

Синергетика

От прошлого
к будущему



НАНОТЕХНОЛОГИЯ



И. П. Суздалев

**ФИЗИКО-
ХИМИЯ**

НАНОКЛАСТЕРОВ,

НАНОСТРУКТУР и

НАНОМАТЕРИАЛОВ



ББК 22.344 22.37 24.5 30.13 32.85



Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-0346000)

Редакционная коллегия серии «Синергетика: от прошлого к будущему»:
*Г. Г. Малинецкий (председатель), Р. Г. Баранцев, А. В. Гусев, А. С. Дмитриев,
В. П. Дымников, С. А. Каценко, И. В. Кузнецов, А. Ю. Лоскутов,
И. Г. Поспелов, Ю. Д. Третьяков, Д. И. Трубецков, Д. С. Чернавский*

Суздаев Игорь Петрович

Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)

ISBN 5-484-00243-5

Книга освещает круг вопросов, которые могут составить область науки о нанообъектах, процессах и явлениях, проходящих на уровне размеров 1–100 нм. В этой области наблюдаются эффекты, чувствительные как к отдельным атомно-молекулярным уровням энергии, так и к коллективным свойствам тел. Развитие науки о нанокластерах и наносистемах и методов их исследования привело к созданию нанотехнологии, наноматериалов и наноустройств, отличающихся уникальными свойствами и перспективами применения. Книга представляет собой попытку соединения теоретических и экспериментальных данных о нанокластерах и наносистемах с некоторыми вопросами более общего, вводного характера: методами исследования нанокластеров и поверхности твердого тела и микроскопическими и термодинамическими подходами к изучению нанокластеров и поверхности. Такая структура книги нашла свое отражение благодаря работам автора в Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН и чтению курса лекций по физико-химии нанокластеров и наноструктур в Московском государственном университете им. М. И. Ломоносова, на факультете наук о материалах.

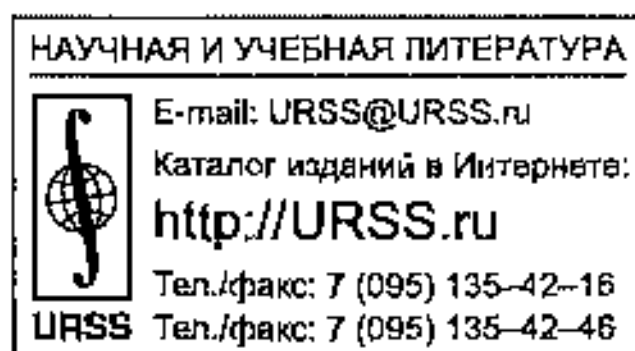
Книга может быть полезной как для студентов и аспирантов, так и для научных работников, ведущих исследования или начинающих работать в области нанотехнологий.

Издательство «КомКнига», 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.
Подписано к печати 1.11.2005 г. Формат 60×90/16. Печ. л. 37. Зак. № 4195.
Отпечатано с готовых диапозитивов в ПФ «Полиграфист».
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.

ISBN 5-484-00243-5

© И. П. Суздаев, 2005

© КомКнига, 2005



3127 ID 27098



Оглавление

Предисловие (К читателю). Ю. Д. Третьяков	8
Предисловие	9
Глава 1. Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур	16
1.1. Молекулярные кластеры	16
1.2. Газовые безлигандные кластеры	17
1.2.1. Источники получения кластеров	18
1.2.2. Масс-спектрометры и детектирование кластеров	23
1.3. Коллоидные кластеры	26
1.4. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры	28
1.5. Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры	30
1.6. Кластерные кристаллы и фуллериты	32
1.7. Компактированные наносистемы и нанокомпозиты	32
1.8. Тонкие наноструктурированные пленки	34
1.9. Углеродные нанотрубки	37
Глава 2. Методы исследования	40
2.1. Дифракция электронов	40
2.1.1. Дифракция медленных электронов	41
2.1.2. Дифракция отраженных быстрых электронов	46
2.2. Полевые методы	47
2.2.1. Полевой электронный микроскоп	47
2.2.2. Полевой ионный микроскоп	50
2.3. Сканирующая зондовая микроскопия	54
2.3.1. Сканирующая туннельная микроскопия	54
2.3.2. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия	57
2.4. Рентгеновская спектроскопия и дифракция	60
2.4.1. Рассеяние на аморфных и частично упорядоченных объектах. Малоугловое рентгеновское рассеяние	65
2.4.2. Рентгеновская спектроскопия поглощения: EXAFS, XANS, NEXAFS	66
2.5. Электронная спектроскопия	69
2.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	69
2.5.2. Ультрафиолетовая электронная спектроскопия	73
2.5.3. Электронная Оже-спектроскопия	78
2.6. Оптическая и колебательная спектроскопия	83

2.6.1. Оптическая спектроскопия	83
2.6.2. Колебательная спектроскопия	87
2.7. Мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия	93
2.7.1. Адсорбционная и эмиссионная МС	95
2.7.2. Рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения	100
2.7.3. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов	102
2.7.4. Временная МС резонансного рассеяния вперед	103
2.7.5. Неупругое ядерное резонансное рассеяние	106
2.8. Методы радиоспектроскопии	108
2.8.1. Ядерный магнитный резонанс	109
2.8.2. Электронный парамагнитный резонанс	111
Глава 3. Поверхность твердых тел. Микроскопические аспекты	115
3.1. Атомные и молекулярные орбитали	115
3.2. Поверхность монокристаллов, нанокластеров и пористых сорбентов	119
3.3. Примесные атомы на поверхности	122
3.4. Поверхность металлов и оксидов металлов (электронные свойства)	127
3.5. Поверхность металлов и оксидов металла (магнитные свойства)	130
3.6. Поверхностные центры кислотного и основного типа	134
3.7. Адсорбция	135
3.8. Примеры адсорбции	138
3.9. Катализ. Примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела и нанокластеров	145
Глава 4. Термодинамические аспекты поверхности	154
4.1. Химический потенциал	154
4.2. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца	155
4.3. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела	158
4.4. Термодинамика криволинейной поверхности	162
4.5. Структура поверхности и межфазных границ	167
4.6. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества	170
4.7. Нуклеация и рост кластеров гидроксида железа в нанопорах (экспериментальное приложение термодинамических параметров)	174
4.8. Нуклеация и рост кластеров на основе твердотельных реакций	178
4.9. Твердотельная нуклеация и рост кластеров. Пример термического разложения оксалата железа	180
Глава 5. Кластерные модели	186
5.1. Микроскопическая модель внутрикластерной атомной динамики	186
5.2. Термодинамическая модель кластера	189

5.3. Квантово-статистическая модель	192
5.4. Компьютерные модели кластеров	197
5.5. Фрактальные модели кластеров	204
5.6. Оболочечные модели кластера	208
5.7. Структурная модель кластеров	217
Глава 6. Молекулярные лигандные кластеры	220
6.1. Молекулярные кластеры металлов	220
6.2. Свойства металлических молекулярных кластеров	226
6.3. Кластеры на основе оксидов металлов	230
6.4. Свойства оксометаллических молекулярных кластеров	236
Глава 7. Безлигандные металлические кластеры	241
7.1. Кластеры щелочных металлов и серебра	242
7.1.1. Ионизация s^1 кластеров	242
7.1.2. Сродство к электрону	245
7.1.3. Стабильность s^1 кластеров	248
7.1.4. Оптические свойства s^1 кластеров	254
7.2. Кластеры алюминия	259
7.2.1. Энергия ионизации кластеров алюминия	259
7.2.2. Поляризуемость кластеров алюминия	262
7.2.3. Диссоциация кластеров алюминия	263
7.2.4. Реакционная способность кластеров алюминия	265
7.3. Кластеры ртути	266
7.4. Кластеры переходных металлов	270
7.4.1. Энергия ионизации	270
7.4.2. Сродство к электрону	271
7.4.3. Магнитные свойства кластеров	274
7.4.4. Стабильность и диссоциация кластеров	277
Глава 8. Углеродные кластеры	282
8.1. Малые углеродные кластеры	282
8.2. Фуллерены	286
8.2.1. Формирование фуллеренов	287
8.2.2. Фрагментация фуллеренов	289
8.2.3. Энергии ионизации и энергии сродства к электрону	290
8.2.4. Эндоэдральные фуллерены	292
8.2.5. Экзоэдральные фуллерены	294
8.2.6. Фуллерены замещения	299
Глава 9. Кластеры инертных газов и малых молекул	305
9.1. Кластеры инертных газов	305
9.1.1. Нейтральные кластеры инертных газов	307
9.1.2. Положительно заряженные кластеры инертных газов	312
9.2. Кластеры малых молекул	313
9.2.1. Структура кластеров	314
9.2.2. Электронно-колебательная структура и спектроскопия	316

9.2.3. Фотодиссоциация кластеров	320
9.2.4. Кластеры воды	322
Глава 10. Кластерные реакции	325
10.1. Модель РРК	326
10.2. Модель РРКМ и переходное состояние	326
10.3. Модель фазового пространства	329
10.4. Определение энергий диссоциации с помощью моделей кластерных реакций	332
10.5. Реакции рекомбинации	333
10.6. Реакции обмена	334
10.7. Реакции присоединения	335
10.7.1. Реакции присоединения водорода	336
10.7.2. Реакции кластеров молибдена с молекулярным азотом	341
Глава 11. Коллоидные кластеры и наноструктуры	346
11.1. Формирование коллоидных наносистем	346
11.1.1. Золи и их формирование	346
11.1.2. Мицеллы	348
11.1.3. Микроэмульсии	350
11.1.4. Формирование кластеров в микроэмульсиях	350
11.1.5. Организация и самоорганизация коллоидных структур	352
11.2. Оптические и электронные свойства коллоидных кластеров	356
11.2.1. Оптические свойства кластеров металлов и плазмонные колебания	357
11.2.2. Оптические свойства полупроводниковых кластеров	361
11.2.3. Электронная релаксация в коллоидных кластерах	363
11.2.4. Одноэлектронный перенос в кластерах	365
Глава 12. Фуллериты и углеродные нанотрубки	367
12.1. Фуллериты	367
12.2. Углеродные нанотрубки	371
12.2.1. Структура нанотрубок	373
12.2.2. Электронные свойства нанотрубок	382
12.2.3. Наноразстройства на основе УНТ	389
Глава 13. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры. Тонкие пленки. Механические и тепловые свойства	396
13.1. Формирование твердотельных нанокластеров	396
13.1.1. Твердотельные химические реакции	397
13.1.2. Механохимические превращения	406
13.1.3. Ударно-волновой синтез	410
13.1.4. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом	411
13.1.5. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур	412
13.1.6. Компактирование (консолидация) нанокластеров	414
13.2. Структурные особенности твердотельных наноструктур	415

13.2.1. Дефекты и напряжения в наноструктурах	415
13.2.2. Структурные фазовые переходы в наноструктурах	421
13.3. Механические свойства нанокластеров и наноструктур	423
13.4. Тепловые свойства	428
13.4.1. Плавление нанокластеров	428
13.4.2. Теплоемкость нанокластеров	431
13.4.3. Термическое расширение	434
13.5. Тонкие пленки	435
Глава 14. Матричные и супрамолекулярные нанокластеры и наноструктуры	445
14.1. Нанокластеры металлов и оксидов металлов в матрице органических веществ	445
14.2. Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры	454
14.3. Белки, полинуклеатиды и биологические объекты	462
14.4. Внутримолекулярная динамика биополимеров	468
Глава 15. Оптические и электронные свойства наносистем и наноматериалов. Оптические наноустройства	485
15.1. Оптические свойства наносистем	485
15.1.1. Наносистемы на основе металлических нанокластеров	486
15.1.2. Наносистемы на основе полупроводниковых кластеров	490
15.1.3. Фононные нанокристаллы и пористый кремний	494
15.1.4. Полупроводниковые наноструктуры и наноустройства	496
15.2. Электропроводимость наноструктур	506
15.2.1. Электропроводимость трехмерных, двумерных и одномерных наноструктур	507
15.2.2. Электропроводящие устройства	513
15.2.3. Интеграции наноструктур в электронные устройства	518
Глава 16. Магнитные свойства наноструктур	522
16.1. Суперпарамагнетизм	523
16.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование	534
16.2.1. Намагниченность нанокластеров и наноструктур	535
16.2.2. Квантовое магнитное туннелирование	542
16.3. Гигантское магнетосопротивление	545
16.4. Магнитные фазовые переходы	550
16.4.1. Наносистемы с изолированными кластерами	552
16.4.2. Наноструктуры	566
Заключение	585

Предисловие (К читателю)

Эта книга охватывает новую междисциплинарную область науки и техники, возникшую в последнее десятилетие как часть химии, физики и, вероятно, биологии. Хотя понятие наноразмера было введено очень давно, например, в связи с изучением коллоидных систем, с гомогенным и гетерогенным катализом, только значительный прогресс в методах исследования и методах синтеза, появление новых квантово-механических, вычислительных, термодинамических и других методов исследования и расчета выявили необходимость рассмотрения этой области как самостоятельной дисциплины. Первоначальная идея настоящей книги состояла в обобщении данных, связанных с проблемой синтеза и исследования свойств вещества в наноразмерном состоянии с целью создания курса лекций в МГУ на факультете наук о материалах. Это неизбежно вовлекло в рассмотрение большой круг смежных направлений физики, химии и биологии. Объем книги увеличился и приобрел самостоятельное значение, а с ним и каждая глава книги. Читатель может читать главы книги в предложенной последовательности или в разбивку, интерес к выбранной теме главы не пропадет, читатель овладеет предметом и получит удовольствие. Разумеется, книга содержит ряд авторских, субъективных концепций и выводов, например методику классификации нанообъектов, и представляет современный этап развития науки о наноструктурах. Однако это только подогревает интерес к чтению книги и обсуждению всего великолепия наномира.

Книга представляет собой первый и, по-видимому, удачный опыт объединения знаний, изложенных в плане физико-химии наноразмерных систем, в который автор смог внести свои новые знания, свой персональный подход и интерес.

Остается пожелать читателю прочесть, подружиться с этой книгой и периодически возвращаться к ней за советом и помощью.

Академик Ю. Д. Третьяков

Предисловие

Начало есть более чем половина всего.

Аристотель

Для человека, который не знает к какой гавани он направляется, ни один ветер не будет попутным.

Сенека

Нанометровый диапазон измерений размеров $1 \div 100$ нм открывает новые свойства и подходы к изучению вещества. В этом диапазоне меняются многие физические и химические свойства и нигде так близко не сходятся физика, химия и биология. В настоящее время здесь накоплен такой значительный теоретический, опытный и методический материал, что возникла необходимость рассмотрения науки о нанокластерах как о некоторой междисциплинарной области, имеющей многочисленные разветвления и применения.

Необходимо отметить, что нанометровые объекты хорошо известны с прошлого и позапрошлого века, как, например, коллоиды или гетерогенные катализаторы, включающие наночастицы на поверхности носителей. Однако в последнее десятилетие двадцатого века произошло выделение таких понятий, как нанокластер, наноструктура, и связанных с ними явлений в отдельную область физико-химии. Это произошло главным образом в результате значительного прогресса в получении и исследовании нанообъектов, возникновении новых наноматериалов, нанотехнологий и наноустройств. Синтезированы новые гигантские нанокластеры ряда металлов, фуллерены и углеродные нанотрубки, многие наноструктуры на их основе и на основе супрамолекулярных гибридных органических и неорганических полимеров и т. д. Достигнут замечательный прогресс в методах наблюдения и изучения свойств нанокластеров и наноструктур, связанный с развитием туннельной и сканирующей микроскопии, рентгеновских и оптических методов с использованием синхротронного излучения, оптической лазерной спектроскопии, радиочастотной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и т. д.

Таким образом, предмет физико-химии нанокластеров должен включать в себя способы получения нанокластеров и наноструктур, их свойства и применения в виде наноматериалов и технических устройств, имеющих выход в нанотехнологию.

Для рассмотрения синтеза и свойств нанообъектов целесообразны два подхода: микроскопический и термодинамический. При микроскопическом подходе возможен переход от единичных атомов и молекул, обладающих единичными атомными и молекулярными уровнями, к массивным телам, для которых применимы все приближения твердого тела и переход от макроскопических объектов к нанокластерам и наноструктурам за счет дробления или наноструктурирования вещества.

Использование атомно-молекулярных свойств влечет за собой применение методов квантовой химии, позволяющей проводить расчеты атомных и молекулярных орбиталей, характеризовать структуру молекулярных уровней в нанокластерах и тем самым определять их многие тепловые, электронные, оптические, магнитные и другие свойства. Твердотельный подход состоит в рассмотрении перехода зонной структуры массивного тела к группам или отдельным атомно-молекулярным уровням при его измельчении или наноструктурировании.

И при молекулярном, и при твердотельном подходе выделяются две основные характеристические черты нанокластеров, отличающие их как от атомов, так и от массивных твердых тел — это наличие поверхности и квантовые ограничения коллективных процессов, связанных с фононами, электронами, плазмонами, магнонами и т. д. Появление реальной поверхности для кластера не имеет четкой границы, зависит от применяемого метода и соответствует, по-видимому, минимальному размеру кластера около 1 нм. Максимальный размер нанокластера или наночастицы, при котором с помощью современных методов различимо влияние поверхности на их свойства, составляет около 100 нм. Для наблюдения квантовых ограничений минимальный размер не лимитирован, а максимальный — связан с длиной волны носителей и также должен быть менее 100 нм.

Термодинамический подход к синтезу и свойствам нанокластеров позволяет определить закономерности их образования, роста, свойств и их изменений в процессе фазовых переходов.

Физико-химическое изучение синтеза, структуры и свойств нанокластеров, наночастиц и наносистем определяет построение этой книги.

Прежде всего, целесообразно ввести классификацию нанообъектов. В ряде монографий на эту тему существуют различные подходы [1–8]. Читатель волен выбрать любую, поскольку все они имеют ту или иную мотивацию. В этой книге мы придерживаемся классификации, связанной с происхождением и получением нанокластеров и наноструктур. Такой путь наиболее полно характеризует особенности нанообъектов, поскольку именно новые методы и подходы их получения привели к стремительному развитию этой области.

Классификации нанокластеров, наночастиц и наноструктур и способам их получения посвящена первая глава этой книги.

Вторым важным аспектом, необходимым для понимания свойств нанообъектов и работы с ними, являются методы исследования, особенно

новые методы исследования поверхности, компьютерное моделирование свойств, методы исследования квантового ограничения. Физические методы исследования составляют предмет второй главы книги.

Рассмотрению поверхности твердого тела и изменению свойств этой поверхности при образовании нанокластеров и наносистем посвящены третья и четвертая главы.

Третья глава включает микроскопический аспект поверхности. Рассматривается строение поверхности металлов, оксидов, строение и свойства отдельных центров на поверхности, в частности образованных переходными металлами, поверхность ряда сорбентов, включающих нанопоры. Обсуждаются квантово-механические подходы при исследовании поверхности. Исследуется изменение поверхности под действием адсорбции и катализа. Приводятся конкретные примеры строения и превращений поверхности под действием адсорбции и катализа.

Четвертая глава представляет собой изложение термодинамического аспекта поверхности. Здесь рассматривается применение поверхностной энергии, поверхностного натяжения, химического потенциала, влияния межфазных границ и межкластерных взаимодействий.

Рассматривается термодинамика нуклеации отдельных кластеров и термодинамика образования наноструктур.

Пятая глава посвящена рассмотрению моделей построения и устойчивости изолированных нанокластеров. Приводится простая термодинамическая модель, при которой плавление кластера определяется соотношением поверхностной энергии и химпотенциала. Рассматриваются термодинамические модели, когда плавление кластера определяется конкуренцией внутренней энергии кластера и энтропийного фактора, задаваемого изменением расположения уровней кластера в твердом и жидком состоянии и изменением их статистического заселения. С помощью компьютерных методов молекулярной динамики и Монте-Карло исследуются нанокластеры различного размера и состава при изменении их состояния, например плавлении. Таким способом делается, например, заключение о том, что точка плавления нанокластера не совпадает с точкой замерзания. Рассматривается оболочечная модель кластера, когда по аналогии с атомом кластер включает положительно заряженное ядро и электронные оболочки, заполняемые свободными электронами атомов щелочных металлов. В результате возникают знаменитые магические числа кластеров, соответствующие числу электронов на заполненной оболочке, характеризующие их наибольшую стабильность. Магические числа кластеров появляются и в модели плотнейшей упаковки для кластеров инертных газов, и для металлических ядер гигантских кластеров, стабилизированных лигандами.

Главы с шестой по десятую включают свойства изолированных нанокластеров.

Шестая глава посвящена характеристикам молекулярных кластеров. Молекулярные кластеры состоят из металлического, оксидного или халькогенидного ядра, стабилизированного лигандами. Рассматривается

структура таких кластеров, включающая десятки, сотни и тысячи атомов металла, например, молибдена или атомов палладия, влияние лигандов. Проводится сравнение тепловых, электронных и магнитных свойств, выявляются размерные эффекты.

Седьмая глава включает характеристики изолированных газовых безлигандных кластеров и посвящена описанию структуры и свойств кластеров щелочных металлов, алюминия, ртути и кластеров переходных металлов. Для кластеров щелочных металлов, серебра и алюминия основное внимание уделяется изменению энергии ионизации, сродства к электрону, фрагментации и связи с магическими числами кластеров. Для кластеров ртути прослеживается существование критического размера с уменьшением кластера и его переход из проводящего в диэлектрическое состояние. Включены данные по структуре, электронным и магнитным свойствам кластеров переходных металлов. В отличие от щелочных металлов, для которых сопоставление и систематизация свойств весьма эффективна на основе оболочечной модели и магических чисел атомов в кластере, здесь рассматривается весь спектр размеров кластеров, соответствующий часто непредсказуемым и необъяснимым результатам.

Восьмая глава полностью отдана под описание структуры и свойств углеродных кластеров. Количество экспериментальных данных в этой области стремительно увеличивается и, по-видимому, уже может стать предметом отдельной монографии. В эту главу включено два пункта: малые углеродные кластеры с молекулярными весами до 24 и фуллерены с их производными. Приводятся данные по стабильности и магическим числам, фрагментации, реакционной способности и сродства к электрону. Рассматриваются эндоэдральные, экзоэдральные фуллерены и фуллерены замещения.

Девятая глава имеет дело с изолированными нанокластерами инертных газов, а также с нанокластерами, образованными за счет слабых вандерваальсовых взаимодействий. Кластеры инертных газов обладают совершенно уникальными оптическими свойствами, связанными с изменением межатомных расстояний и электронно-колебательных уровней при возбуждении кластера. Изучались эффекты, связанными с фотопоглощением, флюоресценцией, порогами фотоионизации и фотофрагментации, а также с образованием и релаксацией экситонов. Среди кластеров, образованных слабыми вандерваальсовыми и водородными связями, рассматриваются кластеры воды, метанола, CO_2 , SF_6 , C_6H_6 и др. Изучалась электронная и колебательная спектроскопия кластеров малых молекул.

Десятая глава включает химические кластерные реакции. Рассматриваются варианты статистических теорий, теория промежуточного комплекса и их применения для расчета энергии диссоциации кластеров. Приводятся примеры реакций рекомбинации кластеров, реакций обмена, реакций замещения. Уделяется внимание температурному фактору реакций и его связи с энергией активации.

Главы с одиннадцатой по шестнадцатую посвящены строению и свойствам наносистем и наноструктур, наноматериалов и наноустройств,

образованных как из отдельных кластеров со слабым межкластерным взаимодействием, так и, главным образом, образованных сильными межкластерными взаимодействиями.

Одиннадцатая глава включает данные о коллоидных кластерах и наноструктурах, образованных на их основе. Коллоиды образуются в растворах в результате химических реакций и могут длительное время существовать без коагуляции за счет слабых межкластерных взаимодействий и взаимодействий кластера со средой. Коллоиды металлов известны давно, например, красный золь золота наблюдал в 1857 г. М. Фарадей. Коллоидные частицы могут представлять собой также нанообразования, как мицеллы и обратные мицеллы, которые в свою очередь служат для формирования твердых коллоидных наноструктур. Известны многочисленные золь-гель превращения, которые также приводят к наноструктурам. Приводятся оптические свойства для металлических коллоидов, трактуемые на основе плазмонных колебаний и изменений диэлектрической постоянной. Для полупроводниковых коллоидов рассматриваются сдвиги частот и изменения ширины оптических линий в виде размерных эффектов. Среди электронных свойств коллоидов внимание обращено на эффекты одноэлектронного переноса в коллоидных нанокластерах.

Двенадцатая глава посвящена структуре и свойствам новых нанобъектов — фуллеритам и углеродным нанотрубкам. Фуллерены используются как строительный материал для создания различного рода наноструктур, например фуллеритов — полимерных фуллеренов. Фуллериты обладают рядом перспективных электропроводящих и магнитных свойств. Углеродные нанотрубки представляют собой нанобъект типа нанопроволоки, который, собственно, «нано» только в двух измерениях, а в третьем — представляет собой «микро» объект. Размер и вид однослойных и многослойных нанотрубок может варьироваться, например, за счет состава катализатора и связан с типом проводимости нанотрубок — металлической или полупроводниковой.

Тринадцатая глава включает данные по твердотельным нанокластерам и наноструктурам и тонким наноструктурированным пленкам. Они ведут свое происхождение либо от процессов нуклеации, роста и спекания нанокластеров под действием твердотельных химических реакций, либо от процессов наноструктурирования и измельчения массивных твердых тел. Здесь важное значение приобретают дефекты. Рассмотрена атомная динамика и подвижность в нанокластерах. Исследуются размерные эффекты, межкластерные взаимодействия и плотность дефектов как основные факторы, определяющие механические и тепловые свойства наноструктур и наноматериалов. Что касается наноразмерных пленок, то здесь внимание обращено на пленки, получаемые программируемыми методами временного и молекулярного наслаивания, методами темплатного и эпитаксиального синтеза, методами CVD наслаивания, ионного и лазерного напыления и технологией пленок Ленгмюра—Блоджетт.

Четырнадцатая глава посвящена матричным нанокластерам и супрамолекулярным наноструктурам. Возможности варьирования размеров

нанопоры и характера взаимодействия кластера с матрицей приводят к возможностям широкого изменения свойств матричных наносистем. Огромные возможности открываются при синтезе и изменении свойств гибридных супрамолекулярных структур и блоксополимеров. Рассматривается внутримолекулярная подвижность белков и полинуклеотидов как важная характеристика их структуры и функциональной активности.

Пятнадцатая глава включает электронные и оптические свойства наноструктур. Здесь рассматриваются наносистемы, которые имеют значение как наноматериалы. Приводятся схемы наноустройств в виде одноэлектронных диодов, полевых транзисторов, оптических устройств — светоперестраиваемых диодов, лазеров с регулируемой длиной волны за счет размера нанокластера, холодных фотокатодов для телевизионных экранов и мониторов на основе нанотрубок.

Шестнадцатая глава посвящена магнитным свойствам наноструктур. Наноразмерные магниты позволяют создавать исключительную плотность магнитной записи с участием магнитных носителей. В настоящее время кроме размерного эффекта суперпарамагнетизма, большой интерес вызывают эффекты гигантского магнетосопротивления для построения наноматериалов с регулируемыми электромагнитными свойствами, а также эффекты квантового магнитного туннелирования. В результате регулируемого наноструктурирования магнитных сплавов возникают новые возможности создания магнитомягких или магнито жестких материалов с улучшенными механическими свойствами.

Настоящая книга возникла как желание определить и обсудить смежные междисциплинарные проблемы в области физико-химии нанокластеров и наноструктур, так и в качестве результата курса лекций, который автор книги прочел на факультете науки о материалах МГУ. Построение ее таково, что каждая глава может восприниматься как независимый раздел, но в то же время для более глубокого восприятия идей и результатов рекомендуется читать книгу с начала.

Автор благодарен Ю. Д. Третьякову за идею и поддержку написания книги, Л. А. Грибову и Н. Ф. Степанову за помощь в рассмотрении квантово-механических подходов к строению поверхности, Ю. В. Максимову и В. В. Буравцеву за обсуждение многих вопросов и разделов книги и помощь в оформлении, В. В. Имщеннику, С. В. Новичихину и В. В. Матвееву за постоянное сотрудничество в области физико-химии нанокластеров и наноструктур.

Литература к Предисловию

1. Clusters of atoms and molecules / Ed. H. Haberland. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
2. Evolution of size effects in chemical dynamics. Part 2 / Ed. I. Prigogin. New York: Wiley, 1988.
3. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд А. С.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

4. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.
5. *Губин С. П.* Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
6. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
7. *Суздалев И. П., Суздалев П. И.* Нанокластеры и ненокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. 203.
8. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003.

Глава 1

Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур

Есть шестьдесят девять способов сочинять песни племен, и каждый из них правильный.

Р. Киплинг

В основу классификации нанокластеров и наноструктур целесообразно положить способы их получения. Это определяет также разграничение на изолированные нанокластеры и нанокластеры, объединенные в наноструктуру со слабыми или сильными межкластерными взаимодействиями или взаимодействием кластера с матрицей.

В группу изолированных и слабо взаимодействующих нанокластеров включены: молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры), коллоидные кластеры.

В группу нанокластеров и наноструктур включаются твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и нанокомпозиты, нанопленки и нанотрубки.

1.1. Молекулярные кластеры

Молекулярные кластеры металлов — это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металлов. Кластером считается ядро, включающее более двух атомов. Металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации.

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате проведения химических реакций в растворе. Наибольшее распространение среди методов синтеза больших кластеров получили методы конденсации многоатомных кластеров и восстановление комплексов металлов. В качестве стабилизирующих лигандов используются органические фосфины, особенно

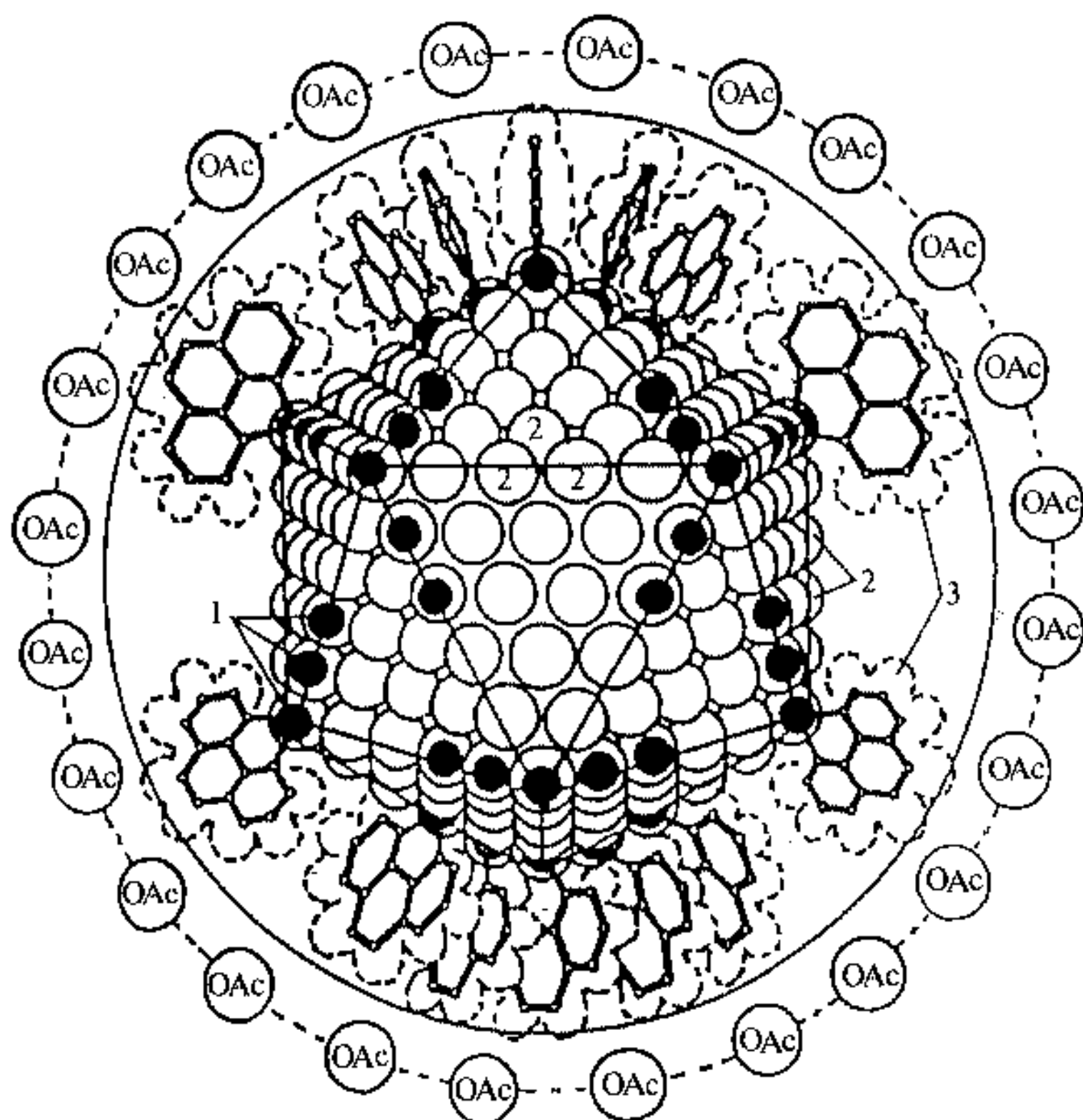


Рис. 1.1. Структура гигантского кластера палладия: 1 — атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, связанные с бидентатно координированными лигандами phep; 2 — атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами phep; 3 — лиганды phep

PPh_3 , или фенантролины. Таким путем были синтезированы «гигантские кластеры» палладия, обладающие икосаэдрическим ядром, например $Pd_{561}phep_{60}(OAc)_{180}$ (рис. 1.1) [1], и кластерные анионы молибдена, например, $\{Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^V O_{462} H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}$ [2]. Описание синтеза, структуры и свойств молекулярных кластеров содержит также известная монография [3].

1.2. Газовые безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры получают в основном тремя основными способами: с помощью сверхзвукового сопла, с помощью газовой агрегации и с помощью испарения с поверхности твердого тела или жидкости. Однако от момента получения кластера до момента его фиксации, когда, так сказать, его можно подержать в руках, путь гораздо более длинный, чем

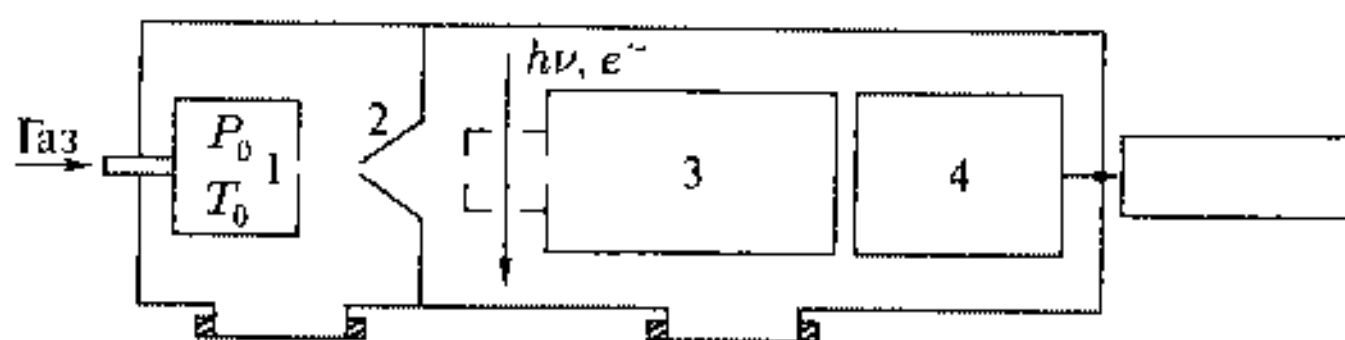


Рис. 1.2. Схема получения кластеров. Кластеры конденсируются за счет сверхзвукового расширения газа из камеры (1), при давлении P_0 и температуре T_0 , проходят диафрагму (2), ионизируются электронами или фотонами, разделяются по массам на масс-спектрометре (3) и регистрируются детектором (4)

для молекулярных кластеров, синтезированных из раствора. Применяемые при этом методы требуют специальной аппаратуры, на рассмотрении которой следует остановиться. Простейшая схема показана на рис. 1.2 [4]. Кластеры генерируются с помощью сверхзвукового сопла, проходят через диафрагму, ионизируются с помощью электронных или фоновых столкновений, разделяются по массам (по отношению m/e на масс-спектрометре) и регистрируются детектором. Такая схема уже дает основные элементы получения кластеров: это источники кластеров, масс-спектрометры и детекторы.

1.2.1. Источники получения кластеров

Простейшим источником кластеров может служить ячейка Кнудсена, в которой твердое тело или жидкость нагреваются до давления пара, соответствующего большей длине пробега, чем размер отверстия истечения атомов, молекул или кластеров исследуемого вещества. Размер отверстия должен быть также мал, чтобы не нарушать термодинамического равновесия между газом и конденсированной фазой в ячейке. Продукты истечения из ячейки могут включать мономеры, димеры, тримеры и т. д., причем их интенсивность экспоненциально падает с увеличением размера кластера.

Однако интенсивность ячейки Кнудсена неудовлетворительна, поэтому используются другие источники, например сверхзвуковое сопло. Схема сверхзвукового сопла изображена на рис. 1.3 [4]. Газ расширяется из зоны высокого давления через малое отверстие с диаметром $D = 0,1 \div 1,0$ мм в вакуум. Стрелками показано направление движения молекул газа в резервуаре и за его пределами. При обычно применяемом давлении $P = 10^6$ Па (10 бар) средний пробег молекул внутри камеры на много порядков величины меньше D , что вызывает множество столкновений при движении и расширении газа в камере и приводит к состоянию, близкому к равновесию. При истечении газа из сопла температура его резко понижается на расстоянии уже нескольких сантиметров, что ведет к образованию кластеров из отдельных атомов и молекул. В качестве характеристики истечения идеальных газов из сопла и в какой то степени для кластеров кроме давления и температуры используются также числа Маха $M = u/c$, представляющие собой отношение скорости потока u к локальной скорости звука $c = (\gamma kT/m)^{1/2}$, $\gamma = c_p/c_v$.

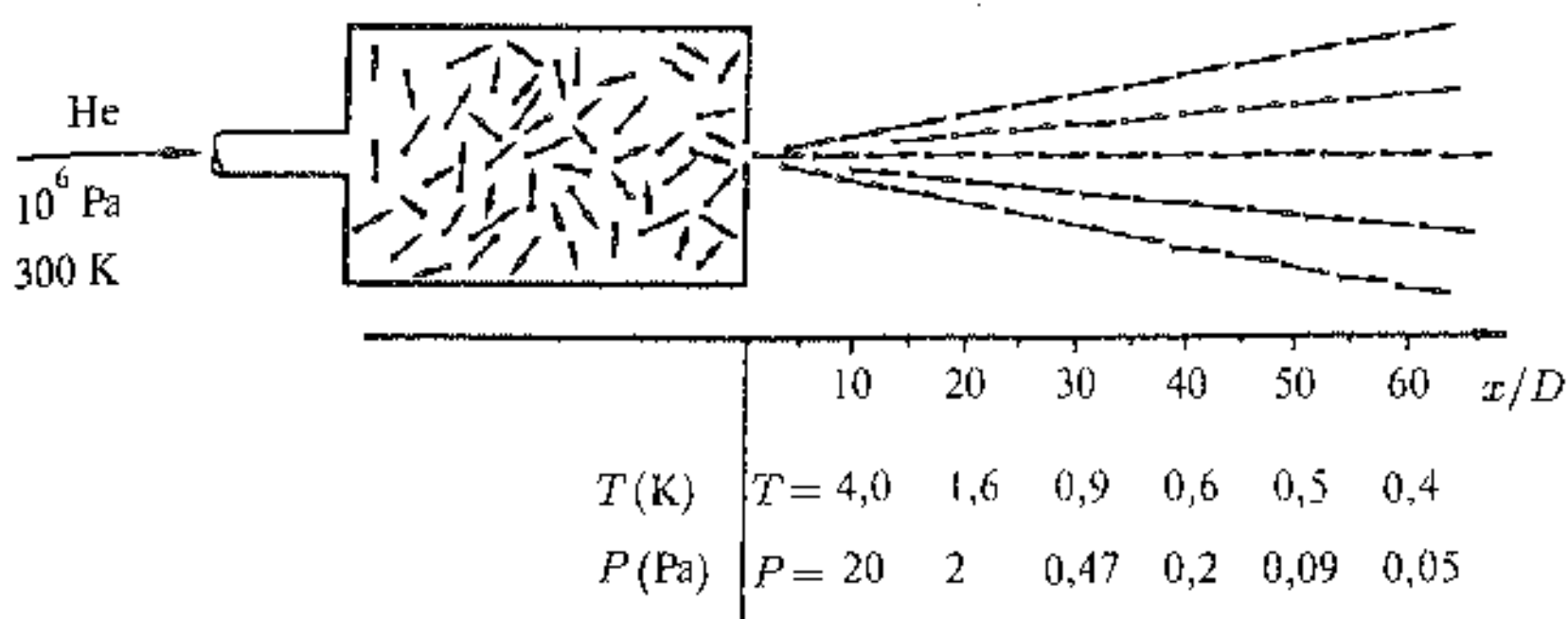
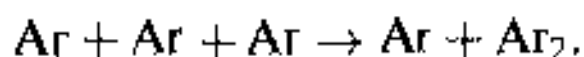


Рис. 1.3. Схема истечения газа из сверхзвукового сопла с выходным диаметром D в вакуум, x — расстояние пролета кластеров. Направления движения молекул газа и кластеров показаны стрелками

Величины M изменяются от 0 до 10^2 и определяют распределение скоростей кластеров. В случае ячейки Кнудсена $M = 0$ и распределение максимально широкое, при $M \rightarrow \infty$ это распределение вырождается в линию.

Образование кластеров в сверхзвуковом пучке газовых молекул — сложный процесс и может быть рассмотрено на основе моделей тройных столкновений или термодинамической модели нуклеации из газовой фазы.

Если локальная температура пучка становится меньше, чем энергия связи димера, то это приводит к его стабилизации в трехчастичном столкновении. Так, например, для Ag можно записать



Образование такого димера инициирует процесс конденсации в газовой фазе, если только димер не содержится в исходном газе. Для кластерных пучков с более крупными кластерами происходит кластер-кластерная агрегация. При моделировании таких процессов, казалось бы, применимы методы молекулярной динамики или Монте-Карло, однако их временной масштаб составляет несколько наносекунд, что значительно короче времени между моментом вылета молекул газа из сопла и временем конденсации или фиксации кластеров на поверхности.

Другой подход к описанию образования кластеров состоит в применении модели нуклеации в процессе фазового перехода из газа в жидкость. На фазовой диаграмме эти две фазы разделены приблизительно линией, определяемой уравнением

$$\ln P_\infty = A - \frac{B}{T}, \quad (1.1)$$

где P_∞ — давление пара над плоской поверхностью жидкости, A и B — константы. При P_∞ конденсация происходит бесконечно долго. Для получения конденсации за время работы сопла необходимо пересыщение

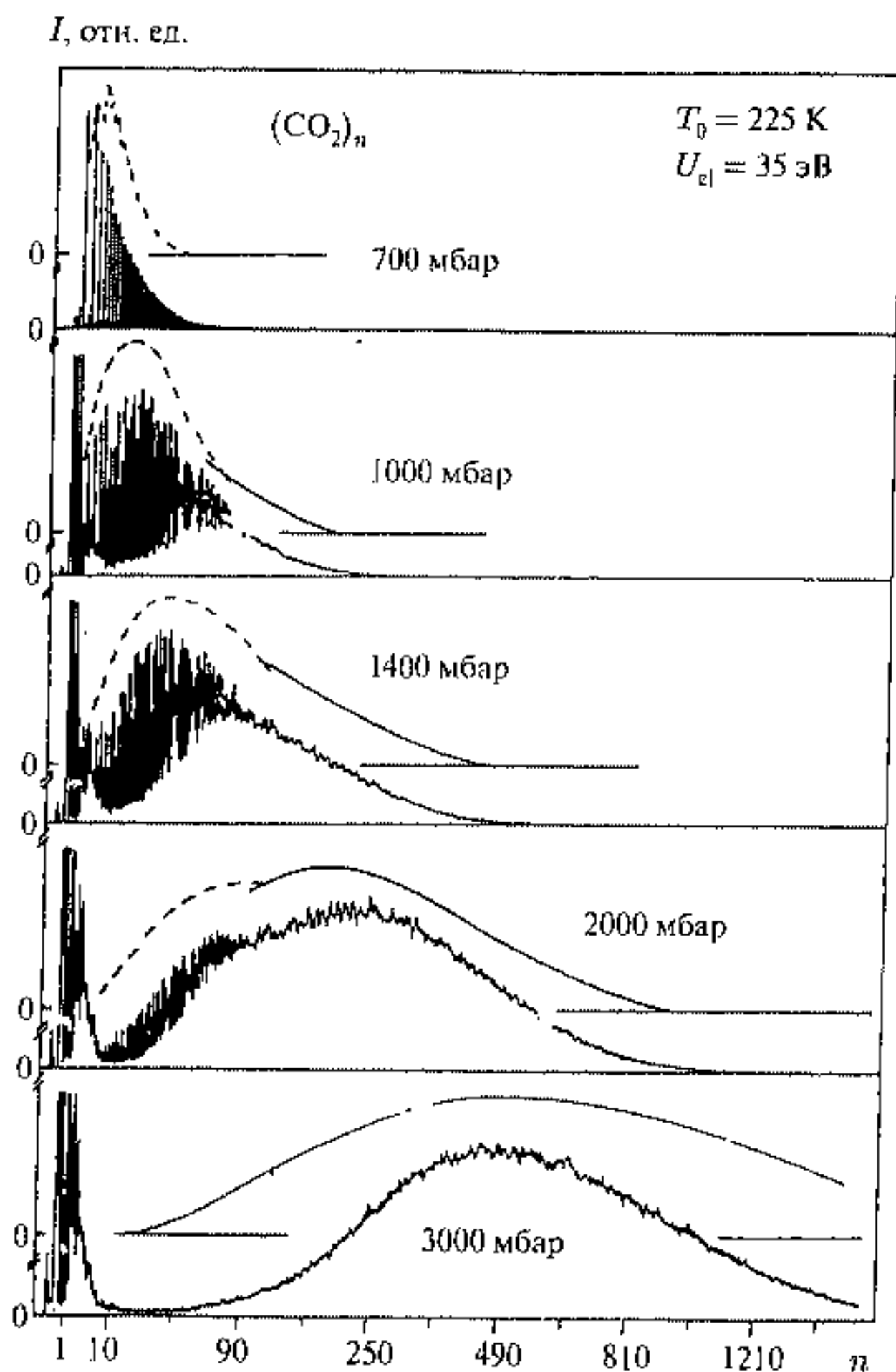


Рис. 1.4. Масс-спектры кластеров CO_2 . При малом давлении в камере — 700 мбар — наблюдается экспоненциальное уменьшение кластеров по размерам, при большем давлении — 3000 мбар — образуются более крупные кластеры с горбообразным распределением. n — число молекул в кластере. Сплошные кривые — расчетные данные [4]

$\Phi_k = P_k/P_\infty$, определяемое давлением $P_k > P_\infty$. Кластер с радиусом r обладает большим давлением пара по сравнению с плоской поверхностью

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT r \rho} \quad (1.2)$$

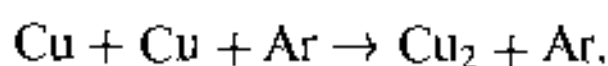
где σ — поверхностное натяжение капли или кластера, ρ — плотность, m — молекулярный или атомный вес. При $P_r = P_k$ и пересыщении Φ_k

получается критический радиус

$$r_k = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln \Phi_k} \quad (1.3)$$

В результате кластеры с размерами менее r_k испаряются, а больше — начинают расти. Подобный процесс характерен для атомной конденсации и обеспечивает экспоненциальное уменьшение числа образованных кластеров с их размерами, при этом кластер-кластерные столкновения и кластерная конденсация редки. Такое уменьшение интенсивности показано на рис. 1.4 для образования кластеров CO_2 при малом давлении газа в камере сопла. Увеличение давления газа в камере приводит к появлению большого числа более крупных кластеров за счет кластер-кластерных столкновений.

Сверхзвуковое сопло достаточно интенсивный источник кластеров, однако их масса не превышает несколько сотен атомов. Для получения более крупных кластеров используются источники, основанные на газовой агрегации типа дымов или туманов. Во всех случаях испаряется твердое тело или жидкость в холодный газ, который охлаждает испаряемые атомы до их конденсации в кластеры. Здесь также работает схема тройных столкновений, например для получения кластеров меди в аргоне:



Образованный димер может статистически разрушиться или дорасти до размера, определяемого критическим радиусом r_k и соответствующего (1.3). Для больших размеров наблюдается пересыщение и образование кластеров идет очень быстро. На рис. 1.5 представлен источник углеродных кластеров, в котором впервые были получены в весомых количествах фуллерены. Кластеры получают с помощью дугового разряда между двумя угольными электродами в атмосфере гелия. На специальном приемнике собирается сажа, которая затем растворяется в органических растворителях с последующим выделением фуллеренов.

Таким путем можно получить довольно крупные кластеры металлов, регулируя тип газа или скорость его потока. Для уменьшения размеров кластера применяется схема с охлаждением потока, представленная на рис. 1.6. Газ носитель пропускается над печью с испаряемым материалом, например металлом, а затем проходит мимо охлаждаемого жидким

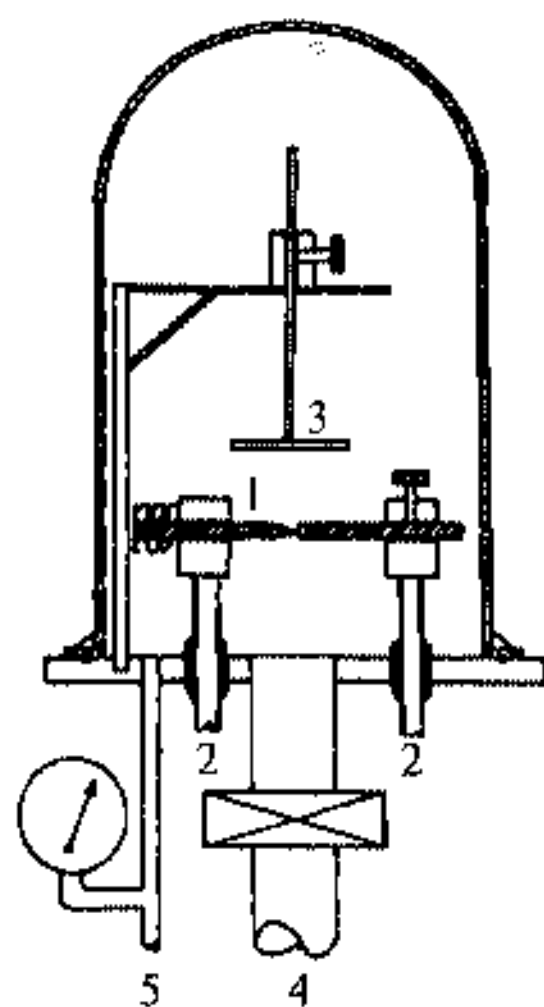


Рис. 1.5. Источник для получения кластеров путем газовой агрегации (C_{60} , C_{70} и более крупные кластеры): 1 — графитовый стержень; 2 — электроды; 3 — приемник; 4 — вакуумный насос; 5 — вход газа носителя

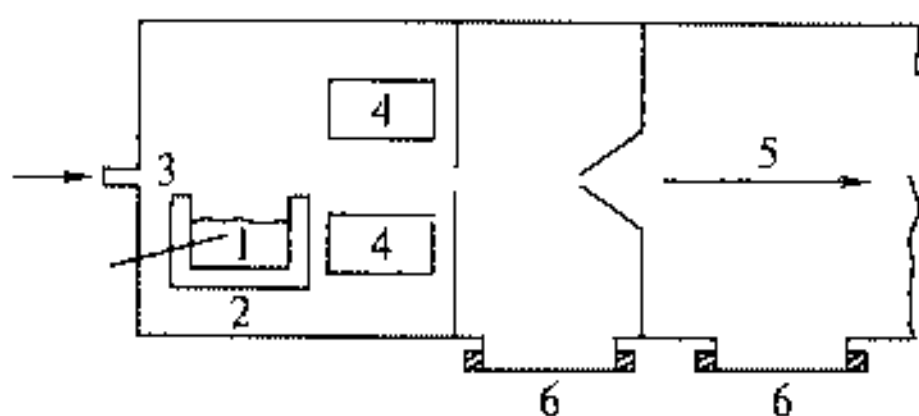


Рис. 1.6. Схема получения кластеров металлов с охлаждением газового потока. Металл (1) из печи (2) испаряется в медленный поток аргона (3), охлаждается жидким азотом (4) и образует кластеры (5), насосы (6) создают нужное разряжение

Пучок высокоэнергетических ионов (например Xe^+ с энергией 30 кэВ) ударяет по поверхности и выбивает атомы, молекулы и кластеры. Более контролируемый способ — применение мощного лазера ($10 \div 20$ мДж за 10 нс, сфокусированного на площади около 1 мм^2). Это дает интенсивный пучок мвлых кластеров для элементов C, Si, Ge. Для других элементов характерен выброс в основном атомных ионов. Лазер высокой интенсивности ($> 100 \text{ МВт/см}^2$) испаряет поверхность на глубину до 500 слоев за время лазерного импульса, создавая плотность ионов до $10^{18}/\text{см}^3$. Такой источник очень горячий ($\sim 10^4 \text{ К}$), и для получения кластеров поток ионов должен далее охлаждаться способами, применяемыми для сверхзвукового сопла или источников с газовой агрегацией, что позволяет регулировать размеры кластеров.

Простейшие схемы кластерных источников с лазерной абляцией изображены на рис. 1.7. Здесь совмещаются импульсный источник с клапаном подачи газа, включающий сверхзвуковое сопло, и материал, подвергаемый лазерной абляции. В результате получают кластеры, состоящие, например, из металла $(\text{Cu})_n$ или соединений исходного газа и металла (CuAg_n) .

Все источники нанокластеров дают пучки с широким распределением кластеров по размерам, поэтому вторым необходимым компонентом получения нанокластеров уже определенного размера с после-

азотом пространства, что позволяет направленно уменьшить размеры кластеров.

Третьим типом кластерных источников можно считать источники с применением методов эрозии поверхности: это облучение тяжелыми ионами или интенсивная лазерная обработка и так называемая лазерная абляция, когда под действием лазера обычной мощности удвляются поверхностные слои твердого тела.

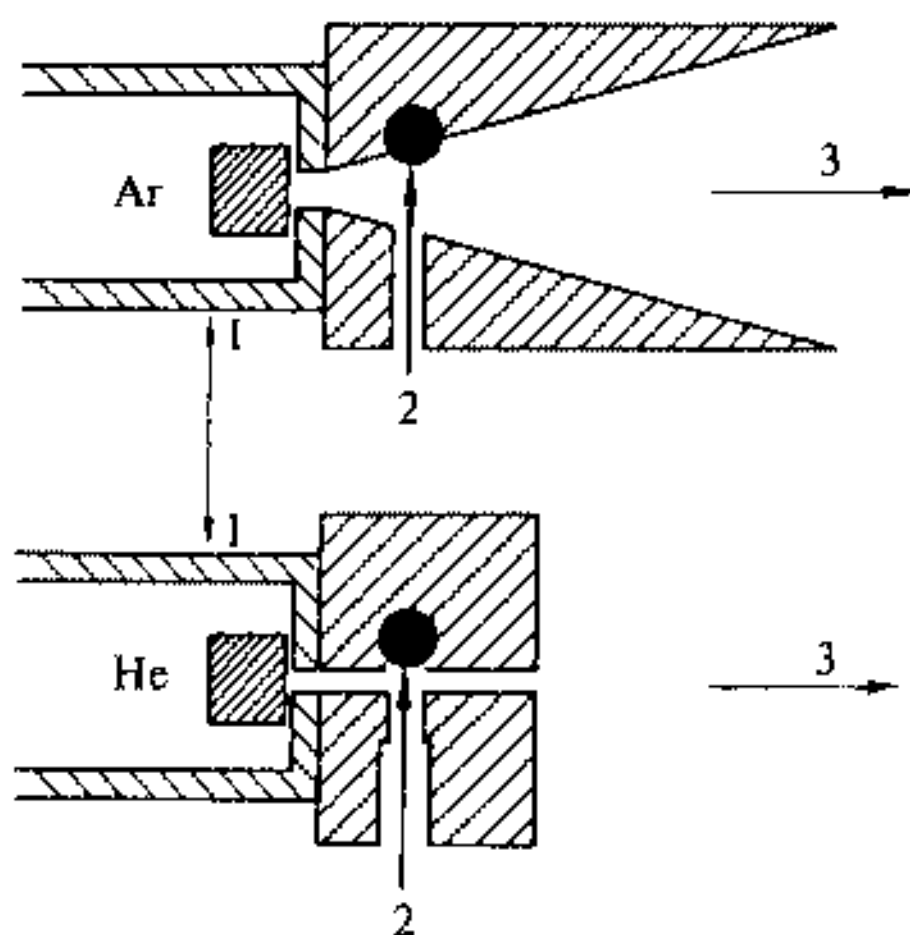


Рис. 1.7. Варианты источников кластеров с лазерной абляцией: 1 — клапан импульсного напуска газа; 2 — лазер; 3 — пучок кластеров

дующим изучением их свойств служит применение масс-спектрометров (масс-анализаторов).

1.2.2. Масс-спектрометры и детектирование кластеров

Для разделения кластеров по массам и последующего детектирования применяются масс-спектрометры, в основном в двух вариантах: статическом и динамическом [4]. Статический вариант используется с применением постоянных магнитных или электрических полей. Сепарация кластеров происходит по отношению массы к заряду. Если рассмотреть движение заряженной частицы в магнитном поле, то ее траектория представляет собой окружность в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля. При этом центробежная сила уравнивается силой Лоренца

$$\frac{Mv^2}{R} = evH, \quad (1.4)$$

где M — масса кластера, v — скорость кластера, R — радиус кластера, H — величина магнитного поля, e — заряд кластера. Радиус движения кластера

$$R = \frac{Mv}{eH} \quad (1.5)$$

постоянен, если Mv постоянно. Следовательно для каждой величины Mv будет своя траектория движения, что и дает разделение по массам. Однако, чтобы избавиться в формулах (1.4), (1.5) от скорости, рассмотрим движение заряженной частицы в электрическом поле спектрометра. Тогда при прохождении разности потенциалов V частица приобретает кинетическую энергию $Mv^2/2$ и

$$\frac{Mv^2}{2} = eV. \quad (1.6)$$

Тогда сочетание (1.5) и (1.6) дает основную формулу масс-спектрометра

$$\frac{M}{e} = \frac{R^2 H^2}{2V}. \quad (1.7)$$

Очевидно, что величина M/e постоянна при неизменных полях H и V и соответствует определенной траектории движения, которая соответствует заданной щели. На рис. 1.8 приведена схема реального прибора для разделения и изучения свойств кластеров [4]. Прибор включает сверхзвуковое сопло в качестве источника кластеров, электронный пучок для ионизации кластеров, систему ускоряющих линз, систему щелей и два сектора — магнитный и электрический (конденсатор).

К динамическим спектрометрам с переменными полями относятся время-пролетные масс-спектрометры и циклотронно-резонансные масс-спектрометры.

Время-пролетные масс-спектрометры имеют большое применение в связи с широким диапазоном разделяемых масс. В качестве источников

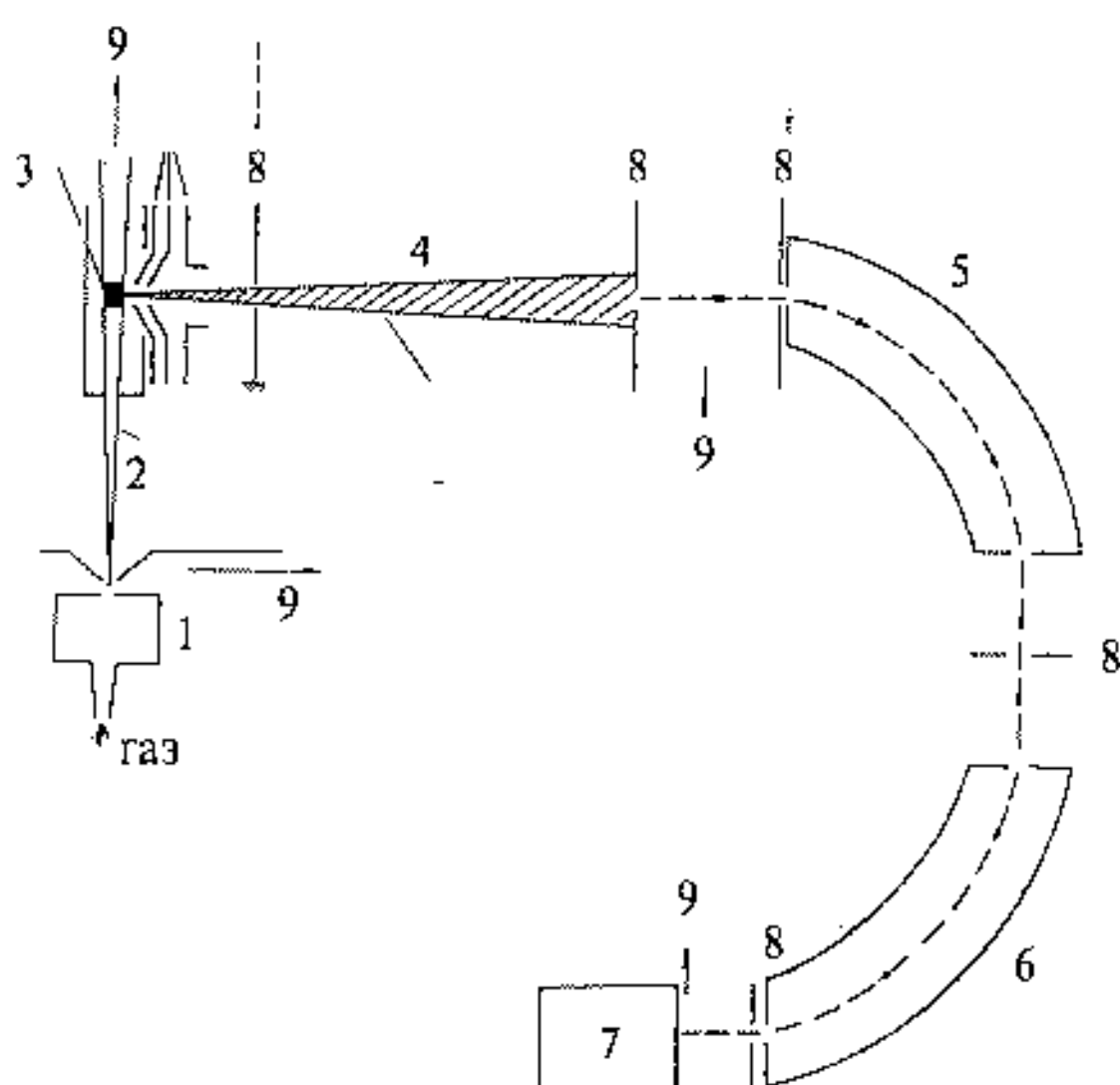


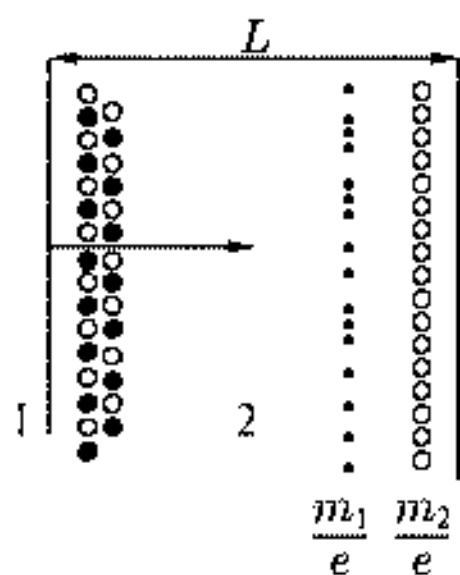
Рис. 1.8. Схема получения газовых кластеров: 1 — сверхзвуковой кластерный источник; 2 — кластерный пучок; 3 — электронный пучок; 4 — кластерный ионный пучок; 5 — сектор магнитного поля; 6 — сектор электрического поля; 7 — детектор; 8 — диафрагмы; 9 — насосы

кластеров служат то же сверхзвуковое сопло или лазерная абляция, однако разделение кластеров основано на различной скорости (а следовательно, и времени), которую приобретает заряженная частица в электрическом потенциале пролетной базы спектрометра. Схема такого спектрометра (рис. 1.9) включает импульсный источник заряженных кластеров, пролетную базу анализатора и коллектор.

Заряженные частицы с зарядом e ускоряются в электрическом поле V до кинетической энергии $mv^2/2$, так что $mv^2/2 = eV$ или, переходя от скоростей к времени пролета кластера по базе L , получаем

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (1.8)$$

Рис. 1.9. Схема время-пролетного масс-спектрометра: 1 — импульсный источник заряженных ионов; 2 — пролетная база анализатора. Черными и светлыми точками отмечены кластеры с различной массой m_1 и m_2



Таким образом, на коллекторе происходит разделение кластеров по соотношению m/e . В циклотронно-резонансном масс-спектрометре заряженная частица движется по кругу в однородном магнитном поле, причем циклотронная частота $\omega = 2\pi/t = eV/m$ не зависит от скорости заряженной частицы. Прикладывая радиочастотный им-

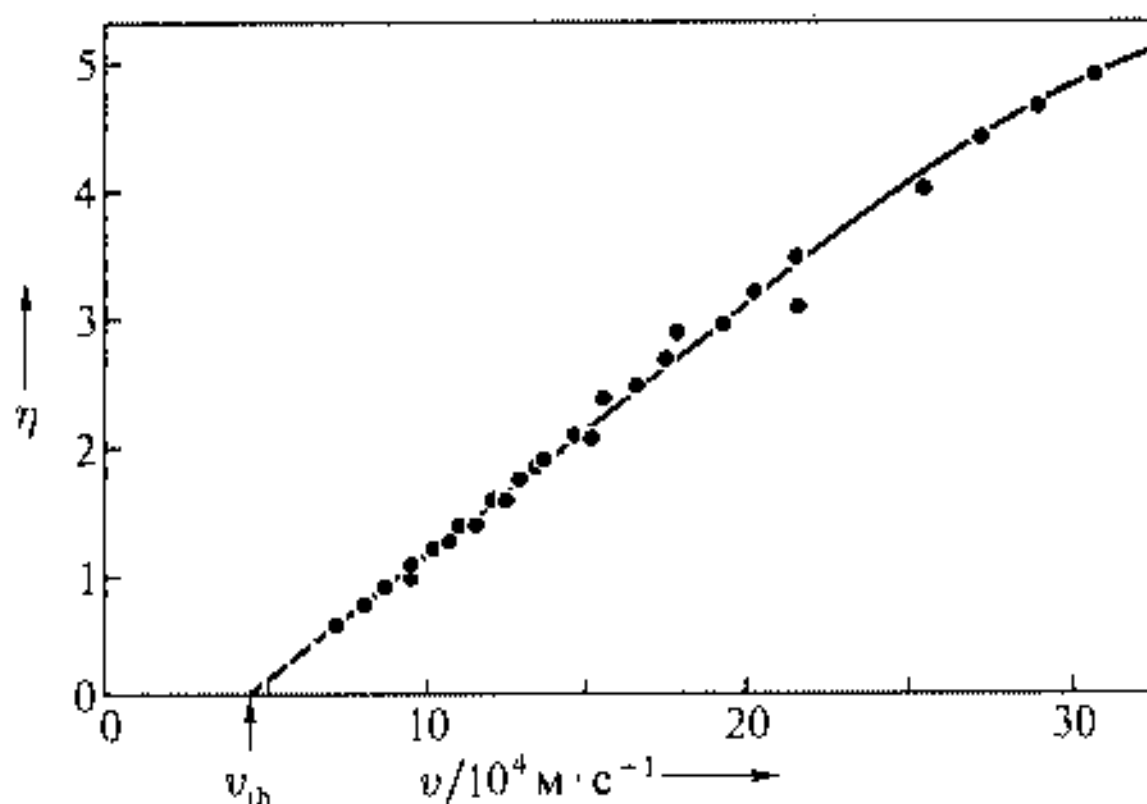


Рис. 1.10. Число электронов эмиссии после соударения кластерных ионов с детектором

пульс, частота которого совпадает с циклотронной, вызывают поглощение частоты, соответствующей данной массе и заряду, и получают масс-спектр.

Следующая важная компонента на пути получения и исследования кластеров — это детектирование кластерных ионов. Отметим, что детектирование медленных нейтральных кластеров малоэффективно. С другой стороны, эффективность регистрации атомного иона близка к единице, если он ускоряется до кинетической энергии несколько килоэлектронвольт. Для кластерных ионов условия регистрации можно определить из рис. 1.10. Кластерные ионы V_n^+ с $n = 1 \div 9$ ускоряются до энергий $15,5 \div 25$ кэВ и ударяют по поверхности из нержавеющей стали. Число вторичных электронов на один падающий кластер зависит от энергии падающих кластеров.

Экспериментальные точки указывают на порог скорости $v_{th} = 5 \times 10^4$ м·с⁻¹. Это соответствует, например, пороговой кинетической энергии $E_{th} = 9$ кэВ для C_{60} , $E_{th} = 50$ кэВ для Ag_{100} , $E_{th} = 525$ кэВ для Na_{2000} .

Представляет интерес отметить еще один метод, связанный с кластерной методикой — это метод вычитательной спектроскопии «depletion spectroscopy» [4]. Эта спектроскопия получила развитие в связи с развитием техники мощных лазеров (рис. 1.11) с интенсивностью $\sim 10^{15}$ см⁻². Масс-спектрометр 1 выделяет конкретную массу кластерных ионов с интенсивностью I_0 . Эти кластеры облучаются интенсивным лазерным пучком, который приводит к фотоиндуцированной фрагментации. После облучения остается интен-

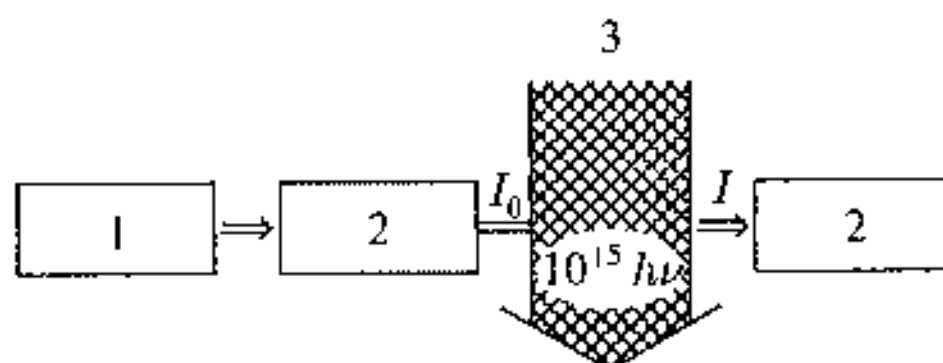


Рис. 1.11. Схема спектроскопии вычитания для кластерных ионов: 1 — источник кластеров; 2 — масс-спектрометры; 3 — пучок фотонов мощного лазера

сивность I , которая регистрируется масс-спектрометром 2.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\{-\sigma\Phi\}, \quad (1.9)$$

где Φ — поток лазерных фотонов, σ — сечение фотофрагментации. Заметим, что фотон в этой схеме играет роль адсорбента.

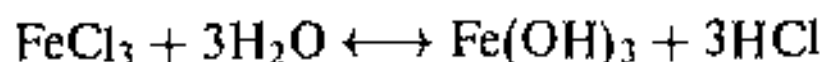
1.3. Коллоидные кластеры

Коллоидные кластеры образуются в растворах в результате химических реакций и могут иметь размеры от 1 до 100 нм. Они могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. По отношению к жидкой фазе коллоидные кластеры могут быть разделены на две группы: лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные).

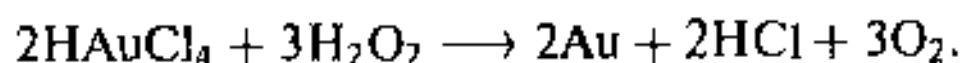
Леофильные кластеры могут сорбировать на своей поверхности молекулы окружающей среды и образовывать с ними прочные сольватные комплексы. Кластеры этого типа окружены оболочкой, которая частично сохраняется и при коагуляции отдельных кластеров, и при переходе их в гелевую наносистему. Наиболее типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, оксиды железа и других металлов.

Леофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд.

В качестве примера реакций получения кластеров приведем реакцию гидролиза неорганических солей металлов:



и реакцию, приводящую к возникновению коллоидного золя золота:



Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют лигандами или действием поверхностно активных веществ (ПАВ). В качестве лигандов обычно применяются тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин.

К коллоидным наносистемам относятся также микроэмульсии и мицеллярные системы. Образование таких систем происходит с помощью ПАВ, имеющих дифильное строение: молекула ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную (гидрофильную группу) той или иной природы. Гидрофобная часть представляет собой углеводородные радикалы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_9$ и другие, содержащие от 8 до 18 углеродных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на катионные и анионные. При растворении ПАВ в воде

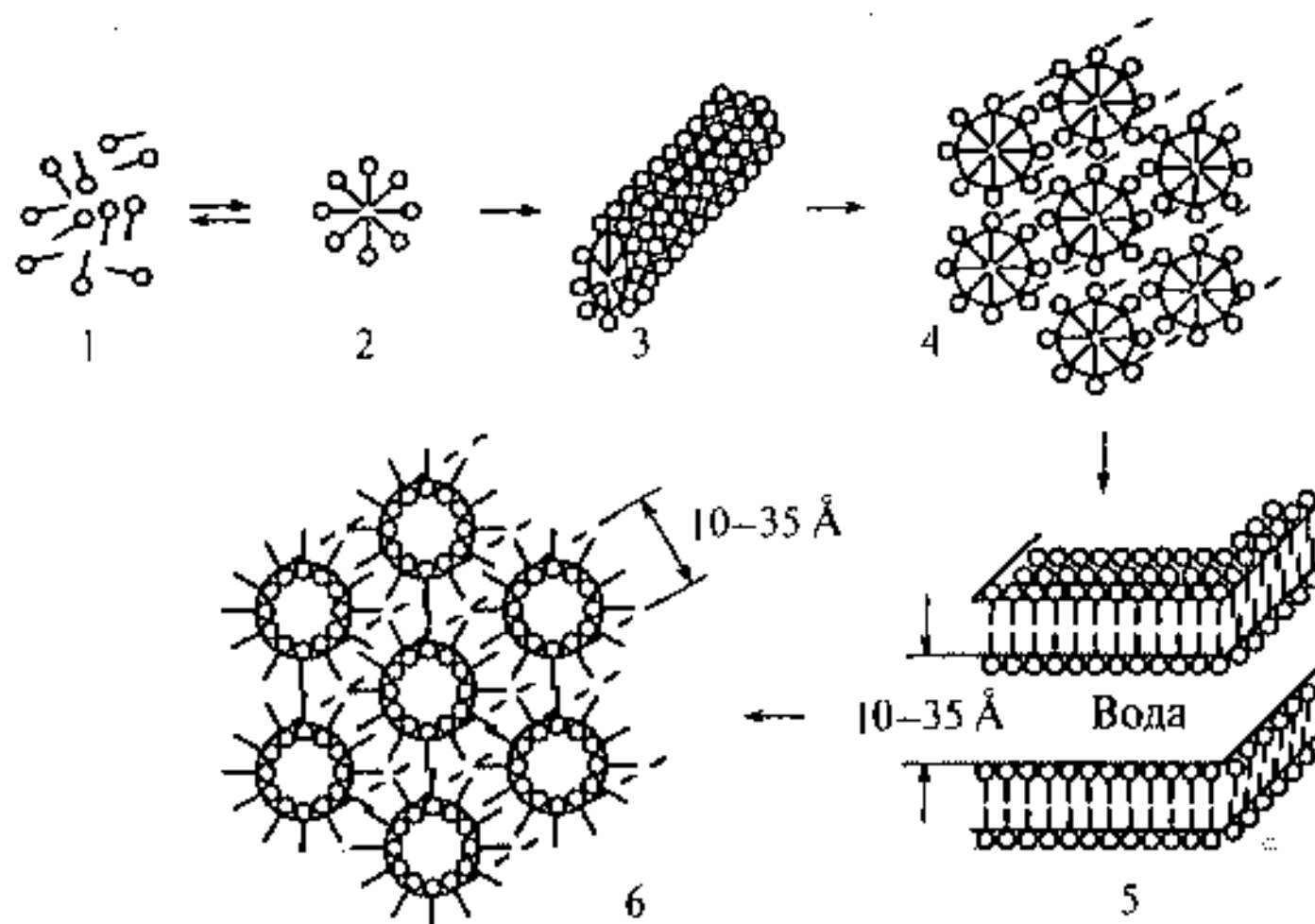


Рис. 1.12. Наноструктуры, возникающие в растворах с участием ПАВ: 1 — мономер; 2 — мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 — ламелярная мицелла; 6 — гексагонально упакованные обратные мицеллы

происходит структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов, что приводит к уменьшению энтропии системы. Минимум энергии соответствует концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При этом молекулы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами (предложение Мак-Бэна, 1913). Образование мицеллы сопровождается высвобождением части структурированной воды, что приводит к увеличению энтропии системы. Величина ККМ зависит от длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или другой органики, pH раствора, соотношения между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.

При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы представляют собой сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро. При концентрациях, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 1.12) [5] с различными размерами от единиц до десятков нанометров.

Мицеллы могут образовывать микроэмульсии (наноэмульсии) — изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. В зависимости от того, какая фаза в микроэмульсии является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми — масло в воде — или обратными — вода в масле. В микроэмульсионной системе мицеллы постоянно сталкиваются, могут коалесцировать

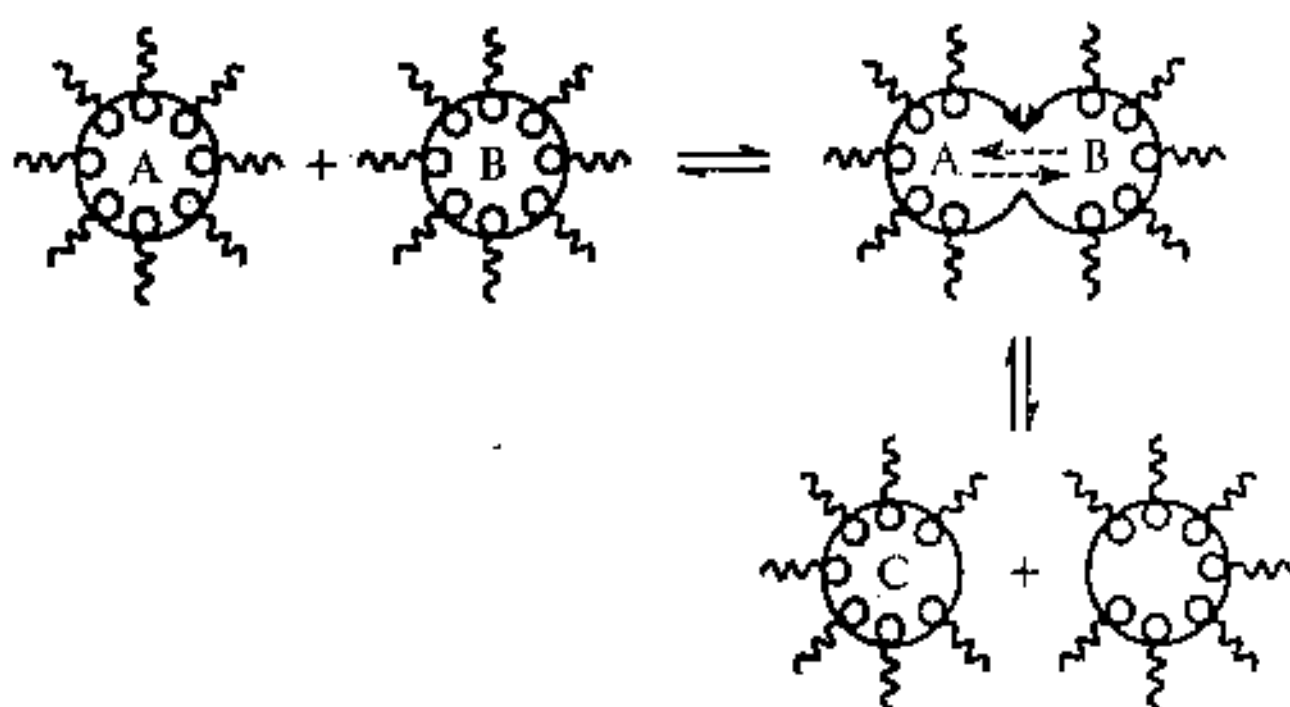


Рис. 1.13. Схема реакции, протекающей в обратной мицелле

и разрушатся, что приводит к непрерывному обмену их содержания. Обратные мицеллы используются для получения твердых нанокластеров. С этой целью смешиваются две идентичные эмульсионные системы с обратными мицеллами, которые содержат вещества А и В (рис. 1.13).

В результате обмена образуется новое соединение С. Размер кластера определяется радиусом обратной мицеллы. В настоящее время это способ синтеза монодисперсных кластеров некоторых металлов и их соединений. Нанокластеры металлов могут быть получены при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя, например гидразина, или путем пропускания газов H_2S , H_2 . Таким путем были получены металлические кластеры Pd, Pt, Rh, Ir ($3 \div 5$ нм) и биметаллические нанокластеры.

Реакции осаждения в микроэмульсиях приводят к получению карбонатов, оксидов, сульфидов и т. д. Для получения кластеров Ag_2S используются смеси двух типов обратных мицелл, водная фаза которых содержит Na_2S и Ag-ПАВ. В результате коалесценции, сопровождаемой обменом содержимого водной среды, образуются кластеры Ag_2S с размерами $3,0 \div 5,8$ нм. Для освобождения нанокластеров из обратной мицеллы ее разрушают тиолами, растворяют образовавшиеся соединения в растворах, фильтруют и выпаривают. Таким путем можно получить нанокластеры с размерами до 10 нм, пассивированные тиолами (например, додекантиолом). Из таких нанокластеров можно получить двумерные и трехмерные наноструктуры.

1.4. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры

Твердотельные кластеры формируются в результате различных превращений в твердой фазе: в ходе твердотельных химических реакций, в результате спекания, под действием фотохимических реакций, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, в ходе механохимических реакций, под действием высоких давлений со сдвигом.

1. Многие химические реакции в твердом теле, например реакции термического разложения солей и комплексов металлов, сопровождаются образованием зародышей металлов или оксидов металлов и последующим их ростом за счет спекания. Размер образовавшихся при этом кластеров может изменяться в широком интервале от 1 до 100 нм. В качестве примера приведем реакцию термического разложения оксалата железа



которая приводит к получению нанокластеров Fe_2O_3 .

На рис. 1.14 [6] показано изображение на атомно-силовом микроскопе наноструктуры кластеров оксида железа, полученной в процессе термического разложения оксалата железа в начале спекания.



Рис. 1.14. Изображение наноструктуры $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ на атомно-силовом микроскопе. Масштаб по оси абсцисс и оси ординат 500 нм

2. Для получения нанокластеров из аморфных сплавов используется кристаллизация. Условия кристаллизации таковы, чтобы создавать наибольшее количество центров кристаллизации, но при этом скорость кристаллизации должна быть медленной [7].

3. Твердотельные нанокластеры могут быть получены в результате фотохимических реакций, например, с участием халькогенидов серебра.

В этих реакциях также происходит образование зародышей, затем их рост, сопровождающийся образованием нанокластеров металла от десяти до сотни нанометров.

4. При механохимических способах получения нанокластеров используются шаровые и планетарные мельницы. Это позволяет не только измельчать массивное вещество, но также создавать новые химически активные поверхности, что приводит к возникновению новых соединений. Так механохимический подход позволяет получать новые сплавы и интерметаллиды металлов, в частности при гораздо более низких температурах, чем обычном плавлении.

5. Еще один способ получения твердотельных кластеров состоит в наноструктурировании материала под действием высоких давлений со сдвигом. Так за счет давления до 5 ГПа и сдвига до 360° удается получить наночастицы с размерами десятка нанометров со свойствами, отличными от свойств исходного материала.

1.5. Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры

Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, употребляемые при синтезах газовых, коллоидных и твердотельных кластеров. Однако таким способом можно получить изолированные друг от друга кластеры и, что очень важно, изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей [8].

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла. Преимущества метода состоят в возможности изоляции кластеров и получении малых размеров кластеров за счет применения низких температур, что затрудняет диффузию кластеров и способствует их стабилизации [9].

2. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора как с применением растворов, так и твердотельных реакций. При этом размеры пор матрицы служат ограничением роста кластеров, например при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических или органических сорбентов происходит путем пропитки матрицы солями и комплексами металлов с проведением последующих реакций. В качестве примера приведем синтез нанокластеров гидроксида железа в порах полисорба — сополимера стирола и дивинилбензола. Полисорб пропитывался раствором хлорного железа, затем через слой сорбента пропускался поток воздуха с содержанием аммиака от $10^{-2} \div 10^{-3} \%$, что приводило к изменению pH среды и к коллективному образованию нерастворимых кластеров $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на стенках нанопор [6] согласно реакции.



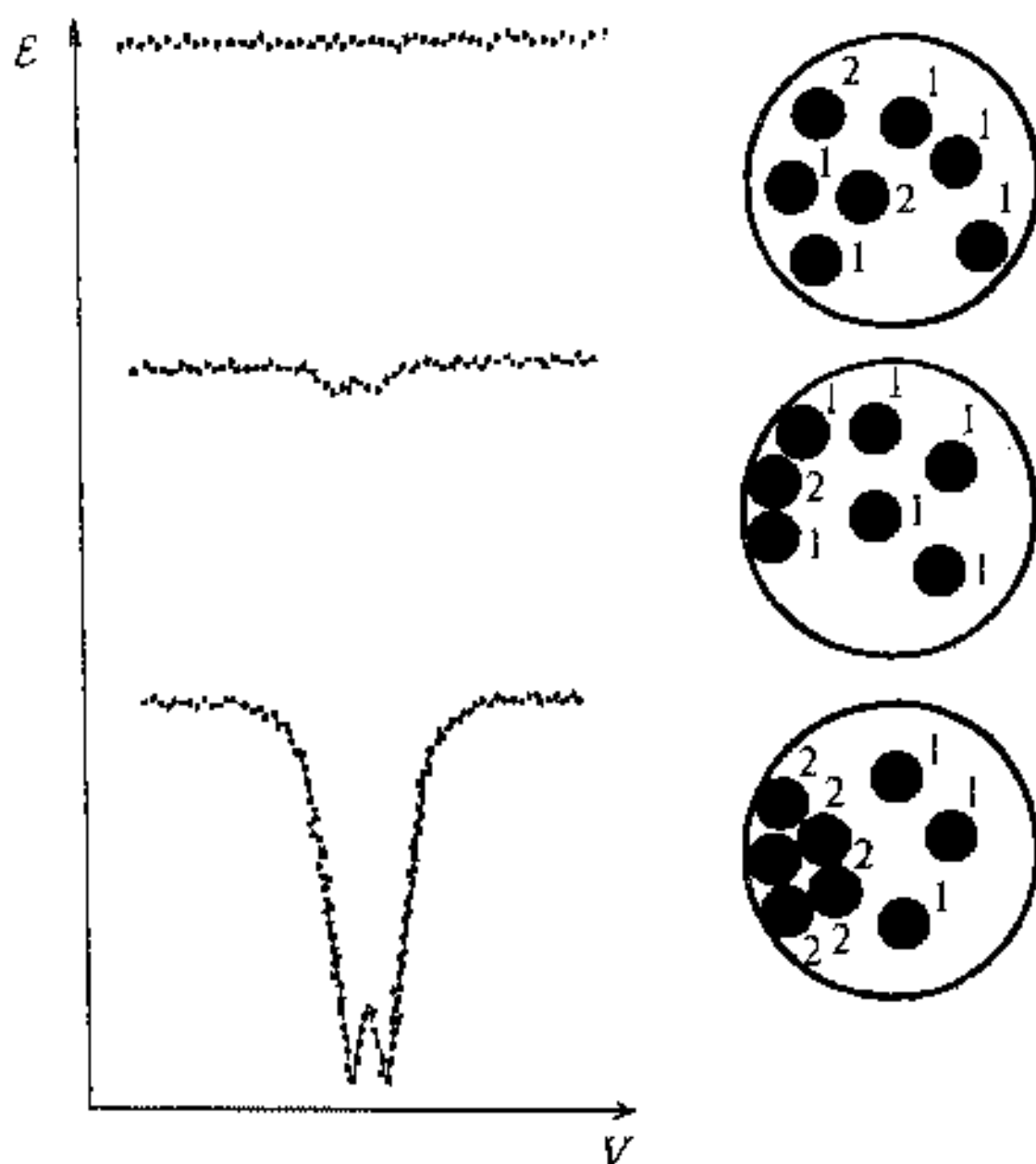


Рис. 1.15. Схема образования нанокластеров гидроксидов железа из раствора на стенках пор полисорба и соответствующие мессбауэровские спектры при комнатной температуре: 1 — атомы растворителя; 2 — ионы железа

По данным мессбауэровской спектроскопии нуклеация гидроксида железа происходит на стенке поры, что сопровождается возникновением линии поглощения (рис. 1.15). Размер кластера определялся размером поры и исходной концентрацией ионов Fe в растворе. С помощью выделения кластеров из растворов синтезируются кластеры с применением носителей: силикагелей, оксидов алюминия, магния, титана и т. д.

3. В особую группу можно выделить ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты представляют собой ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров. Алюминий изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита и создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионом или протоном (ионом водорода). После катионного замещения возможно изменение pH среды в порах цеолитов и образование кластеров с размерами $1 \div 2$ нм. Поскольку цеолиты представляют собой кристаллические упорядоченные структуры, включение в них нанокластеров дает возможность получение организованных наноструктур.

4. Супрамолекулярные структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур. Сюда относятся все мо-

лекулярные нанокомпозиты на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров с участием, например, мицеллообразования гидрофильных и гидрофобных частей при сополимеризации [10]. Многочисленную группу составляют супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры, например, белки и полинуклеатиды.

1.6. Кластерные кристаллы и фуллериты

Ближайшим аналогом кластерных кристаллов следует видимо считать молекулярные кристаллы, которые кристаллизуются за счет слабых ван-дерваальсовых и водородных связей. По этому же типу кристаллизуются многие глобулярные белки, которые в сущности также являются нанокристаллическими образованиями с размерами от 3 нм (например всем нам известный гемоглобин) до 30 нм (например накопительный белок — ферритин). Среди кластеров наиболее хорошо кристаллизуются молекулярные кластеры, в частности включающие Pd и Mo. Газовые кластеры, кроме углеродных, кристаллизовать затруднительно. То же относится к коллоидным кластерам, однако здесь ситуация гораздо лучше, если пассивировать поверхность коллоидного кластера лигандами, например тиолами. Таким путем удалось получить кластерные кристаллы ряда сульфидов. На рис. 1.16 [11] приведены электронные фотографии структуры кластерных кристаллов Ag_2S полученных из пассивированных кластеров с размерами 3,0, 4,0 и 5,8 нм.

Фуллериты получают из газовых углеродных кластеров после действия высоких давлений и температур.

1.7. Компактированные наносистемы и нанокомпозиты

Нанокластеры, не образующие кластерных кристаллов, могут образовывать наноструктуры под действием прессования и последующего температурного спекания. Наиболее плотно организованные наноструктуры получают из наиболее мелких и монодисперсных кластеров.

1. Метод прессования, с последующим спеканием приводит, к примеру, к образованию известного наноматериала нитрида титана с размерами кластеров $8 \div 25$ нм. Для сохранения величины размера кластера тем не менее необходимы низкие температуры спекания, а также легирующие добавки, препятствующие росту кристаллитов. Другим примером могут служить нанокристаллические твердые сплавы WC—Co, которые состоят из нанокластеров WC (50 нм), растворенных в матрице Co. Карбид вольфрама добавляется в количестве не более 1 мас. % для торможения роста кристаллизации [7].

2. Для компактирования наносистем применяется также магнитоимпульсный метод. В этом методе прессование осуществляется под действием импульсных волн сжатия и сопровождается локальным разогревом.

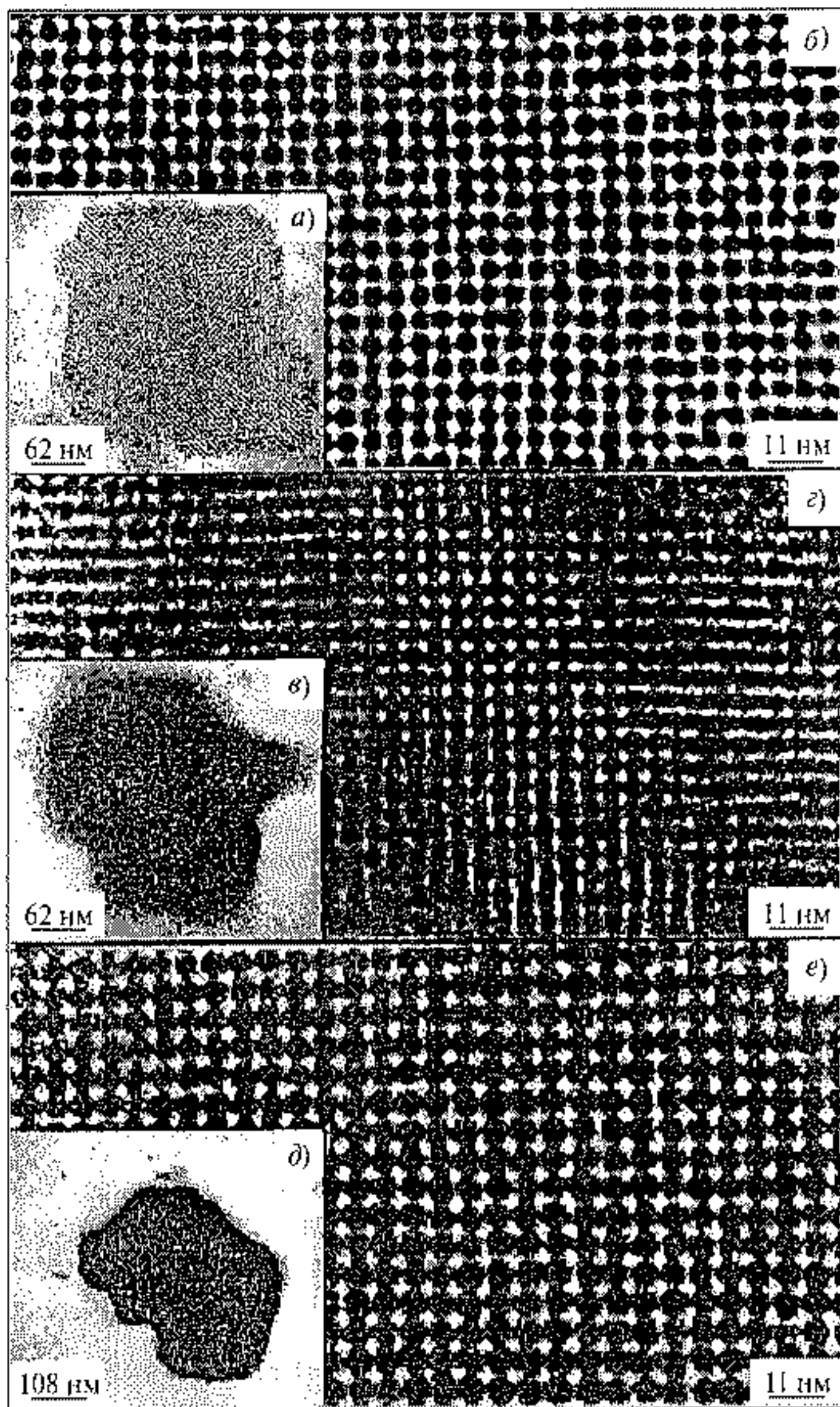


Рис. 1.16. Электронные изображения нанокристаллов на основе Ag_2S со средним размером 3,0 нм (а, б), 4,0 нм (в, з) и 5,8 нм (д, е)

за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Магнито-импульсное прессование позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Применение импульсных давлений приводит к более вы-

сокой плотности компактирования по сравнению со статическими методами. Магнито-импульсный метод применен, например, для прессования наночастиц Al_2O_3 и TaN . Плотность компактирования растет с увеличением температуры.

1.8. Тонкие наноструктурированные пленки

Тонкие наноструктурированные пленки представляют собой организованные наносистемы, в которых наноразмер проявляется только в одном измерении, а два других могут обладать макроразмерами.

1. Хорошо известно получение нанопленок методами эпитаксии. В этом случае на ориентированную поверхность монокристалла наносят лазерным испарением или с помощью молекулярных пучков требуемое вещество.

2. Метод CVD (химическое парофазное осаждение веществ) состоит в том, что исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку. На рис. 1.17 [12] приведена схема установки по получению тонких пленок на выбранную поверхность, которая включает

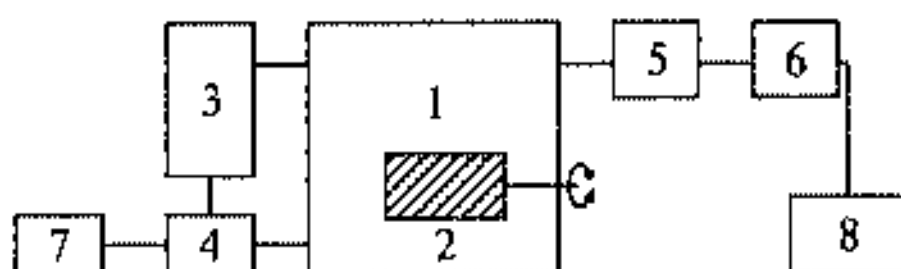


Рис. 1.17. Схема синтеза пленок CVD-методом: 1 — реактор; 2 — подложка; 3 — емкость с карбонилем металла; 4 — смеситель паров карбонила; 5 — конденсатор паров карбонила; 6 — печь доразложения карбонила; 7 — баллоны с газами; 8 — вакуумный насос откачки

реактор со вращающейся подложкой, емкости для испарения прекурсоров, системы подачи паров прекурсоров, газов носителей, газов реагентов и примесных газов и систему откачки.

В качестве летучих веществ для получения пленок металла используются летучие карбонилы металлов, металлоцены, дикетонаты металлов, алкильные соединения металлов и галогениды металлов. Процессы раз-

ложения исходного соединения определяются прежде всего температурой подложки, которая обычно подогревается, а также температурой паров и газовой смеси. В области низких температур подложки, например, $130 \div 190^\circ \text{C}$ для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $100 \div 150^\circ \text{C}$ для $\text{Ni}(\text{CO})_4$ рост пленки определяется в основном скоростью разложения карбониллов (кинетическая область), при температурах $\sim 200^\circ \text{C}$ рост пленки переходит в диффузионную область и замедляется, при более высоких температурах рост пленки прекращается полностью, поскольку прекурсор разлагается в объеме не доходя до подложки. Нагрев подложки, находящейся внутри реактора, может осуществляться за счет пропускания электрического тока или индукционным током высокой частоты, ИК излучением и т. д. Температура нагрева летучего прекурсора в испарителе также сильно влияет на образование пленки, так как обуславливает скорость подачи паров в реактор. Вторым

фактором, определяющим образование пленки, является давление в реакторе и скорость откачки. При увеличении давления разложение карбониллов на поверхности подложки замедляется и рост пленки прекращается, при уменьшении давления и скорости подачи прекурсора рост пленки будет также замедляться. Необходим оптимум, который обеспечивает приток прекурсора и удаление продуктов разложения, например СО. Третий фактор, обеспечивающий образование пленки, это концентрация исходного металлсодержащего соединения. Увеличение концентрации прекурсора ведет к его разложению уже в объеме реактора и образованию отдельных кластеров металла, как в аэрозольном методе. Разбавление паров прекурсора приводит к снижению скорости образования пленки и ее модифицированию. Наконец, действие каталитических добавок снижает температуру разложения карбониллов и увеличивает скорость их образования.

3. Метод молекулярного наслаивания [13] состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением. С помощью замещения, например, гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия или окиси кремния и на различные анионы, затем на катионы можно создавать нанопленки любой толщины от монослоя атомов до десятка слоев на поверхности.

4. Нанопленки получают путем осаждения и выпаривания коллоидных растворов [11]. Здесь необходимо иметь в виду, что создание высокоорганизованной пленки вступает в противоречие с ее прочностью. Пленки, полученные по принципу свободного падения кластеров типа падения апельсинов на подложку получают организованными, но непрочными, а попытки связать кластеры лигандами и сделать пленку достаточно прочной приводят к потере ее организации.

5. Эффективным методом получения нанопленок служит технология Ленгмюра—Блоджетт. Необходимо отметить, что метод был предложен более чем пятьдесят лет назад лауреатом Нобелевской премии (1932) Ленгмюром еще в 1920 г. и развит его коллегой Блоджетт в 1935 г. На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку можно включить также и нанокластеры. Затем с помощью ванн Ленгмюра—Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. В результате получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Процесс получения пленок показан на рис. 1.18 [14]. На поверхность воды впрыскивается раствор амфифильного соединения (ПАВ). Количество вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавающего барьера задается поверхностное давление, для того чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин

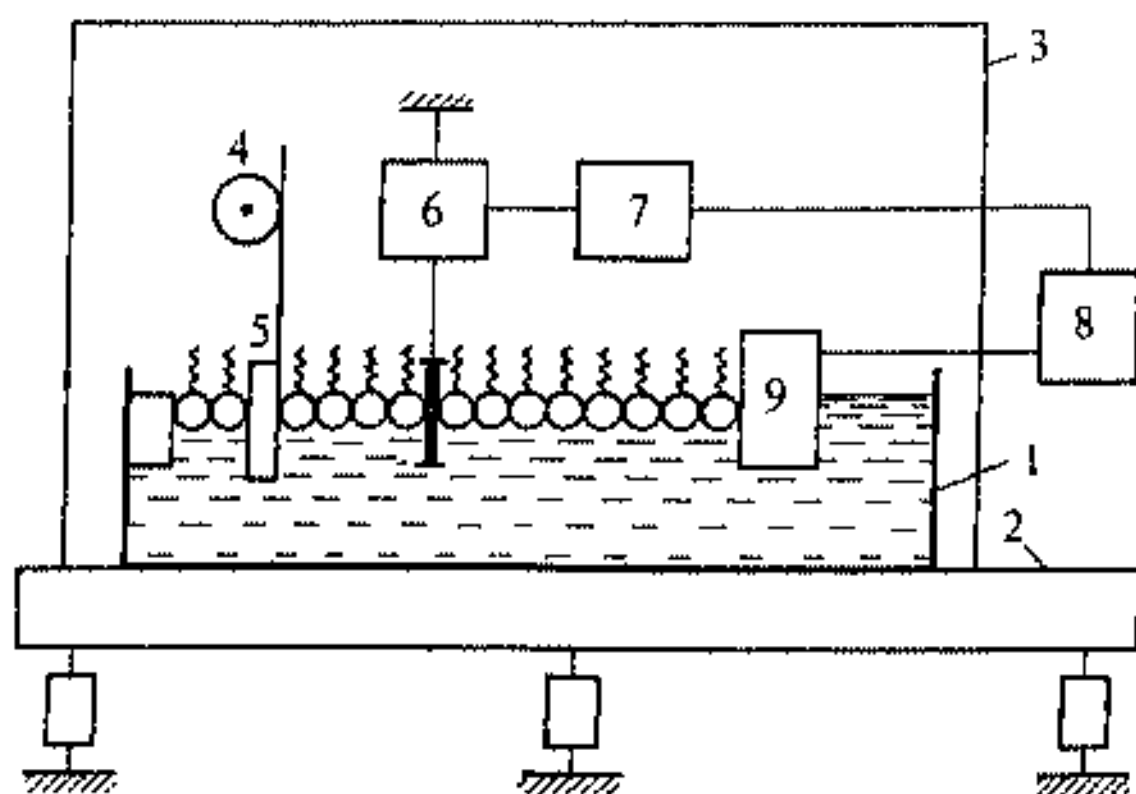


Рис. 1.18. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра—Блоджетт: 1 — ванна; 2 — станина на амортизаторах; 3 — прозрачный защитный кожух; 4 — механизм подъема и опускания подложек (5); 6 — весы для измерения поверхностного давления; 7 — схема управления мотором; 8 — мотор, управляющий подвижным барьером (9)

до см/сек. Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и рН раствора, поверхностного давления и скорости подачи подложки.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой получается пленка Л—Б с различной молекулярной ориентацией. При движении подложки вниз, рис. 1.19, на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой с ориентированными к подложке гидрофобными хвостами ПАВ, который образует структуру X-типа, при движении гидрофильной подложки вверх формируется мультислой, называемый структурой Z-типа. Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху

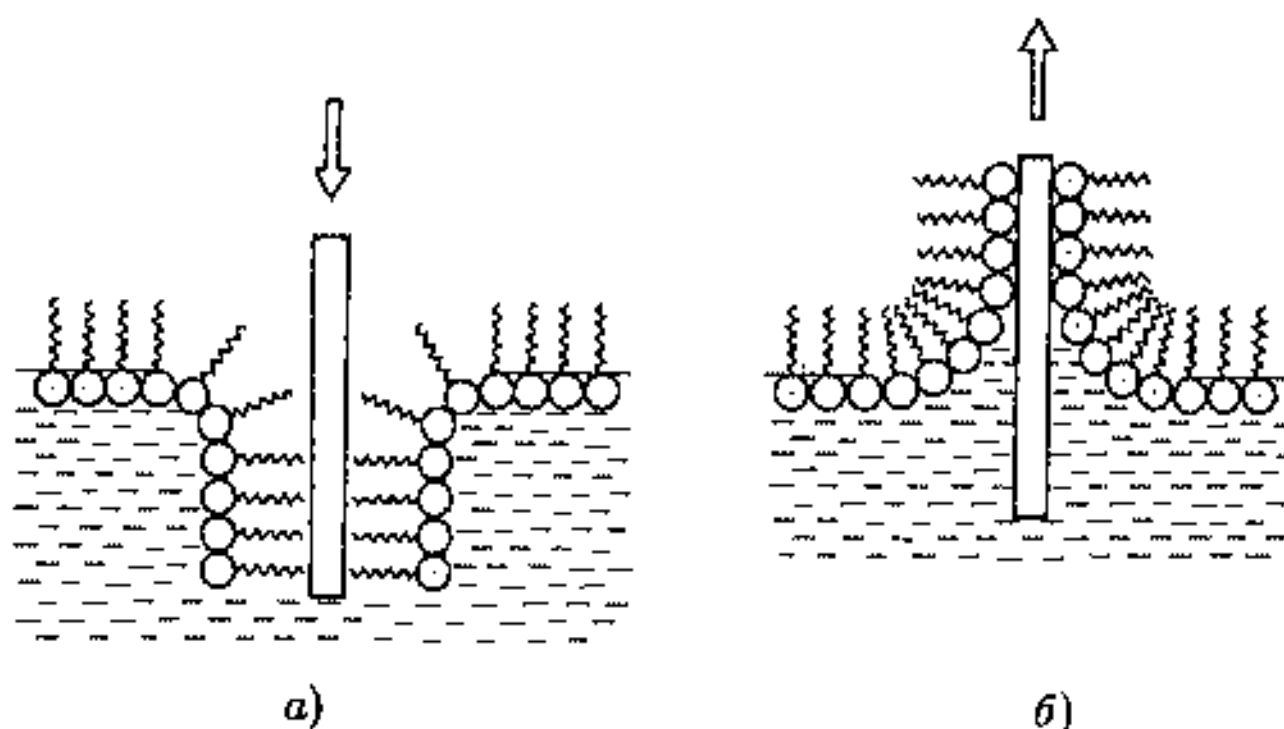


Рис. 1.19. Получение монослоев X- (а) и Z-типа (б) по Ленгмюру и Блоджетт

вниз и снизу вверх дает мультислой Y-типа, аналогичный по структуре липидным слоям биологических мембран. Возможно получение как мономерных, так и полимерных пленок Л—Б. В случае полимерных пленок возможно применение трех вариантов: формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и их перенесение на твердую подложку, формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку и формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку, а затем полимеризация в пленке Л—Б.

1.9. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) были обнаружены в 1991 г. Иджи-мой и представляют собой цилиндрические организованные структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон. Таким образом, нанотрубки представляют собой квази-одномерные структуры. Нанотрубки встречаются в природном материале — шунгите — однако в настоящее время они получают искусственно несколькими способами.

1. Наиболее широкое распространение получил метод синтеза, основанный на использовании дугового разряда с графитовыми электродами, разработанный Кретчмером для получения фуллеренов из сажи. На рис. 1.20 [15] показана схема установки.

Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми стенками при давлении буферного газа (He или Ar)

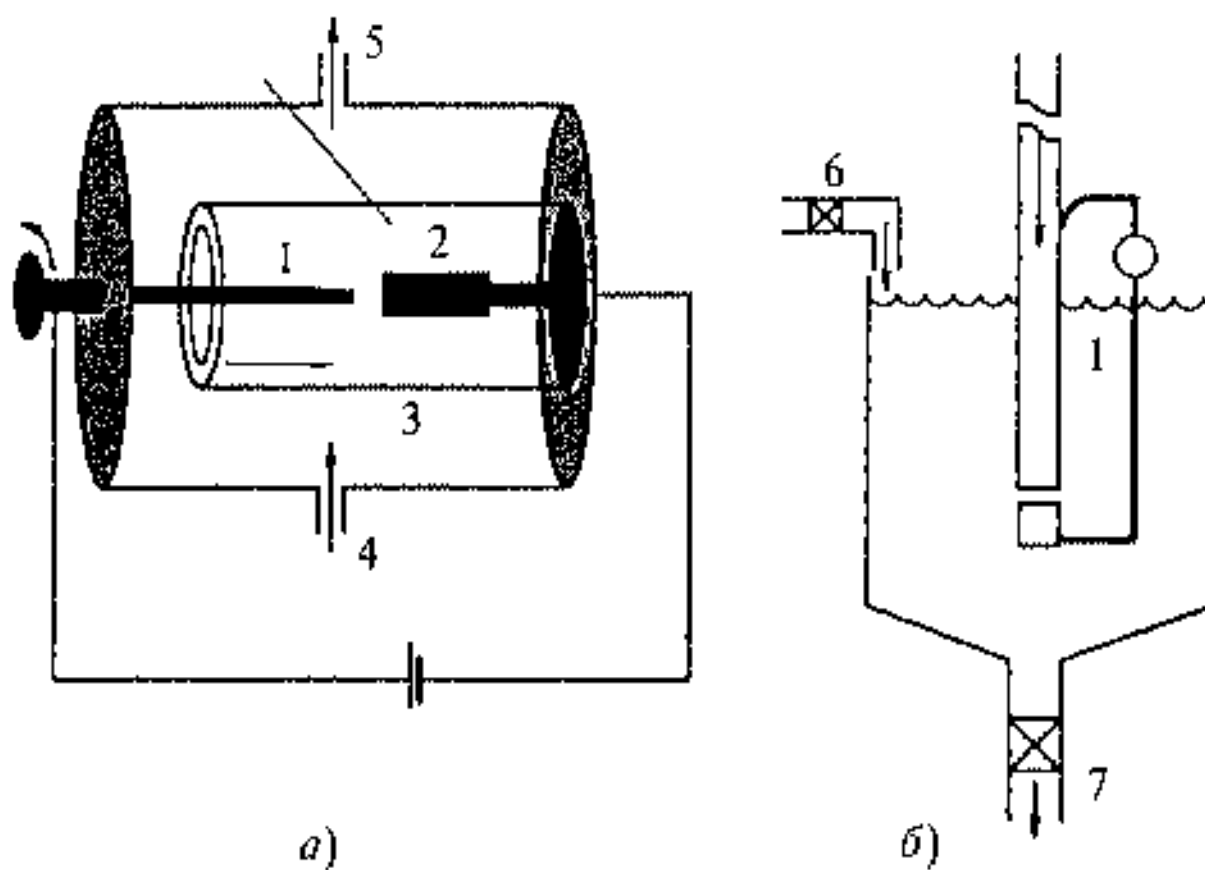


Рис. 1.20. Схемы получения нанотрубок: а) применение газовой среды; б) применение жидкого азота: 1 — расходимый графитовый анод; 2 — катод; 3 — водяное охлаждение; 4 — подача инертного газа; 5 — насос; 6 — подача жидкого азота; 7 — отбор нанотрубок

около 500 Торр. Межэлектродное пространство поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм) за счет подвижного расходуемого анода. При токе 100 А и напряжении на электродах $25 \div 35$ В температура плазмы в межэлектродной области достигает значений 4 000 К. За счет конвекции атомы углерода уносятся в более холодную область плазмы, где часть из них образуют нанотрубки. Более производительная установка работает с применением жидкого азота.

2. Абляция графита с помощью лазерного облучения в атмосфере буферного газа.

Именно этот метод был пионерским в получении фуллеренов. Применяется неодимовый лазер с длительностью импульса 8 нс и активным пятном на графитовом стержне — 1,6 мм. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области вместе с буферным газом и осаждаются на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты включают фуллерены, наночастицы графита и углеродные нанотрубки (однослойные и многослойные). Характеристики УНТ чувствительны к параметрам лазерного облучения, в частности, к длительности и интенсивности лазерного импульса, что позволяет синтезировать нанотрубки с заданными структурными свойствами. Недостатком метода следует считать его невысокую производительность. Возможно также применение вместо лазера сфокусированного солнечного излучения.



Рис. 1.21. Схема получения с УНТ с помощью катализаторов

3. Каталитическое разложение углеводородов.

Каталитическое разложение углеводородов на поверхности металлического катализатора приводит к эффективному выходу УНТ. Подобный метод использовался ранее в CVD процессах для получения тонких углеводородных волокон. Схема синтеза приведена на рис. 1.21. Катализатор, состоящий из высокодисперсного металла, заполняет керамический тигель, заключенный в трубчатую печь при температуре $700 \div 1\,000^\circ\text{C}$, и продувается смесью — газообразного углерода и буферного газа, например смесью $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{N}_2$ в соотношении 1 : 10. Высокая степень однородности УНТ достигается при использовании пористой подложки с максимально высокой степенью однородности пор. Оптимальной оказывается ситуация, когда поры заполнены кластерами металла, размер которых совпадает с размерами пор. В этом случае диаметр УНТ, образующихся на поверхности катализатора, оказывается близким к размерам кластера и, соответственно, диаметру пор. Таким способом получают

ориентированные УНТ относительно поверхности подложки, в частности на поверхности пористого кремния, наиболее употребляемого материала в микроэлектронике. Каталитический способ получения УНТ хорош также возможностью управления геометрическими характеристиками УНТ с помощью подбора металлов для катализаторов или их сплавов.

Литература к главе 1

1. *Vargaftik M. N., Kozitsyna N. Yu, Sherkashina N. V. et. al // Metal cluster in chemistry. Vol. 3 / Eds. P. Bransjein, L. A. Oro, L. A. Raithly. N. Y.: VCH, 1999. P. 1363.*
2. *Мюллер А., Рай С. // Успехи Химии. 2002. Т. 71. № 12. С. 1107.*
3. *Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.*
4. *Haberland H. // Clusters of atoms and molecules. Vol. 1 / Ed. H. Haberland Heidelberg: Springer, 1994. P. 205–243.*
5. *Сумм Б. Д., Иванова И. И. // Успехи Химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995.*
6. *Суздаев И. П., Суздаев П. И. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. № 4 С. 203.*
7. *Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.*
8. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.*
9. *Сергеев Г. Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 312.*
10. *Озерин А. И. // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Т. 1 / Ред. В. А. Махлин. М.: НИФХИ, 2002. С. 186.*
11. *More L., Billoudet F., Lacaze E. et. al // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 10. № 1. P. 138.*
12. *Сыркин В. Г. CVD метод — химическое парофазное осаждение, М.: Наука, 2000. С. 47.*
13. *Алесковский В. Б. Химия палмолекулярных соединений. СПб.: СПГУ, 1996.*
14. *Блинов Л. М. // УФН. 1988. Т. 155. № 3. С. 441.*
15. *Елецкий А. В. // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401.*

Глава 2

Методы исследования

*Перегородок тонкоробость
пройду насквозь, пройду как свет,
пройду, как образ входит в образ
и как предмет сечет предмет.*

Б. Пастернак

В предыдущей главе читатель познакомился со всем разнообразием видов нанокластеров, наносистем и наноструктур. Как уже отмечалось, одной из основных характерных черт таких объектов является наличие у них развитой поверхности. Поверхность конденсированного состояния вещества обладает столь большим разнообразием свойств и применений, что это стимулировало развитие известных и привело к появлению ряда новых специфических методов. Это прежде всего методы, основанные на регистрации электронов в различных применениях: дифракция электронов, полевые методы — полевая электронная и ионная спектроскопия (спектроскопия электронного и ионного проектора), различные виды электронной микроскопии, электронная РФС-, УФС- и Оже-спектроскопия, далее следует дифракция рентгеновского излучения с применением синхротронного излучения, методы EXAFS, XANS. Методы оптической, ИК- и спектроскопии комбинационного рассеяния, мессбауэровской спектроскопии весьма эффективны как для изучения состояния поверхности, так и для изучения внутренних слоев нанокластеров. Наконец, остаются, конечно, востребованными хорошо разработанные методы ЯМР и ЭПР радиоспектроскопии.

Для того чтобы оценить и понять своеобразный мир нанокластеров и наноструктур, необходимо рассмотреть особенности применения методов исследования поверхности и вещества нанокластеров, которые тесно связаны с их свойствами. В этой связи глава 2 представляется как одна из основных глав книги. В этой главе читатель найдет характеристики основ перечисленных методов и отдельные их применения для исследования состояния поверхности или атомных группировок.

2.1. Дифракция электронов

Дифракционные методы представляют собой важнейшие методы изучения периодических систем будь то массивный кристалл или его поверх-

ность. Существуют, в основном, два подхода к исследованиям: дифракция медленных электронов (ДМЭ) и дифракция быстрых отраженных электронов (ДОБЭ).

2.1.1. Дифракция медленных электронов

Применение медленных электронов эффективно для изучения поверхности в связи с малой длиной свободного пробега и подходящей для дифракции длины волны. Следует иметь в виду полезное соотношение между длиной волны электрона и его энергией согласно уравнению де Бройля

$$\lambda = \left(\frac{150,4}{E} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

где длина волны электрона приводится в ангстремах, а энергия электрона в электронвольтах.

Для ДМЭ с энергиям $10 \div 300$ эВ длины волн составляют величины несколько ангстрем, что характерно для межатомных расстояний, при свободном пробеге $1 \div 2$ периода кристаллической решетки, т. е. $5 \div 10 \text{ \AA}$ ($0,5 \div 1,0$ нм). Метод ДМЭ — старейший из современных методов исследования поверхности и был впервые применен Дэвиссоном

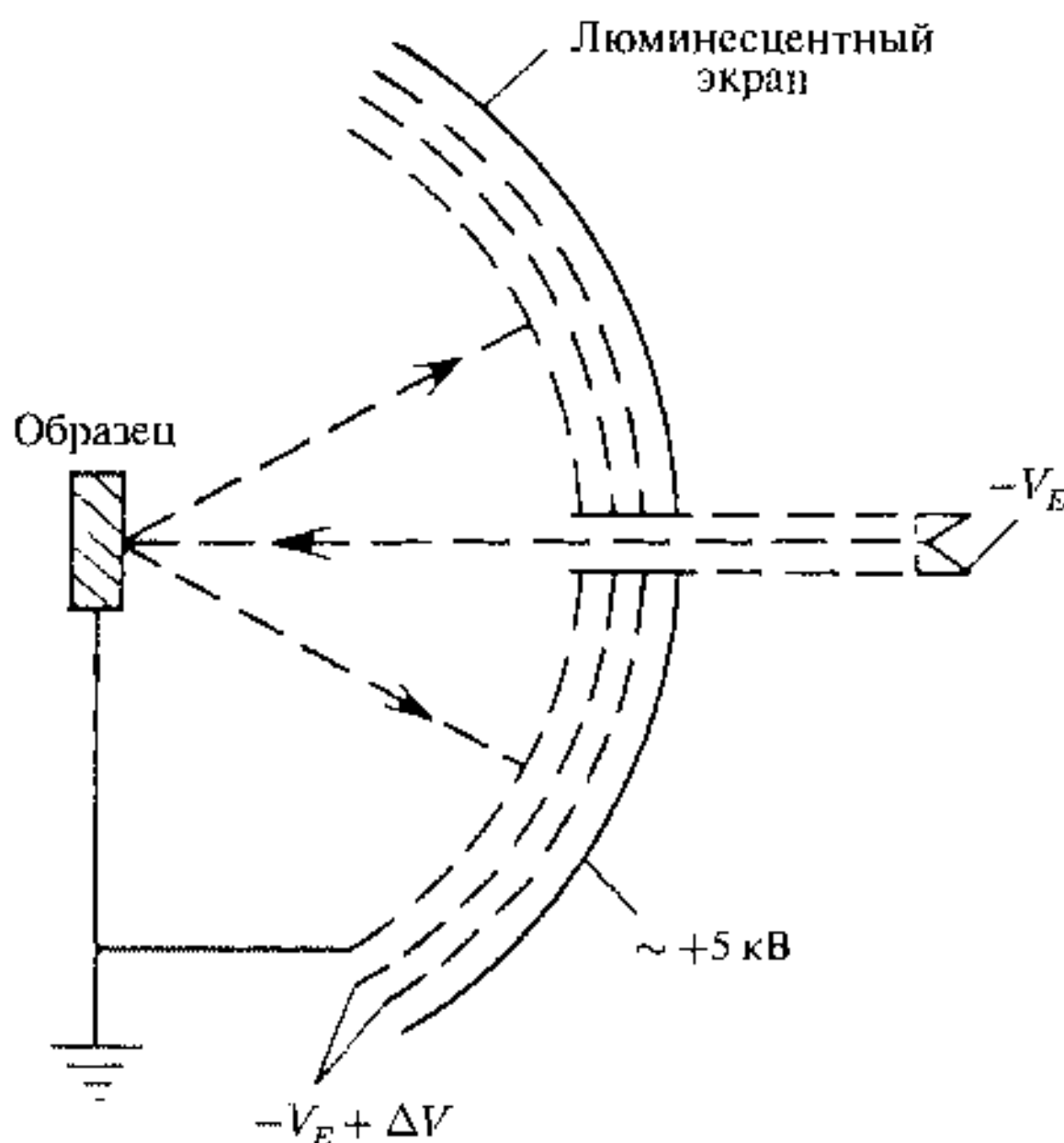


Рис. 2.1. Схема установки в методе ДМЭ.
Потенциал V_E определяет энергию электронов $E = eV_E$

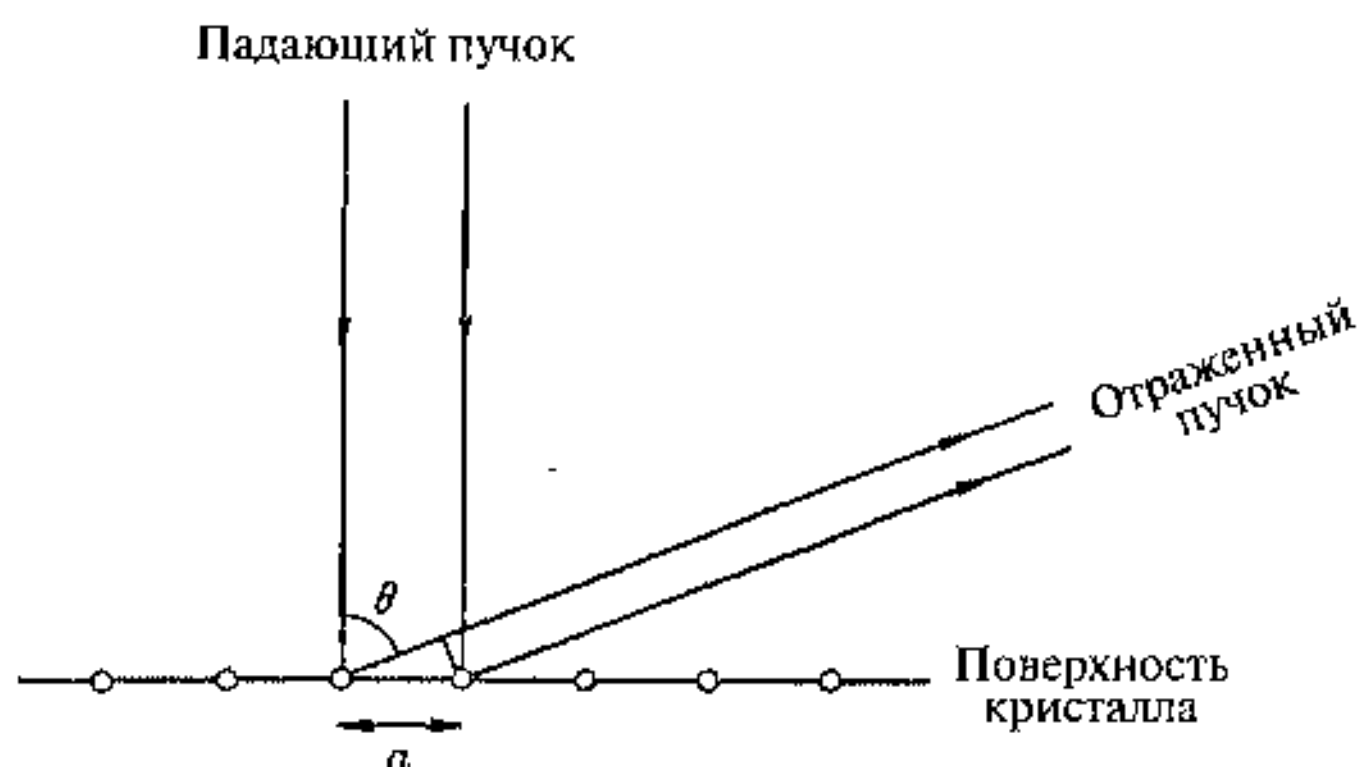


Рис. 2.2. Схема дифракции электронов на поверхности кристалла, a — постоянная решетки, θ — угол дифракции

и Джермером в 1927 г. для доказательства волновой природы электрона. Схема применения метода ДМЭ показана на рис. 2.1 [1].

Электронная пушка с электростатической фокусировкой создает на поверхности образца пучок электронов, который рассеивается, дифрагирует на образце и собирается на анодном светочувствительном экране с регистрацией дифракционной картины. Условия дифракции, представленные на рис. 2.2, соответствуют уравнению Брэгга.

$$n\lambda = a \sin \theta, \quad (2.2)$$

где λ — длина волны электрона, n — порядок дифракции, a — постоянная решетки, θ — угол дифракции.

Для определения параметров рассеяния и характеристик периодической структуры используется подход обратной решетки. Так, дифракция в объеме твердого тела приводит к набору дифрагированных пучков, происхождение которых легко объясняется на основе законов сохранения энергии и импульса с добавлением вектора обратной решетки. Для трехмерной системы, в которой \mathbf{k} — волновой вектор падающей волны, а \mathbf{k}' — волновой вектор рассеянной волны, из закона сохранения энергии следует, что

$$k^2 = k'^2, \quad (2.3)$$

а из закона сохранения импульса

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{g}_{hkl}, \quad (2.4)$$

где $\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ — вектор обратной решетки.

Векторы трансляций обратной решетки связаны с векторами реальной кристаллической решетки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} соотношениями

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}, \quad V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}. \quad (2.5)$$

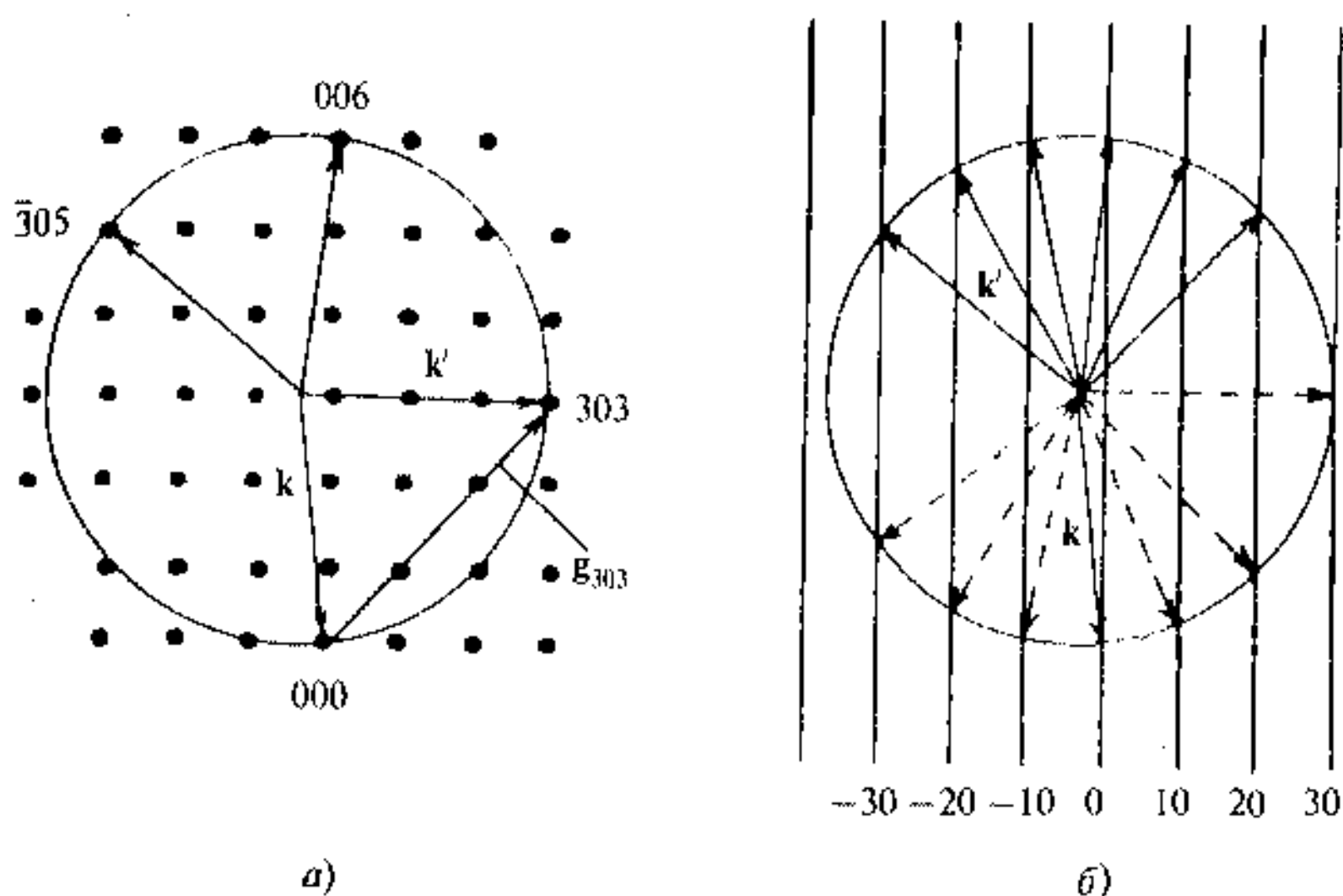


Рис. 2.3. Сферы Эвальда для объемной (а) и плоской поверхностной кристаллических решеток (б), \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые векторы падающих и рассеянных электронов, \mathbf{g}_{303} — вектор обратной решетки. Штриховые волновые векторы для дифракции на поверхности направлены вглубь твердого тела и не наблюдаемы

Эти выражения представляют собой запись законов Брэгга. Таким образом, дифрагированные пучки характеризуются точками обратной решетки (hkl) и по их положению в пространстве можно сделать вывод о виде обратной решетки. Далее с помощью обратного преобразования (2.5) можно перейти к параметрам реальной решетки. Для графического представления уравнений (2.3), (2.4) используется сфера Эвальда (см. рис. 2.3). Вектор \mathbf{k} проводится так, что его окончание находится в начале координат обратной решетки, затем из его начала строится сфера с радиусом k . Теперь вектор \mathbf{k}' дифрагированного пучка представляет собой линию, соединяющую узел обратной решетки и центр сферы, а \mathbf{g}_{hkl} — вектор обратной решетки.

Для дифракции на поверхности кристалла, поскольку имеется только двумерная периодичность, сохраняется только компонента волнового вектора, параллельная поверхности, с добавлением вектора обратной решетки. Из закона сохранения энергии следует равенство

$$k^2 = k'^2 \quad (2.3)$$

или, если обозначить компоненты, параллельную и перпендикулярную поверхности, соответственно индексами \parallel и \perp , то

$$k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = k'_{\parallel}{}^2 + k'_{\perp}{}^2. \quad (2.6)$$

Из закона сохранения импульса следует

$$k'_{\parallel} = k_{\parallel} + g_{hkl}, \quad (2.7)$$

где $g_{hk} = ha^* + kb^*$ и

$$a^* = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{A}, \quad b^* = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{n}}{A}, \quad A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{n}, \quad (2.8)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, нормальный к поверхности.

Необходимо отметить, что уравнение 2.7 применимо к электронам, пересекающим границу кристалл — вакуум вне зависимости от их происхождения, например, к оже- и фотоэмиссионным электронам, образующимся в поверхностной области, которые будут рассмотрены в этой главе в других пунктах. Поскольку на поверхности условия дифракции определяются вектором обратной решетки, имеющим только две компоненты, то дифрагированные пучки обозначаются двумя индексами (hk). Модифицированная версия построения сферы Эвальда, соответствующая (2.6)–(2.8) показана на рис. 2.3 б. Построение остается трехмерным, однако обратная решетка на рис. 2.3 а замещена бесконечными ребрами обратной решетки, перпендикулярными поверхности и проходящими через точки обратной решетки. Эти измененные условия дифракции приводят к тому, что в отличие от трехмерного случая, где незначительные изменения энергии электронов или направления волнового вектора сопровождаются потерей многих дифракционных пучков, для поверхности это приводит лишь к их незначительному смещению. Другое смягчение условий дифракции на поверхности состоит в том, что с каждой точкой (hk) обратной решетки (ребром обратной решетки) связаны два дифрагированных пучка, из которых один направлен внутрь кристалла (рис. 2.3), а другой — не рассеивается наружу и не наблюдается.

Предыдущее рассмотрение связано с идеализированной двумерной периодической поверхностью, приводящей к точным дифракционным условиям. Различного рода дефекты, противозазные домены на поверхности, адсорбированные атомы и молекулы нарушают совершенную симметрию и должны оцениваться менее общей теорией. Существуют в основном два подхода к оценке положения и интенсивности дифрагированных пучков электронов: это теория однократного (кинематического) рассеяния и теория многократного рассеяния. В теории однократного рассеяния амплитуда рассеянной плоской волны — $A_{\Delta k}$, характеризующаяся волновым вектором рассеяния \mathbf{k}' , так что $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ представляется когерентной суммой рассеяний на каждом атоме с атомным фактором рассеяния f_j с учетом разности фаз из-за различных длин пути для электронов. Тогда

$$A_{\Delta k} = \sum_n \sum_m \exp \{i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\} \sum_j f_j \exp \{i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\}, \quad (2.9)$$

где суммирование проводится по всем атомам в поверхностной области, положения которых задаются радиус-вектором $\mathbf{A} + \mathbf{r}_j$; причем \mathbf{r}_j определяет положение внутри поверхностной ячейки, а $\mathbf{A} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ — вектор самой ячейки.

Суммирование по n и m означает суммирование по поверхностным ячейкам, а суммирование по j — по рассеивающим центрам внутри элементарной ячейки.

Учет фактора f_j весьма сложен даже в приближении однократного рассеяния, не говоря уже о многократном рассеянии, когда кроме падающей волны учитываются вклады многократного рассеяния от других атомов и доменов. Все эти сложности включаются в структурный фактор

$$F_{\Delta k} = \sum_j f_j \exp \{i \Delta k \cdot r_j\}. \quad (2.10)$$

Таким образом, амплитуду рассеяния в общем виде можно записать в виде решеточной суммы

$$A_{\Delta k} = \sum_n \sum_m \exp \{i \Delta k \cdot A\} F_{\Delta k}. \quad (2.11)$$

Амплитуда рассеяния и связанная в ней интенсивность рассеяния зависят также от температуры поверхности. Тепловые колебания атомов вызывают уменьшение когерентности рассеяния, что приводит к ослаблению амплитуды рассеяния на множитель $\exp \{-2M\}$, где M — фактор Дебая—Валлера

$$M = \frac{1}{2} \cdot \Delta k^2 \langle u^2 \rangle. \quad (2.12)$$

Таким образом, температурная зависимость интенсивности рефлексов ДМЭ позволяет изучать температурную зависимость $\langle u^2 \rangle$. Величина атомного среднеквадратичного смещения $\langle u^2 \rangle$ представляет большой интерес для характеристики атомной динамики поверхности и ее изменения при различных воздействиях, например при адсорбции. Величина $\langle u^2 \rangle$ для высоких температур $T \gg \theta_D$, где θ_D — дебаевская температура поверхности, определяется выражением

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2}, \quad (2.13)$$

где m — масса рассеивателя, k_B — постоянная Больцмана.

Следует иметь в виду, что это усредненная характеристика поверхности. Однако $\langle u^2 \rangle$ включает величины $\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$, соответствующие колебаниям по осям координат x , y , z . Эти величины анизотропны, в частности $\langle z^2 \rangle$ может превосходить $\langle x^2 \rangle$ вдвое, если предположить отсутствие половины атомов на поверхности по сравнению с окружением атома в объеме. Далее ДМЭ несмотря на малый свободный пробег электрона все же охватывает несколько слоев поверхности, что ведет к суммарному уменьшению $\langle u^2 \rangle$. С увеличением энергии электронов будет возрастать число поверхностных слоев и $\langle u^2 \rangle$ должна приближаться к величинам, характерным для твердого тела и определяемым, например, из дифракционных опытов с рентгеновским излучением. Это следует также из рис. 2.4. Дебаевская температура значительно падает с уменьшением эффективной толщины поверхности (числа поверхностных слоев) и согласно выра-

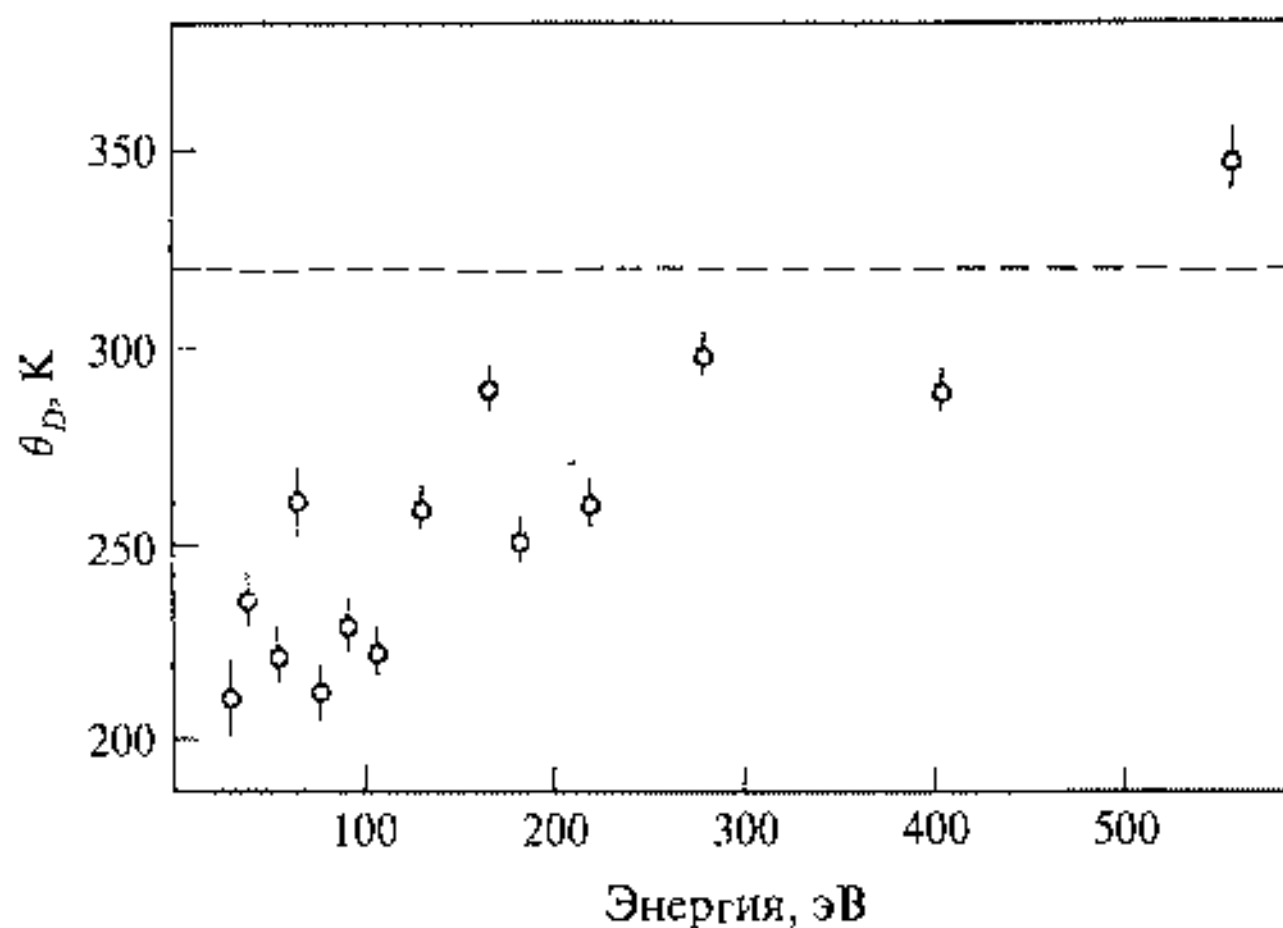


Рис. 2.4. Зависимость температур Дебая, соответствующих интенсивностям 00 пика ДМЭ на поверхности $\text{Cu}(100)$ от энергии электронов. Штриховой линией показано значение температуры Дебая для массивного образца меди [2]

жению (2.13) величина $\langle u^2 \rangle$ возрастает вдвое. Для разделения вклада анизотропии колебаний и толщины поверхностного слоя необходимы, в принципе, также и зависимости дифракции от угла падения пучка электронов на поверхность.

2.1.2. Дифракция отраженных быстрых электронов

При рассмотрении ДМЭ использовалось рассеяние электронов назад, поскольку оно обладает большим сечением и приводит к минимальной длине свободного пробега электрона, что обеспечивает исследование нанослоев поверхности. Дифракция отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) представляет собой другое возможное решение той же пробле-

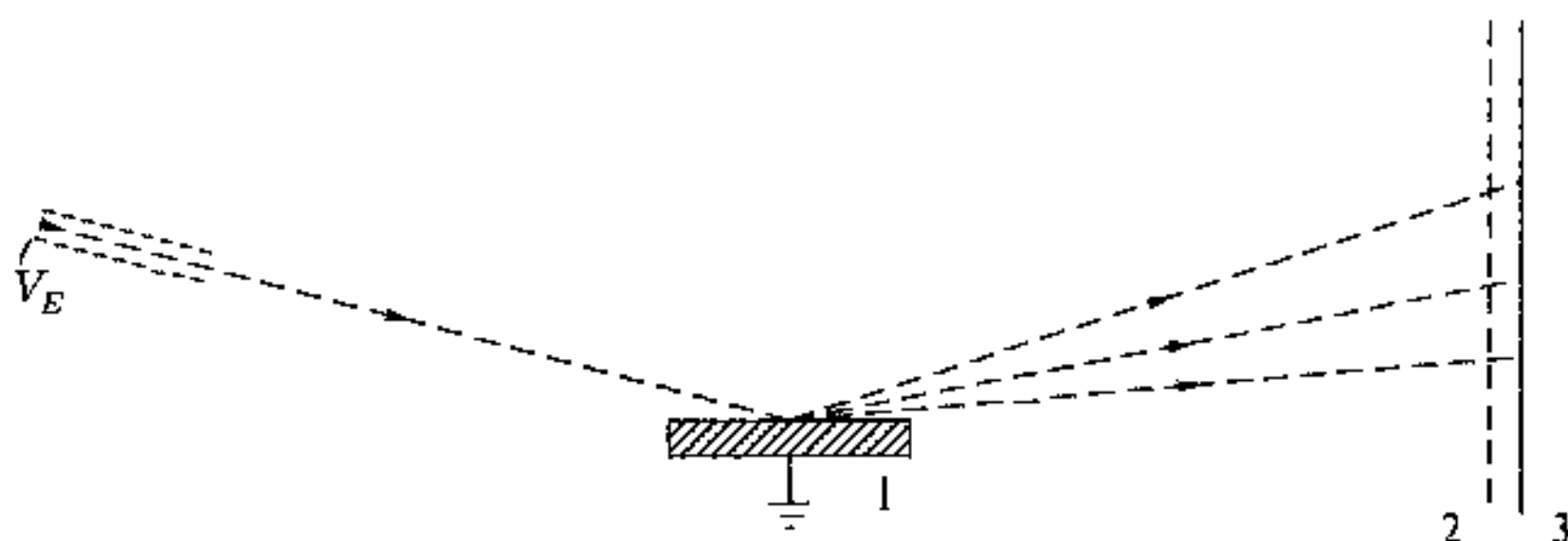


Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки для ДОБЭ: 1 — исследуемая поверхность; 2 — сетка с потенциалом, ограничивающим движение неупруго рассеянных электронов; 3 — люминесцирующий экран; V_E — электронная пушка

мы. Поверхностно чувствительный метод можно получить и при высоких энергиях электронов в геометрии падения и отражения электронов под малыми углами. Схема эксперимента показана на рис. 2.5.

Энергия электронов составляет $1 \div 100$ кэВ. Этот метод имеет преимущества как средство непрерывного слежения за ростом эпитаксиальных пленок на поверхности. Применение молекулярно-лучевой эпитаксии для получения полупроводниковых нанопленок значительно стимулировало этот метод. Этот метод чувствителен к качеству наноповерхности и выявляет шероховатости также и на микроуровне. Так, если эпитаксиальный рост или коррозия приводят к росту островков, то картина скользящего отражения должна смениться дифракционной картиной от микронеоднородностей. Таким образом, метод хорош для характеристики изменения морфологии поверхности.

2.2. Полевые методы

Воздействие сильных магнитных полей до 10^8 В/см на поверхность металла вызывает эмиссию электронов с поверхности, а также ионизацию атомов и молекул вблизи поверхности. На этих явлениях основано действие электронного и ионного микроскопов и связанных с ними спектроскопических исследований.

2.2.1. Полевой электронный микроскоп

Полевой электронный микроскоп был построен Мюллером в 1936 г. [3]. Это позволило наблюдать поверхность в атомном масштабе и следить за ее изменениями в результате атомной диффузии или адсорбции.

Основу действия микроскопа составляет явление эмиссии электронов с холодного металлического катода. На рис. 2.6 показана схема электронного микроскопа, включающая катод в виде очень тонкого острия с радиусом кривизны $r \sim 50 \div 300$ нм и анод в виде экрана, на котором возникает изображение атомной поверхности острия.

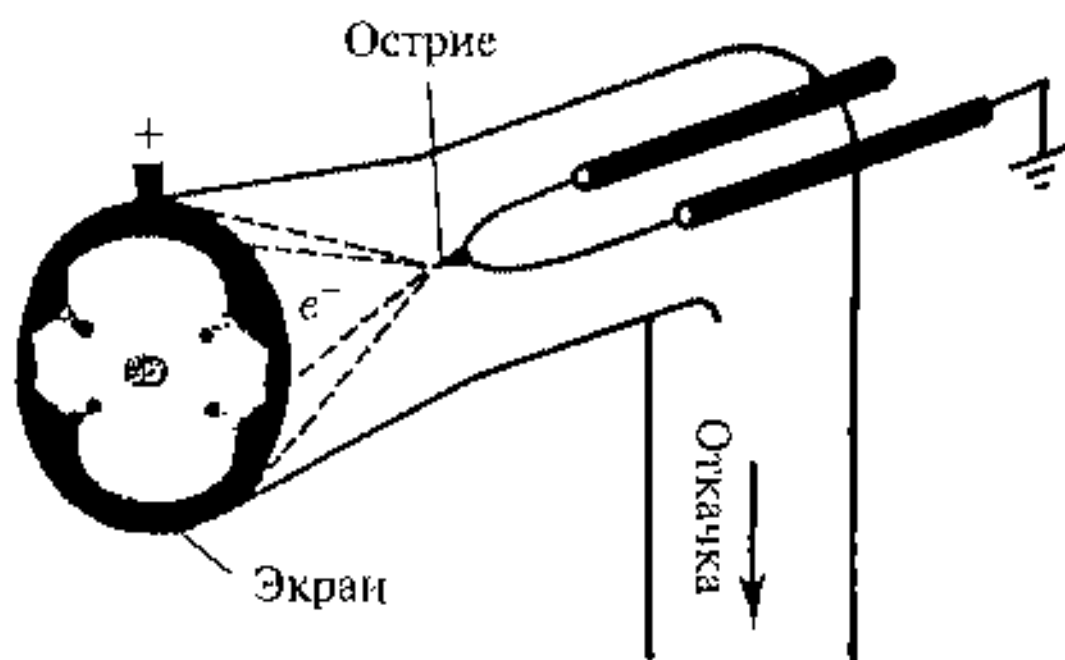


Рис. 2.6. Схема электронного проектора

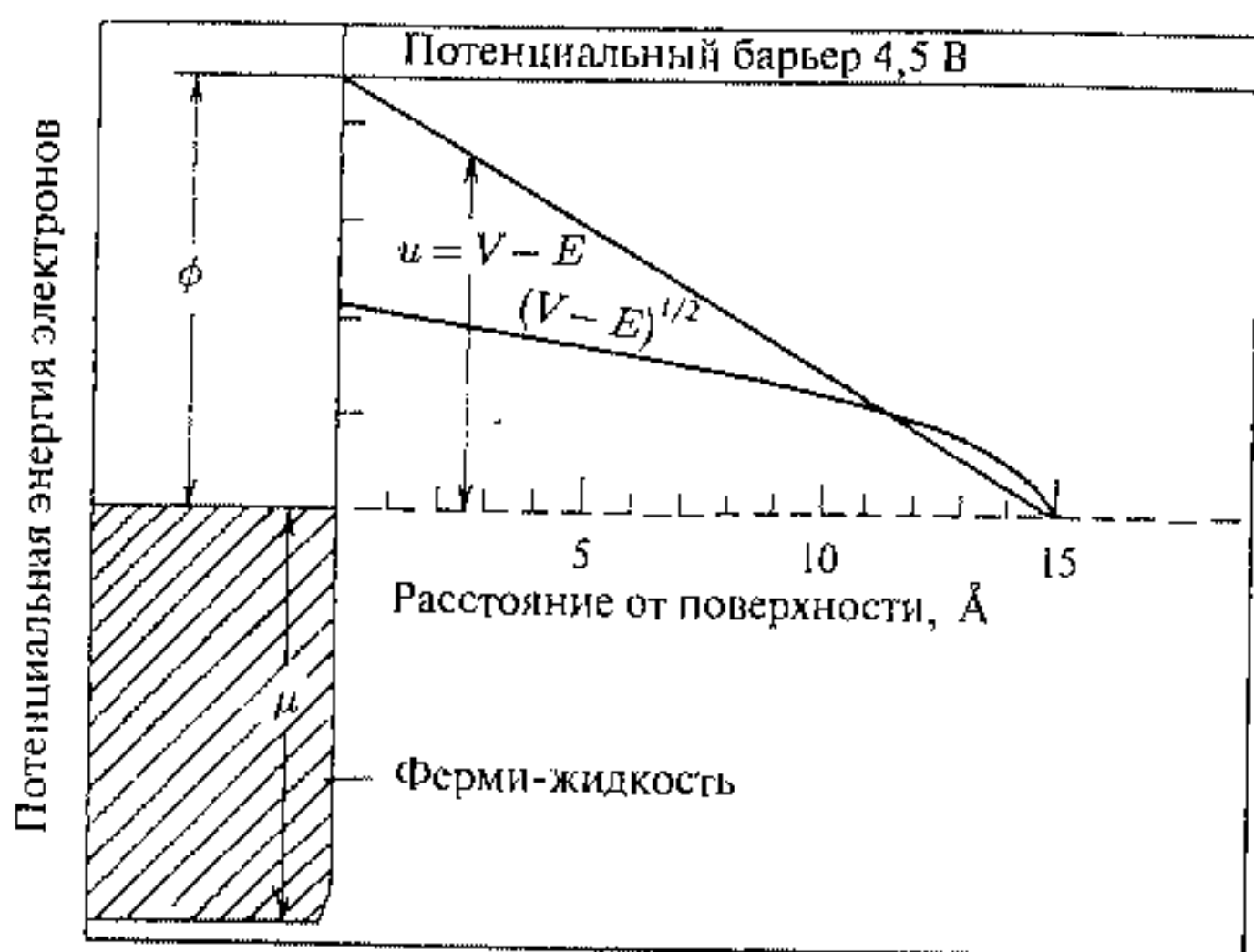


Рис. 2.7. Потенциальная энергия электронов в металле без учета потенциала изображения: ϕ — работа выхода, μ — химический потенциал, E и V — кинетическая и потенциальная энергия. Приложенное поле $F = 0,3 \cdot 10^8$ В/см

При расположении экрана на расстоянии $R \sim 3 \div 10$ см увеличение микроскопа составляет $R/r = 10^5 \div 10^6$ раз с разрешением 2 нм.

Значение тока эмиссии может быть получено из рассмотрения диаграммы потенциальной энергии для электронов в металле и граничащем с ним вакууме во внешнем электрическом поле (см. рис. 2.7).

Энергия наивысшего заполненного уровня в металле, отсчитываемая от химического потенциала, обозначается как энергия Ферми E_F . Разница между E_F и потенциальной энергией электронов в вакууме составляет работу выхода ϕ . Электроны под уровнем Ферми образуют Ферми-жидкость, при которой плотность состояний на поверхности гораздо выше, чем на дне зоны проводимости, так что туннелирование электронов происходит в основном с уровня Ферми. В отсутствие внешнего поля электроны удерживаются в металле полубесконечным потенциальным барьером, поэтому электрон может выйти из металла только пройдя над барьером, что происходит при термоэмиссии. Наложение электрического поля F на поверхности или вблизи ее вызывает изменение ширины этого барьера (рис. 2.7). Теперь перед электронами оказывается потенциальный барьер конечной ширины, что приводит к туннелированию электронов.

Вероятность прохождения сквозь барьер определяется квантово-механическими методами и составляет величину равную

$$P = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{2^{3/2} m^{1/2}}{\hbar} \int_0^l (V - E)^{1/2} dx \right\}, \quad (2.14)$$

где m — масса туннелирующей частицы, \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π , E и V — кинетическая и потенциальная энергии соответственно, l — ширина барьера.

Из рис. 2.7 следует, что потенциальный барьер имеет близкую к треугольной форму и, следовательно, его площадь можно оценить в виде

$$A \approx \frac{1}{2} \phi^{1/2} \frac{\phi}{F} \approx \frac{1}{2} \frac{\phi^{3/2}}{F}. \quad (2.15)$$

Таким путем получается известное выражение Фаулера—Нордгейма [4] после умножения вероятности прохождения электронов через барьер на число электронов на единицу поверхности и в единицу времени:

$$j = 6,2 \cdot 10^{-6} \left(\frac{E_F}{\phi} \right)^{1/2} \left(E_F + \frac{E_F^2}{\phi} \exp \left\{ -6,8 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} \right\} \right). \quad (2.16)$$

Уравнение 2.16 показывает, что для получения плотности тока $\sim 10^2 \div 10^3$ А/см² необходима напряженность поля ~ 10 В/нм, что обеспечивается приложением потенциала на острие $10^3 \div 10^4$ В. Зависимость $\ln(j/F^2)$ от $1/F$ дает возможность оценить работу выхода электрона. На рис. 2.8 показано изображение вольфрамового острия в полевом электронном микроскопе. Светлые пятна соответствуют микрограням острия с низкой работой выхода, темные пятна — граням с высокой работой выхода.

Возможность анализировать энергии электронов за пробным отверстием в экране позволяет определять распределение электронов вблизи поверхности Ферми с точностью $15 \div 75$ мэВ.

На рис. 2.9 показаны результаты исследования поверхности вольфрама [4].

Если взять для автоэлектронной эмиссии формулу для тока в пробной точке

$$j_0(E) = j \exp \left\{ \frac{F}{b} \right\} \frac{f(E)}{b}, \quad (2.17)$$

где j — плотность тока по Фаулера—Нордгейму (2.16), E — энергия электронов в металле, отсчитанная от уровня Ферми, $f(E)$ — функция распределения Ферми—Дирака, b — функция от ϕ и напряженности поля F , то при низких температурах зависимость $\ln j$ от E представляет собой прямую линию с углом наклона $1/b$ почти до уровня Ферми, после

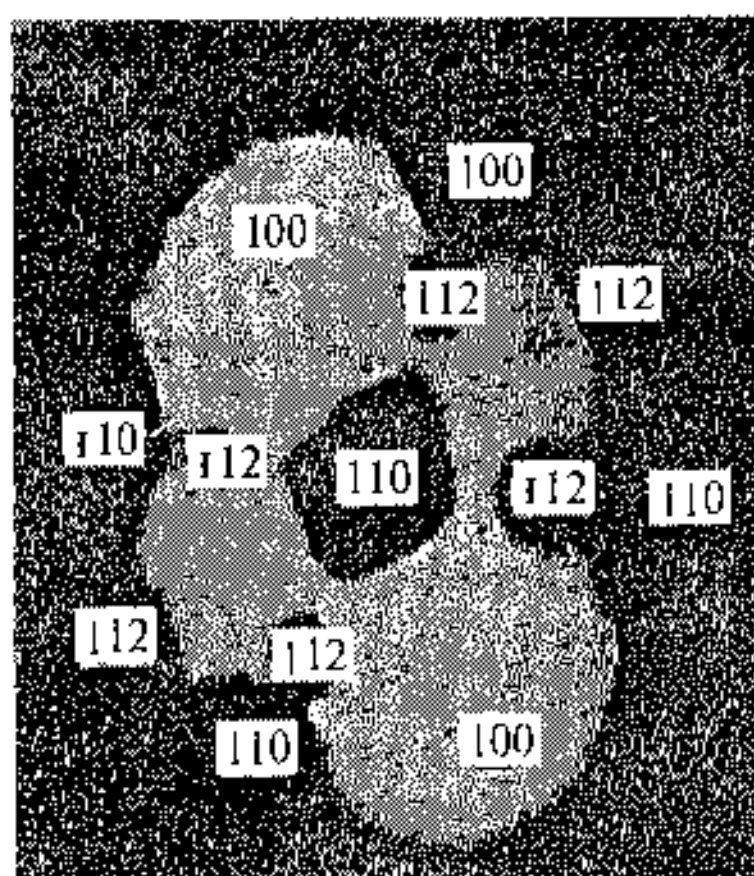


Рис. 2.8. Изображение вольфрамового острия в полевом электронном микроскопе. Цифрами отмечены индексы граней поверхности кристалла

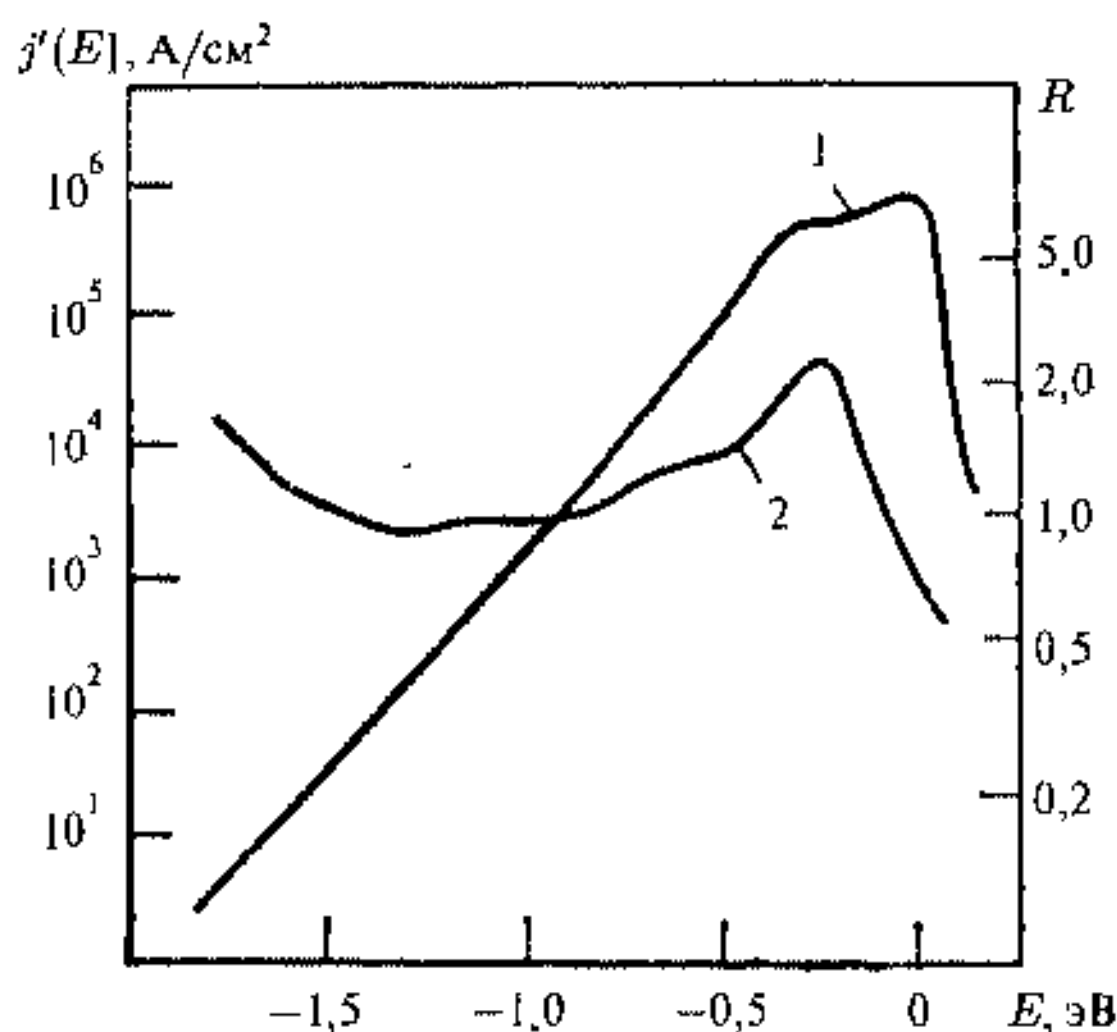


Рис. 2.9. Зависимости тока эмиссии электронов от их энергии: 1 — спектр распределения электронов испускаемых с грани (100) вольфрамового острого при $T = 78$ К и $F = 3,52 \cdot 10^7$ В/см; 2 — отношение $R = j'(E)/j'_0(E)$

чего $\ln j$ быстро падает. Такой характер распределения эмиссии по энергии связан с увеличением барьера туннелирования электрона (рис. 2.7) с понижением энергии. Зависимость $R(E) = j'(E)/j'_0(E)$, где $j'_0(E)$ — теоретическое значение, рассчитанное по (2.17), дана в виде кривой — 2, нормализованной к 1,0 при $E = -1,0$ эВ. Здесь уже заметна структура, характерная для каждой грани вольфрама. Пик при $-0,35$ эВ характеризует вольфрам и соответствует высокой плотности поверхностных состояний, которые меняются после адсорбции.

2.2.2. Полевой ионный микроскоп

Полевой ионный микроскоп также был создан Мюллером в 1951 г. [5]. В ионном микроскопе тонкое острие, подобное аналогичному устройству в электронном полевом микроскопе, является анодом. В основе метода лежит явление ионизации на поверхности металла молекул или атомов газа в сильном электрическом поле за счет туннелирования валентных электронов в металл. В качестве газа изображения применяется гелий и другие инертные газы. Ионы газа, ускоряясь полем $10^8 \div 10^9$ В/см дают на экране изображение атомной структуры поверхности. На рис. 2.10 показана схема полевого ионного микроскопа с усилением изображения.

Ионизация молекулы газа в электрическом поле может быть рассмотрена с помощью схем на рис. 2.11.

Электрон в свободном атоме находится в потенциальной яме (рис. 2.11 а) и для его возбуждения и ионизации нужна энергия ионизации — E_i . В электрическом поле потенциальный барьер снижается (рис. 2.11 в)

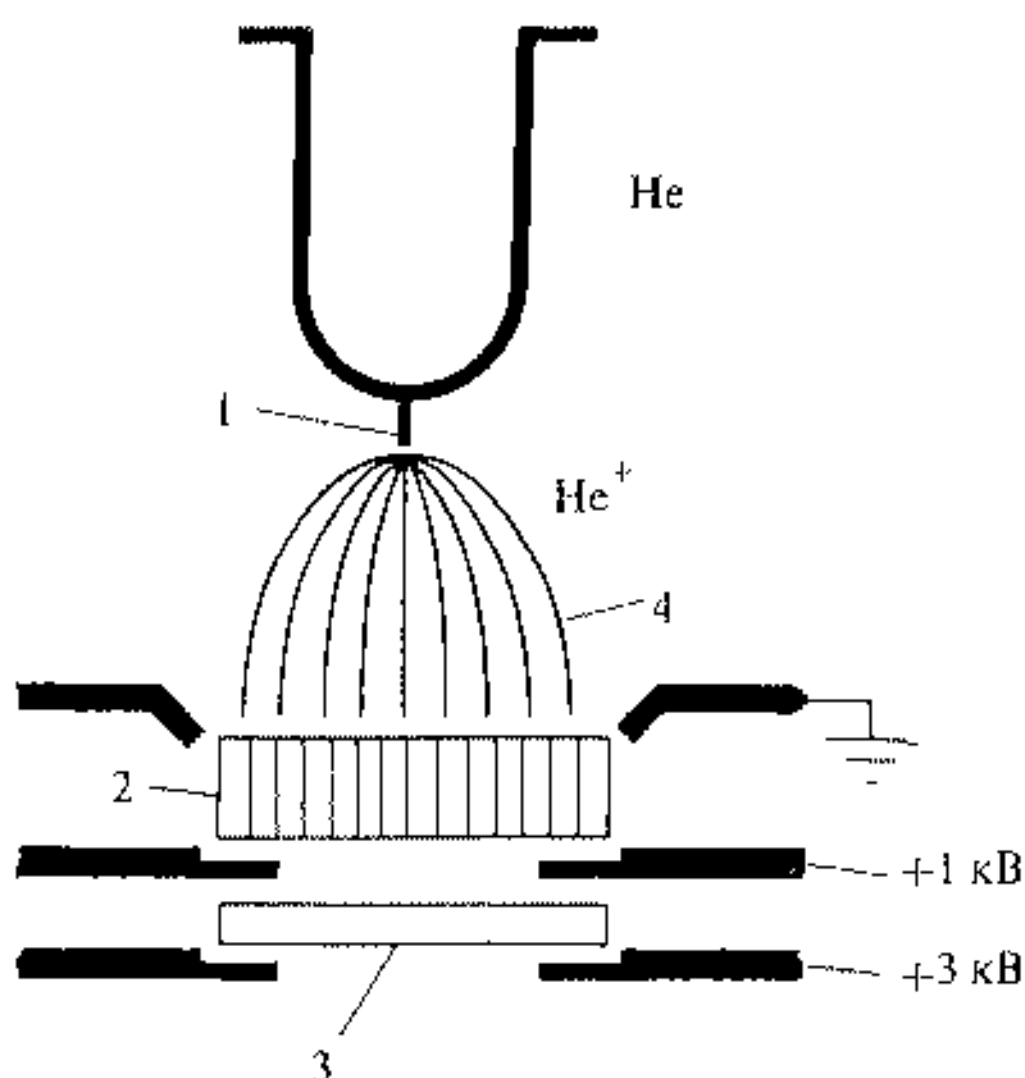


Рис. 2.10. Схема полевого ионного микроскопа: 1 — острие эмиттера; 2 — микроканальная пластина; 3 — люминесцентный экран; 4 — силовые линии поля

и может осуществляться туннелирование электрона, причем вероятность туннелирования имеет вид подобный (2.14). Ширина потенциального барьера уменьшается при уменьшении расстояния атома до поверхности металла. Это уменьшение вызвано силами зеркального изображения или обменными и корреляционными выражениями, которые могут давать вклад в потенциал. Однако существует кратчайшее расстояние x_c , на котором атом все еще может быть ионизован полем, это расстояние определяется условием, чтобы уровень основного состояния атома располагался над уровнем Ферми металла и туннелировал на свободный уровень металла. При расстояниях меньших металл не может принять электрон, поскольку электронный уровень атома располагается ниже уровня Ферми и переход на занятые уровни невозможен. Величина x_c может быть оценена исходя из равенства энергий атомного и ионного состояний $eFx_c = E_i - \phi$,

$$x_c = \frac{E_i - \phi}{eF}. \quad (2.18)$$

Если взять атом He в качестве газа изображения, то для поверхности вольфрама получим $x_c = 4 \text{ \AA}$ при $\phi = 4,5 \text{ эВ}$, $E_i = 24,5 \text{ эВ}$ и $F = 5 \text{ В/ \AA}$.

Метод позволяет получать изображения отдельных атомов упорядоченной структуры поверхности металла, а также дефекты структуры. На рис. 2.12 показана фотография поверхности платины с дефектом структуры [5].

Необходимо отметить, что поскольку изображения получаются в весьма специфических условиях: бомбардировка поверхности ионами гелия

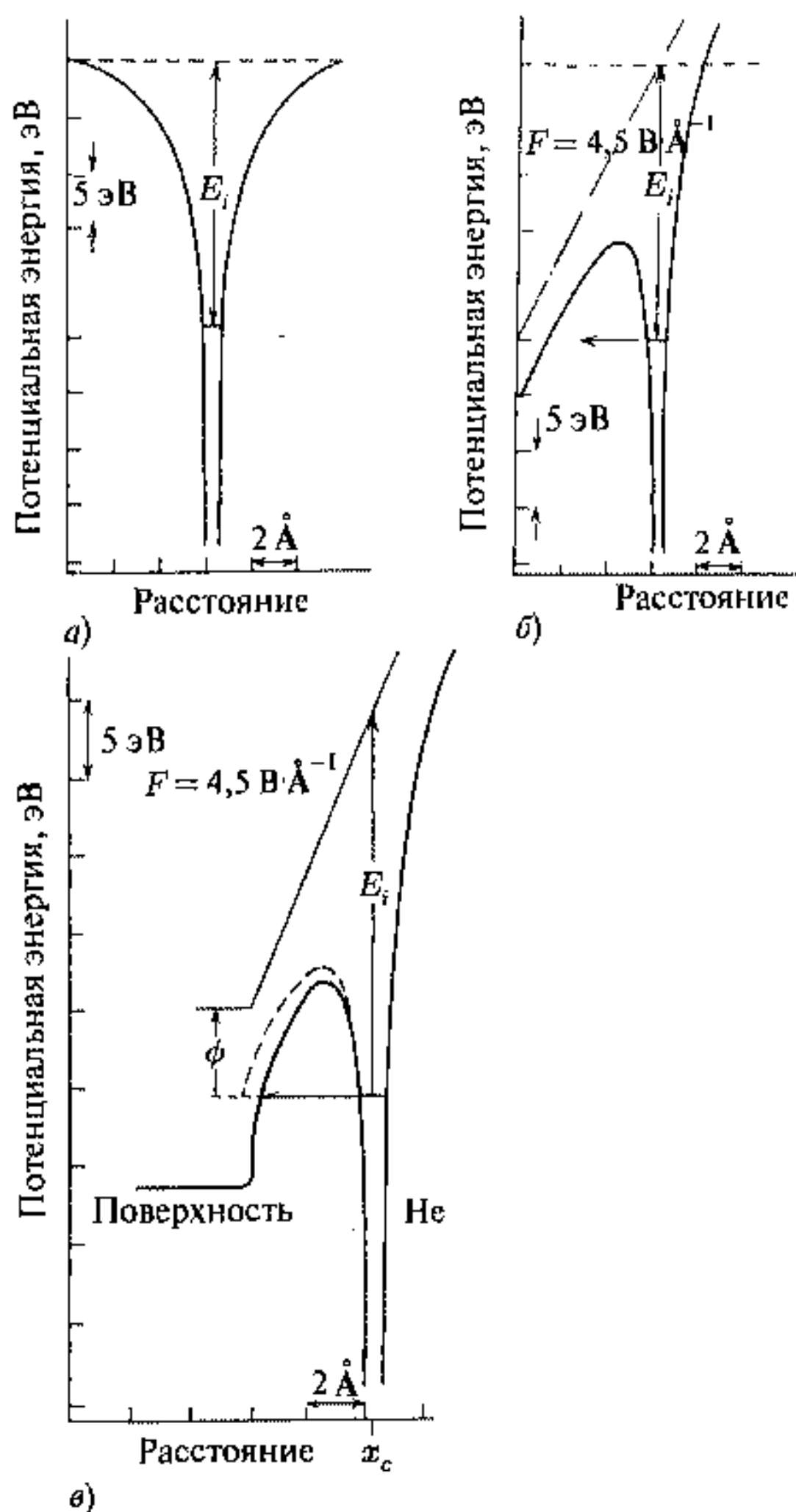


Рис. 2.11. а) потенциальная энергия свободного атома; б) потенциальная энергия атома в сильном электрическом поле; а) потенциальная энергия атома вблизи поверхности металла: ϕ — работа выхода, E_i — потенциал ионизации атома, x_c — расстояние от плоскости зеркального изображения электрона (в первом приближении от поверхности), на котором электронный атомный уровень становится равным уровню Ферми

или другого изображающего газа, высокие электрические поля и тонкие острия с нанометровым радиусом кривизны, происходит быстрое залечивание вакансий, отрыв выступающих атомов и т. д., что приводит к получению равномерной картины с идеально упорядоченным расположением

атомов. Эти эффекты, с другой стороны, используются для исследования самодиффузии атомов на поверхности. При этом сравниваются высокотемпературные и низкотемпературные изображения и вычисляются параметры самодиффузии.

Большинство современных работ в области полевой ионной микроскопии ведется с применением гелия. Однако переходные и благородные металлы могут испаряться в электрическом поле, соответствующем ионизации гелия со скоростью около атомного слоя в секунду. Введение в практику неона и водорода позволило получить изображения таких металлов, как железо и никель, причем его яркость может быть увеличена с помощью усилителя (рис. 2.10).

Для заданных условий получения изображения можно определить характерную величину поля на поверхности образца F_i , при которой ионы, полученные в результате полевой ионизации, дают наиболее хорошее изображение. Это характерное поле, известное как поле наилучшего изображения, зависит прежде всего от природы изображающего газа, от потенциала его ионизации. Вторым важным параметром служит характерное поле F_e , необходимое для испарения полей поверхности материала образца, которое зависит, главным образом, от материала острия. Очевидно, что для получения стабильного и нужного изображения в полевом ионном микроскопе величина F_i должна быть меньше F_e . Далее, поверхность должна оставаться стабильной в процессе формирования изображения, особенно по отношению к изменениям, связанным с адсорбцией и десорбцией. В связи с этим инертные газы более предпочтительны для создания изображения, поскольку они слабо взаимодействуют с поверхностью. Когда детектирующим устройством изображения берется люминесцентный экран, то из инертных газов выбирается гелий, поскольку более тяжелые ионы менее эффективны и быстро портят люминесцентный экран. Однако гелий имеет самую большую величину $F_i = 4,4 \text{ В/Å}$, и поэтому его применение ограничено тугоплавкими металлами с большими значениями F_e и наиболее сильно связанными адсорбатами. Значения F_i располагаются в порядке $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$. Применение более активных газов, таких как H , N , CH_4 , ограничено их сильным химическим взаимодействием с поверхностью под действием сильных полей. Тем не менее эти взаимодействия приводят к снижению поля F_e , требуемого для испарения образца, что понижает также уровень механических напряжений на острие. Применение Ne и Ar в качестве

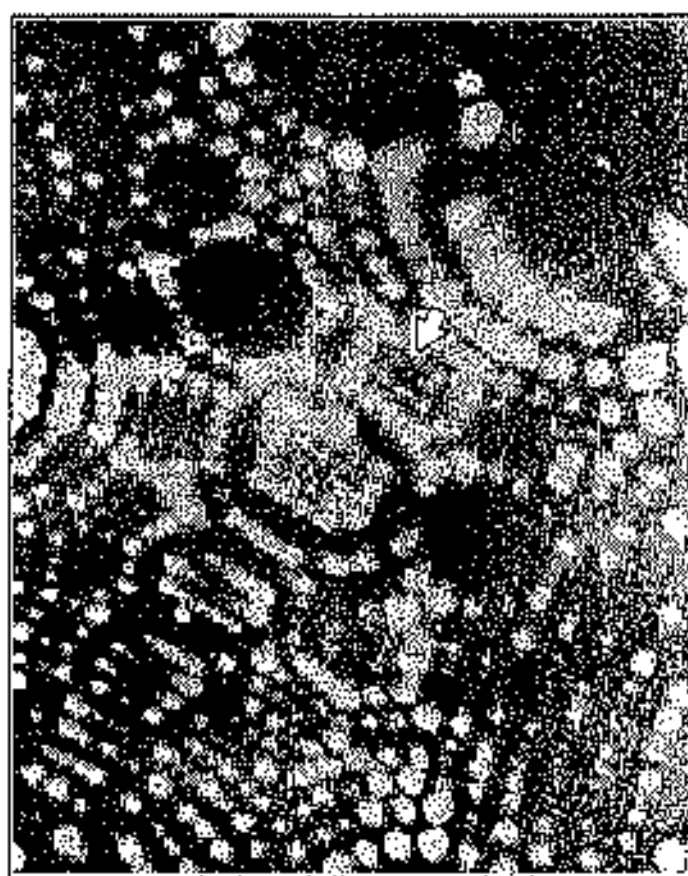


Рис. 2.12. Изображение поверхности кристалла платины при $T = 78 \text{ К}$, полученное с помощью полевого ионного микроскопа. Стрелкой показана вакансия в плоскости (202)

изображающих газов дает возможность получения изображений поверхностей легкоплавких металлов Cu, Au, Al. Качественные указания по выбору изображающего газа для металлов дают температуры плавления металлов. Например, металлы с температурой плавления 2000°C могут изображаться с помощью He. Ионы Ne и Ar можно использовать для металлов с температурами плавления $2000 \div 1000^{\circ}\text{C}$ и $1000 \div 600^{\circ}\text{C}$ соответственно.

2.3. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия включает в себя туннельную и атомно-силовую микроскопию. Эти методы позволяют проводить исследования поверхности на атомном, молекулярном или нанокластерном уровне.

2.3.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) была разработана Биннигом и Рорером [6], а в 1986 г. им была присуждена Нобелевская премия (см. также [7, 8]).

Схема туннельного микроскопа показана на рис. 2.13.

СТМ включает пьезокерамический сканер, меняющий свои геометрические размеры по XYZ -направлениям при наложении электрического

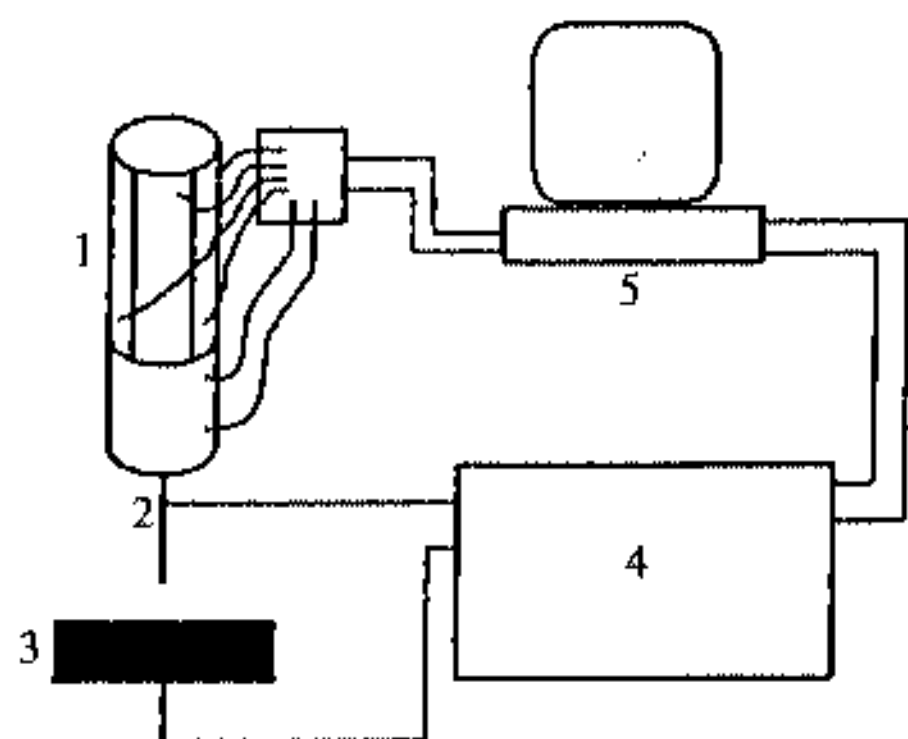


Рис. 2.13. Схема СТМ: 1 — пьезокерамический сканер; 2 — туннельный зонд; 4 — электронная схема для поддержания напряжения и туннельного тока между исследуемым образцом (3), зондом и компьютерной системой регистрации и управления (5)

напряжения с туннельным зондом в виде иглы из вольфрама, платино-иридиевого сплава, углерода или других материалов. Различные конструкции пьезосканеров позволяют перемещать острие зонда на расстояния от долей нанометра до микрона. После подвода зонда к поверхности на расстояние нескольких ангстрем туннельный ток принимает значения порядка наноампера, при этом электронная схема с обратной связью позволяет стабилизировать эту величину, изменяя напряжение на Z -секции пьезосканера, т. е. поднимая или опуская зонд над поверхностью образца. Подавая линейно изменяющееся во времени напряжение на X -секцию или Y -секцию пьезосканера и измеряя перемещение зонда по вертикали, можно просканировать участок поверхности и получить его топографическое изображение.

напряжения с туннельным зондом в виде иглы из вольфрама, платино-иридиевого сплава, углерода или других материалов. Различные конструкции пьезосканеров позволяют перемещать острие зонда на расстояния от долей нанометра до микрона. После подвода зонда к поверхности на расстояние нескольких ангстрем туннельный ток принимает значения порядка наноампера, при этом электронная схема с обратной связью позволяет стабилизировать эту величину, изменяя напряжение на Z -секции пьезосканера, т. е. поднимая или опуская зонд над поверхностью образца. Подавая

Принцип работы СТМ основан на туннелировании электронов с поверхности твердого тела на зонд-острие микроскопа. Атомное и электронное строение токопроводящих поверхностей исследуется на расстояниях $d = 0,5 \div 1,0$ нм. На таких расстояниях перекрытие атомных орбиталей острия и поверхности очень мало, так что образуется наноконтакт с проводимостью $\sigma = \partial J / \partial V$, определяемой вероятностью туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер

$$D \sim \exp \{ -2d\sqrt{2\phi} \}, \quad (2.19)$$

где $\phi \gg V$ — работа выхода электрона (V — напряжение на зонде) и плотностью электронов проводимости $\rho(E, \mathbf{r})$ в точке расположения острия

$$\sigma(V) \sim D\rho(E, \mathbf{R}) E(V) = E_F - V, \quad (2.20)$$

где E и \mathbf{r} — энергия и координата электрона соответственно, \mathbf{R} — координата острия, E_F — уровень Ферми.

Таким образом, изменение тока, протекающего через контакт при смещении острия по поверхности (при некоторых выбранных значениях V и d), пропорционально изменению электронной плотности $\rho(E, \mathbf{R})$, связанной с рельефом поверхности. Для «одноатомных» острий (когда туннельный ток определяется перекрытием с поверхностью орбитали одного, ближайшего к поверхности атома) $\delta J / \delta R \approx 1,0$ нА/нм. Такого изменения тока достаточно, чтобы, сканируя участок поверхности, получить его токовое изображение с разрешением в доли нанометра. Спектроскопические измерения зависимости $\sigma = f(V)$ позволяют восстановить энергетическое распределение электронов в выбранных точках поверхности.

Необходимо отметить, что формулы (2.19), (2.20) справедливы для упругих туннельных переходов, т.е. когда энергия электрона не меняется при переходе через туннельный барьер.

Применение СТМ позволяет проводить исследования отдельных атомов и молекул, нанокластеров, наблюдать процессы перестройки поверхности, процессы адсорбции и десорбции на атомно-молекулярном уровне отдельных атомов. СТМ может применяться также для создания искусственных поверхностных структур с помощью перенесения атомов с острия на поверхность.

Кроме электронного распределения СТМ позволяет также измерять колебательные спектры молекул.

Большой интерес представляют эффекты спин-зависящего и неупругого туннелирования электронов. Первые связаны с туннельными переходами, вероятность которых зависит от ориентации электронного спина, вторые — с процессами, в которых туннелирующие электроны обмениваются энергией с электронными и колебательными степенями свободы адсорбированных частиц.

Эти процессы исследуются с помощью вольтамперных характеристик — пороговых и резонансных. Пороговые особенности наблюдаются

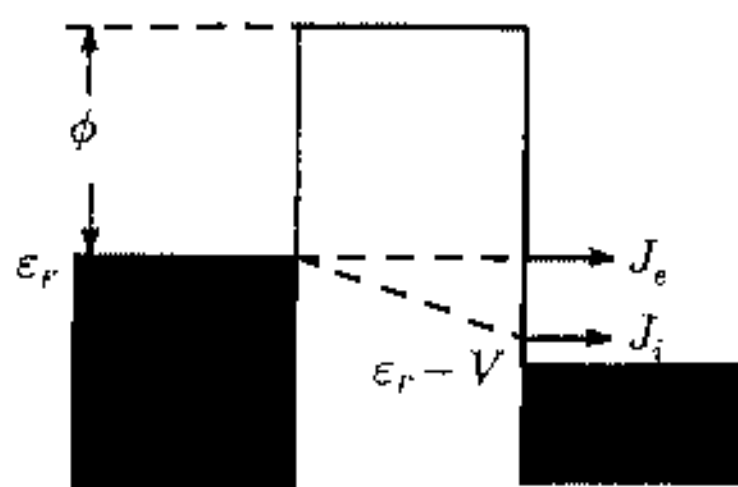


Рис. 2.14. Схема туннельных электронных переходов в наноконтакте при напряжениях $V \ll \phi$; J_e и J_i — токи упруго и неупруго туннелирующих электронов соответственно

при напряжениях, соответствующих открытию каналов неупругого туннелирования в процессе повышения напряжения между зондом и поверхностью. Читатель может легко себе представить, что ниже порога электрон не может неупруго туннелировать, поскольку, потеряв энергию на возбуждение частицы, находящейся под острием, он обладал бы энергией, меньшей энергии уровня Ферми, ниже которого все электронные состояния заполнены. Энергетическая схема, представляющая каналы упругого и неупругого туннелирования электронов, приведена на рис. 2.14.

При пороговых напряжениях $V_w = \omega$ — энергии возбуждения частицы, находящейся под острием СТМ, проводимость туннельных контактов меняется скачкообразно

$$\sigma(V) \sim \eta(V - V_w), \quad (2.21)$$

где

$$\eta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0; \\ 0, & x \leq 0. \end{cases}$$

Величина скачка $\delta\sigma(V_w)$ пропорциональна вероятности возбуждения поверхностного комплекса w_w . Резонансные особенности СТМ проявляются при напряжениях, при которых увеличивается ток за счет резонансного туннелирования.

С использованием пороговых особенностей СТМ исследуются одноквантовые колебательные переходы и электронные переходы единичных адсорбированных молекул. Однако вероятность одноквантовых колебательных переходов невелика и составляет $0,01 \div 0,05$.

Более чувствительны методы СТМ с использованием резонансных особенностей к исследованиям многоквантовых и комбинированных колебательных переходов единичных молекул, адсорбированных на поверхности. На рис. 2.15 приведены вольтамперные характеристики колебательных спектров молекул воды, адсорбированной на поверхности окисленного титана [7].

Отчетливо заметны резонансы, соответствующие одноквантовым $\hbar\omega_1 \approx e(V_3 - V_1) \approx 0,5$ эВ, $\hbar\omega_2 \approx e(V_2 - V_1) \approx 0,2$ эВ, двухквантовым $\hbar\omega_3 \approx e(V_5 - V_1) \approx 2\hbar\omega_1$ и комбинированным $(V_4 - V_1) \approx \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ колебательным переходам молекул воды. Значения квантов $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ близки к известным из ИК спектроскопии значениям квантов валентных и деформационных колебаний молекул воды ($\hbar\omega_1(\text{ИК}) = 0,46$ эВ, $\hbar\omega_2(\text{ИК}) = 0,20$ эВ), адсорбированных на поверхности окисленного титана. Области поверхности, в которых наблюдались спектры типа,

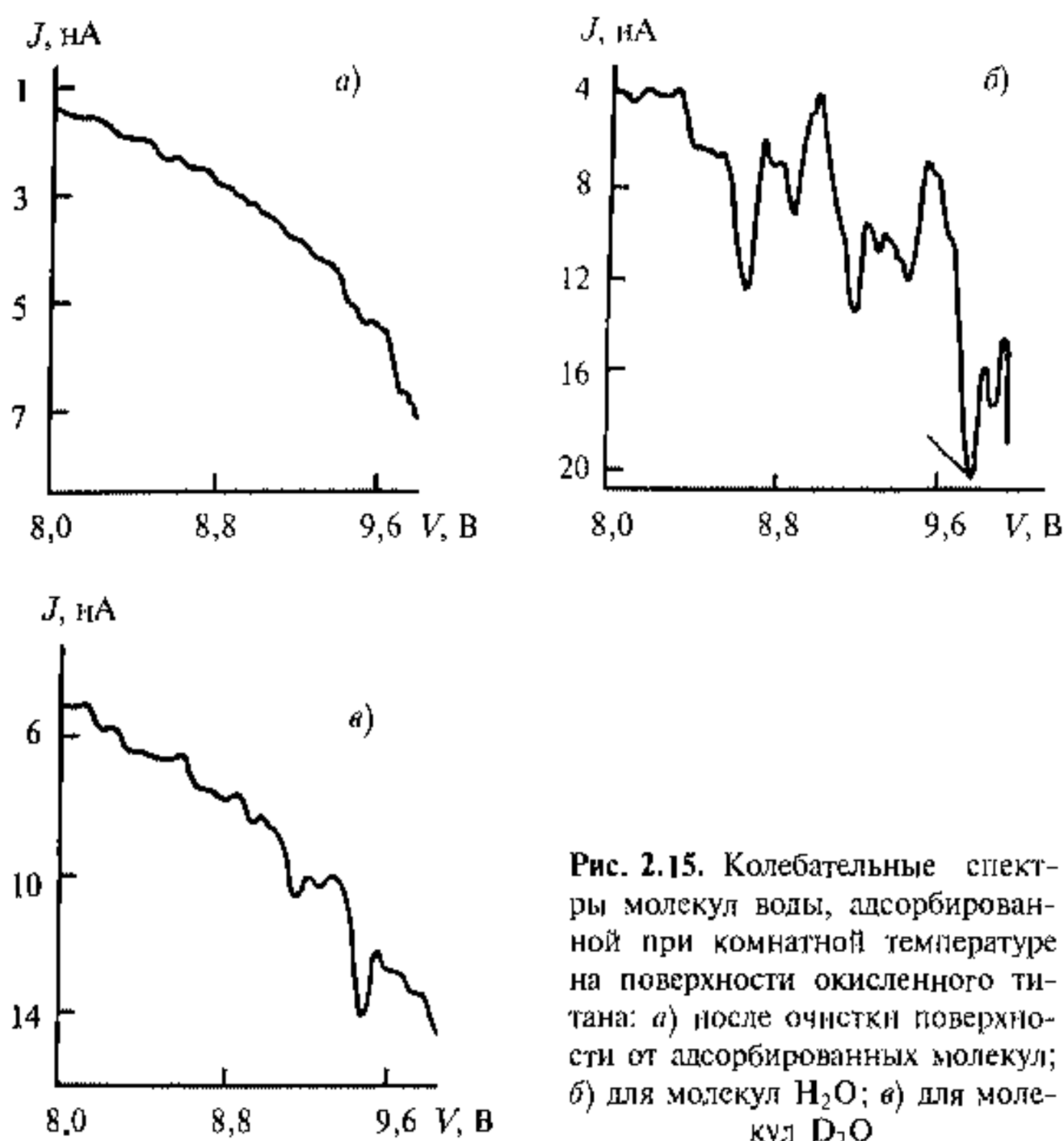


Рис. 2.15. Колебательные спектры молекул воды, адсорбированной при комнатной температуре на поверхности окисленного титана: а) после очистки поверхности от адсорбированных молекул; б) для молекул H_2O ; в) для молекул D_2O

представленного на рис. 2.15 б, имели островковую структуру с размерами островков от 10 до 50 нм. В контрольных экспериментах с тяжелой водой (D_2O) были получены аналогичные спектры (рис. 2.15 в), в которых проявлялись резонансы с энергиями $\hbar\omega(\text{D}_2\text{O}) \approx 0,35$ эВ, $\hbar\omega_2(\text{D}_2\text{O}) \approx 0,15$ эВ, которые соответствуют ожидаемому изотопическому эффекту $\hbar\omega(\text{H}_2\text{O})/\hbar\omega(\text{D}_2\text{O}) \approx \sqrt{2}$.

2.3.2. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия

Читатель уже убедился, что в СТМ решающее значение для получения атомного разрешения играет экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между зондом и поверхностью. В атомно-силовой микроскопии (АСМ) такое значение имеет резкая зависимость силы взаимодействия молекул от расстояния между ними R (вандерваальсовы взаимодействия):

$$F = \frac{C_1}{R^{13}} - \frac{C_2}{R^7}, \quad (2.22)$$

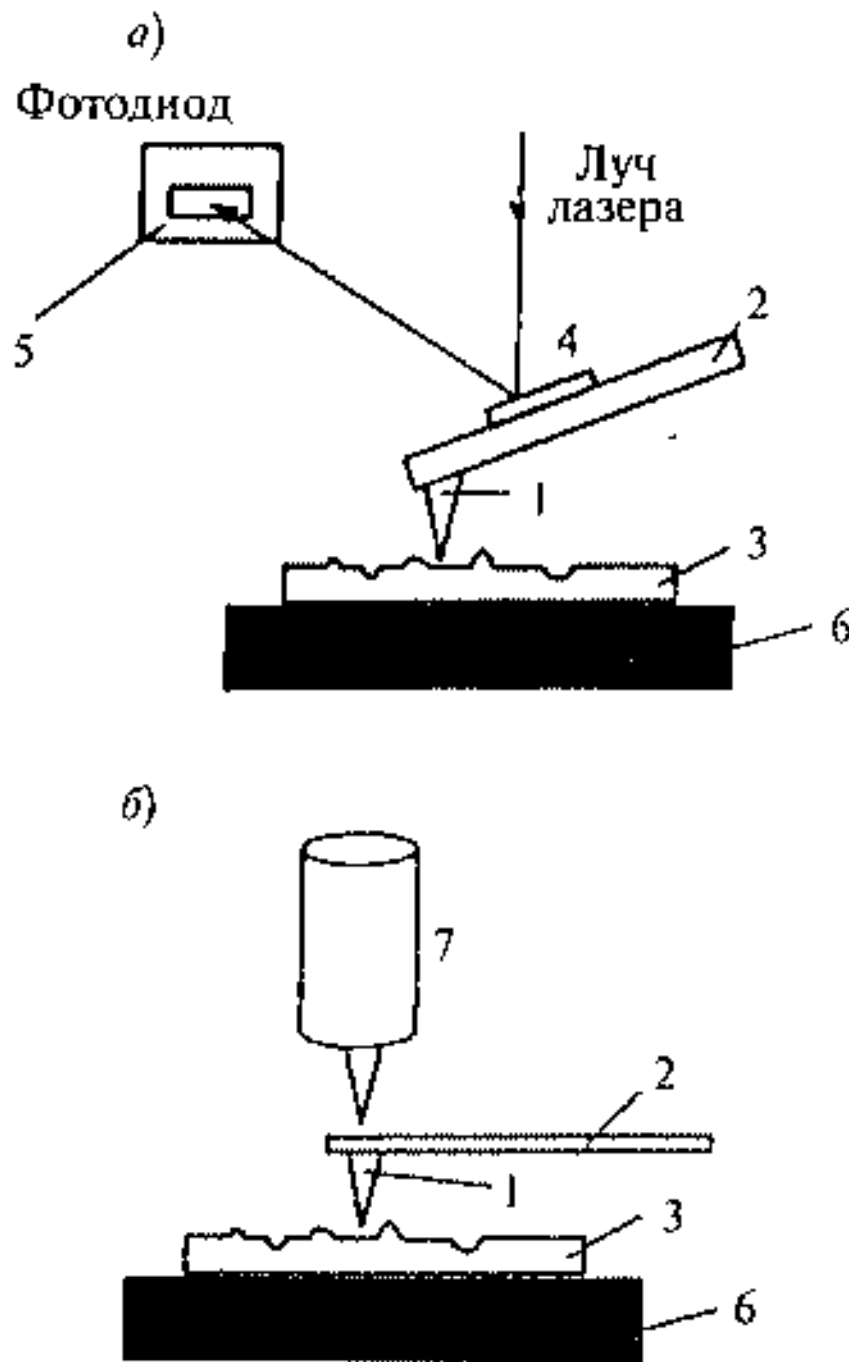


Рис. 2.16. Схема атомно-силового микроскопа (обозначения в тексте)

где C_1, C_2 — константы. Первый член в уравнении (2.22) соответствует короткодействующим силам отталкивания, а второй — силам притяжения. Одним из взаимодействующих тел является зонд (игла 1 на плоской пружине 2, носящие название кантилевер), вторым — исследуемая поверхность 3 (см. рис. 2.16).

Подвод зонда на необходимые расстояния к поверхности и сканирование на ней осуществляется так же, как и в СТМ, с помощью пьезокерамического XYZ-транслятора 6, причем вертикальные перемещения зонда регистрируются либо с помощью оптической системы, при которой лазерный луч отражается от зеркала 4 и попадает на фотодиод 5 (рис. 2.16 а), либо с помощью туннельного зонда 7, смонтированного над пружинной (рис. 2.16 б)). Работа АСМ возможна в двух режимах.

1. Бесконтактное взаимодействие — силы притяжения зонда к исследуемой поверхности больше сил отталкивания. С помощью пьезокристалла кантилевер колеблется с частотой, близкой к колебанию пружины ν_r , и амплитудой 2 нм (расстояние между иглой и поверхностью должно быть больше). В этом случае сила притяжения определяется выражением

$$\frac{dF(R)}{dR} = 2k \frac{\Delta\nu}{\nu_r}, \quad (2.23)$$

где $\Delta\nu = \nu - \nu_r$ — изменение частоты колебаний, вызванное притяжением зонда к поверхности, k — константа упругости пружины. Величина $\Delta\nu$ определяется по изменению амплитуды колебаний в процессе сканирования иглы по поверхности образца, изображение силы формируется в виде зависимости силы от XY-координат зонда.

2. Контактное взаимодействие — на малых расстояниях преобладают силы отталкивания. В простейшем случае зонд действует как грампластинная игла и ее колебания по вертикали отражают рельеф поверхности. В другом варианте игла и пружина колеблются при достаточно большой частоте несколько сотен герц с амплитудой 0,5 ÷ 2,0 нм. Уменьшение ам-

плитуды колебаний иглы за счет взаимодействия зонда с шероховатостью поверхности пропорционально высоте ее рельефа.

Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) [9] использует кроме вандерваальсовых сил магнитные дипольные силы. При удалении на $10 \div 50$ нм на зонд оказывают влияние практически только магнитные силы. В этом случае отклонение зонда от прямолинейного движения связано именно с магнитным взаимодействием (рис. 2.17).

В силу малых размеров иглу МСМ можно аппроксимировать магнитным диполем. Сила F , действующая на иглу, определяется соотношением

$$F = m_0 \text{grad } H, \quad (2.24)$$

где m_0 — магнитный момент иглы, H — напряженность магнитного поля.

Магнитный кластер на поверхности будет создавать вокруг себя магнитное поле, напряженность которого на расстоянии R от него равна

$$H(R) = \frac{3r(\mathbf{r}m) - m}{R^3}, \quad (2.25)$$

где \mathbf{r} — единичный радиус-вектор вдоль выбранного направления, m — магнитный момент кластера. Таким образом, сила взаимодействия между иглой МСМ и магнитным кластером равна

$$F = \text{grad} \left[\frac{3(\mathbf{r}m)^2 - mm_0}{R^3} \right]. \quad (2.26)$$

Для дипольных моментов по оси z сила взаимодействия между иглой и кластером равна $F_z = -6m_0m/z^4$, а величина градиента силового поля $dF/dz = 24m_0m/z^4$.

Например, для двух кластеров железа диаметром 10 нм ($m_0 = m \sim 9 \cdot 10^{-29}$ А·м²), расположенных на расстоянии 10 нм, значение магнитной силы взаимодействия составляет $\sim 4,9 \cdot 10^{-11}$ Н, а градиент силы — $\sim 1,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Такие величины и регистрирует МСМ. Чувствительность по магнитному потоку составляет 10^{-4} Тл.

Схема механической системы МСМ показана на рис. 2.18.

Кантилевер размещается над образцом, при этом, магнитная сила F , действующая на образец, приводит к изгибу кантилевера и вертикальному перемещению иглы. В соответствии с законом Гука это перемещение определяется механической жесткостью кантилевера со значениями

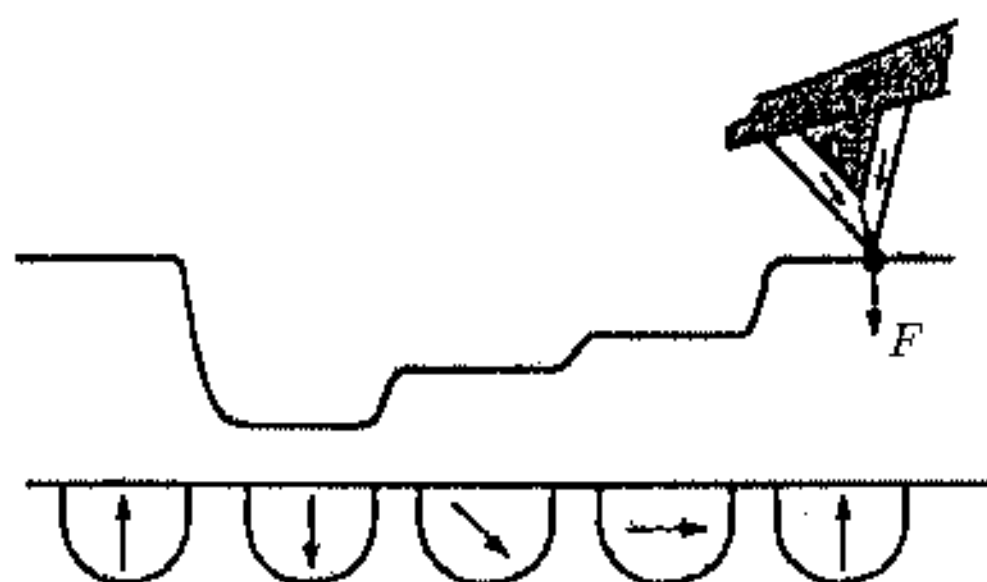


Рис. 2.17. Схема действия магнитно-силового микроскопа. Стрелки показывают ориентацию магнитных доменов на поверхности образца

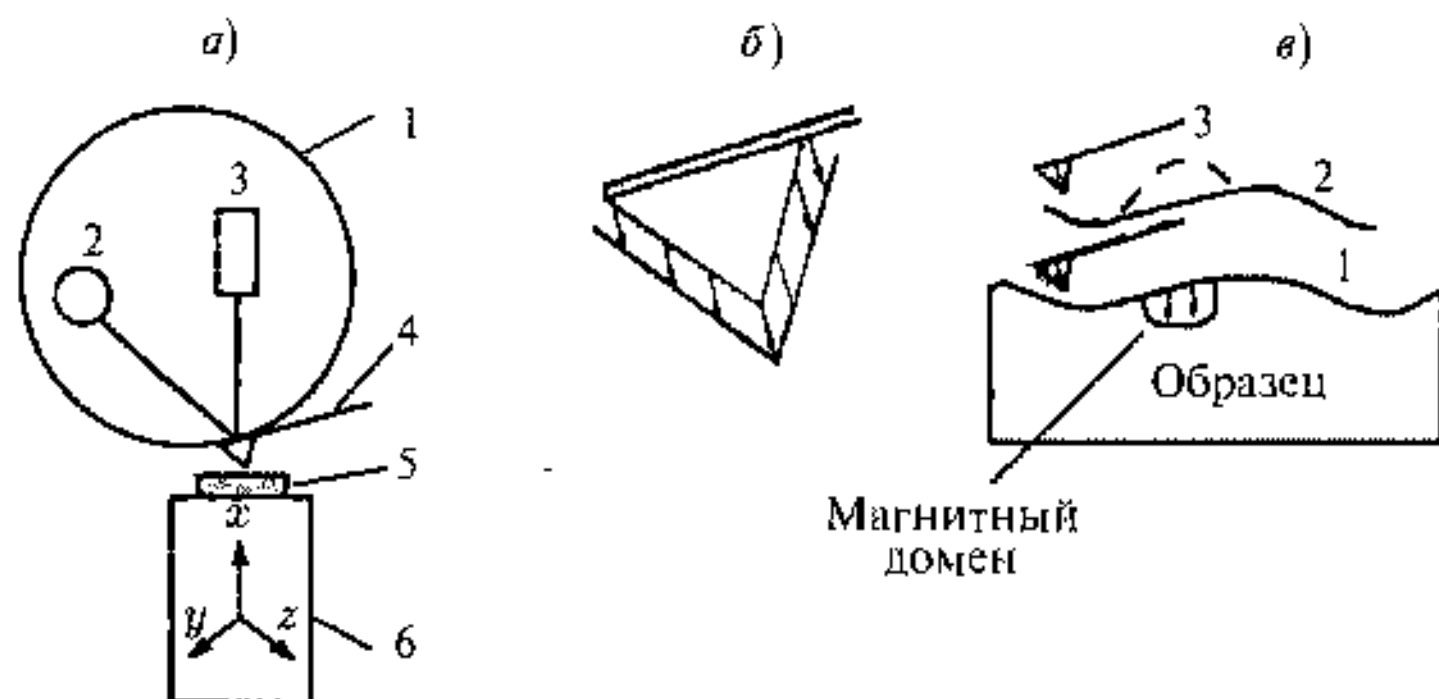


Рис. 2.18. Схема механической системы МСМ (а), игла кантилевера с ферромагнитным покрытием (б), траектория движения микроострия (в). а) 1 — датчик малых перемещений; 2 — фотодетектор; 3 — лазер; 4 — кантилевер; 5 — образец; 6 — пьезосканер; в) 1 — траектория при регистрации профиля поверхности; 2 — траектория при записи магнитного профиля; 3 — отклонение от выбранной траектории в результате взаимодействия микроострия с магнитным доменом образца

$0,1 \div 10 \text{ нм}^{-1}$. Изгиб кантилевера фиксируется с помощью датчика малых перемещений. Наиболее распространенный оптический датчик регистрирует угловые перемещения светового луча, отраженного от поверхности кантилевера, а измененное положение отраженного луча, свидетельствующее об изгибе кантилевера, определяется с помощью двухсекционного фотодетектора по разностной схеме. Результаты измерений после компьютерной обработки представляют трехмерное изображение поверхности.

При сканировании поверхности с находящимися на ней частицами необходимо отделить геометрический фактор рельефа от магнитного. Для этого во время сканирования зонд проходит по одному и тому же месту дважды. Первый раз он движется по поверхности образца в контакте с ней, при этом запоминается траектория его движения. Второй раз игла проходит по запомненной траектории над тем же участком поверхности, не соприкасаясь с ней. При повторном движении на зонд действуют уже не контактные силы, а дальнедействующие. Отклонение зонда от заранее обусловленной траектории будет определяться магнитными свойствами поверхности (рис. 2.18 в).

МСМ применяется для исследования тонких пленок, нанокластеров, нанокомпозитов и наноструктур, магнитных носителей информации, используется при оптимизации магнитной записи. Метод позволяет увидеть отдельные магнитные области и домены с размерами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

2.4. Рентгеновская спектроскопия и дифракция

Рентгеновское излучение может взаимодействовать с веществом за счет упругих и неупругих процессов. Упругое (без потери энергии), ко-

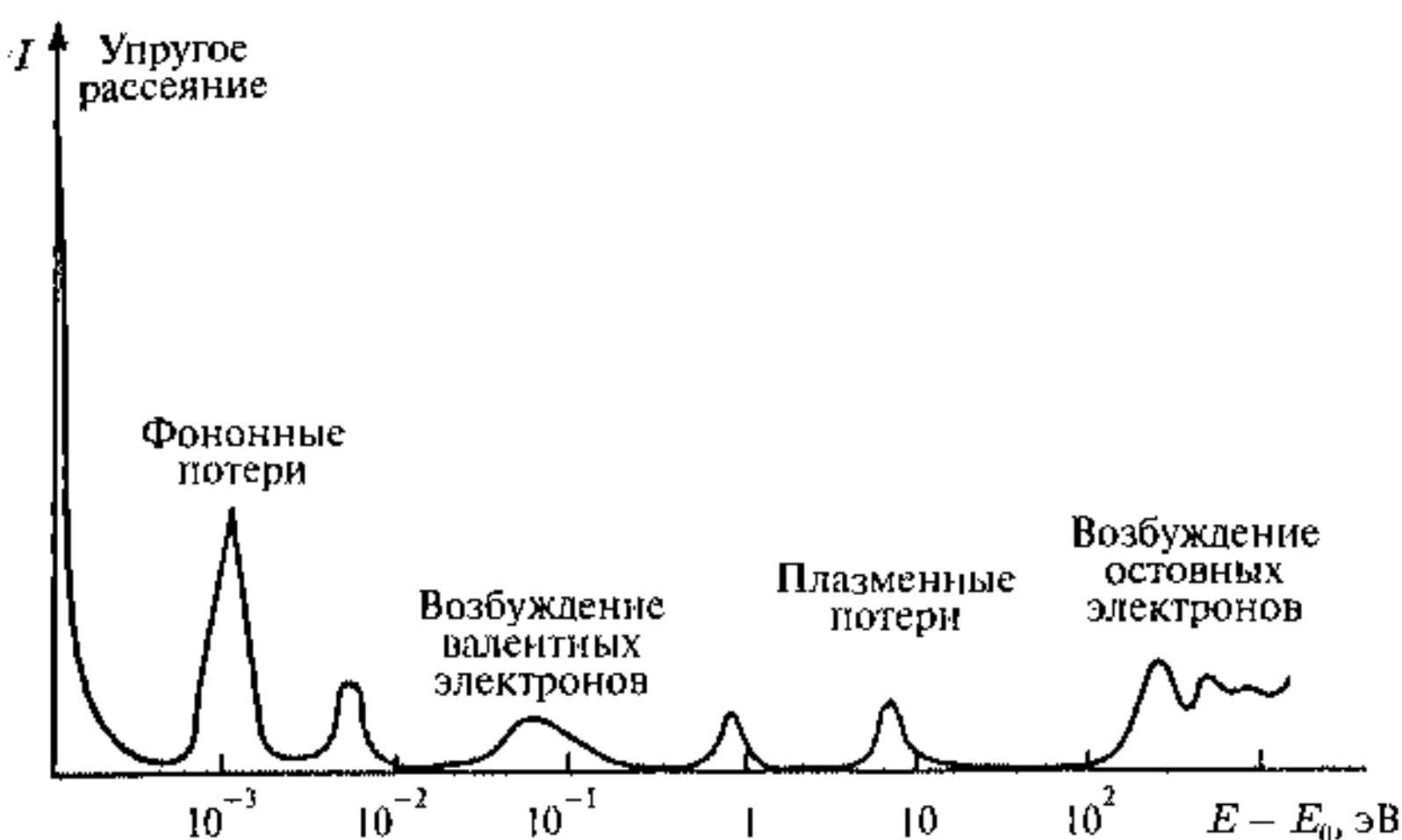


Рис. 2.19. Диаграмма энергетических потерь при неупругом рассеянии и поглощении рентгеновского излучения

герентное рассеяние рентгеновских фотонов определяется их взаимодействием с электронной оболочкой атомов и сопровождается дифракцией рентгеновского излучения, которое лежит в основе рентгеноструктурного анализа. Трансляционная симметрия кристаллической решетки вызывает возникновение интенсивности максимумов рассеянной волны — дифракционных рефлексов. Кроме этого, ближний порядок в окружении атомов порождает гладкие синусоидальные колебания упруго рассеянного фона при увеличении угла рассеяния. На явлениях дифракции основаны методы определения атомной структуры вещества, локального окружения, надмолекулярной организации, элементов частичного упорядочения и малоуглового рассеяния. Поскольку проникновение рентгеновского излучения с энергией единицы и десятки кэВ происходит на значительную толщину вещества, для изучения поверхности твердого тела, нанопленок и нанокластеров применяются методы исследования рассеяния на аморфных и частично упорядоченных образцах.

Неупругие процессы поглощения или рассеяния рентгеновского излучения включают в себя возбуждение коллективных колебаний атомных ядер (фононов) в кристаллической решетке, носителей зарядов — электронов и дырок (плазмонов), возбуждение и удаление электронов валентной зоны и внутренних оболочек атомов [10] (рис. 2.19).

При обычной энергии первичного пучка ~ 10 кэВ потери на возбуждение фононов составляют несколько мэВ, плазменные потери и потери на возбуждение электронов в валентной зоне — $0,5 \div 10$ эВ, потери на ионизацию основных атомных уровней — десятки и сотни эВ в зависимости от энергии соответствующих электронных уровней. Для очень жесткого рентгеновского излучения с энергией фотонов, значительно

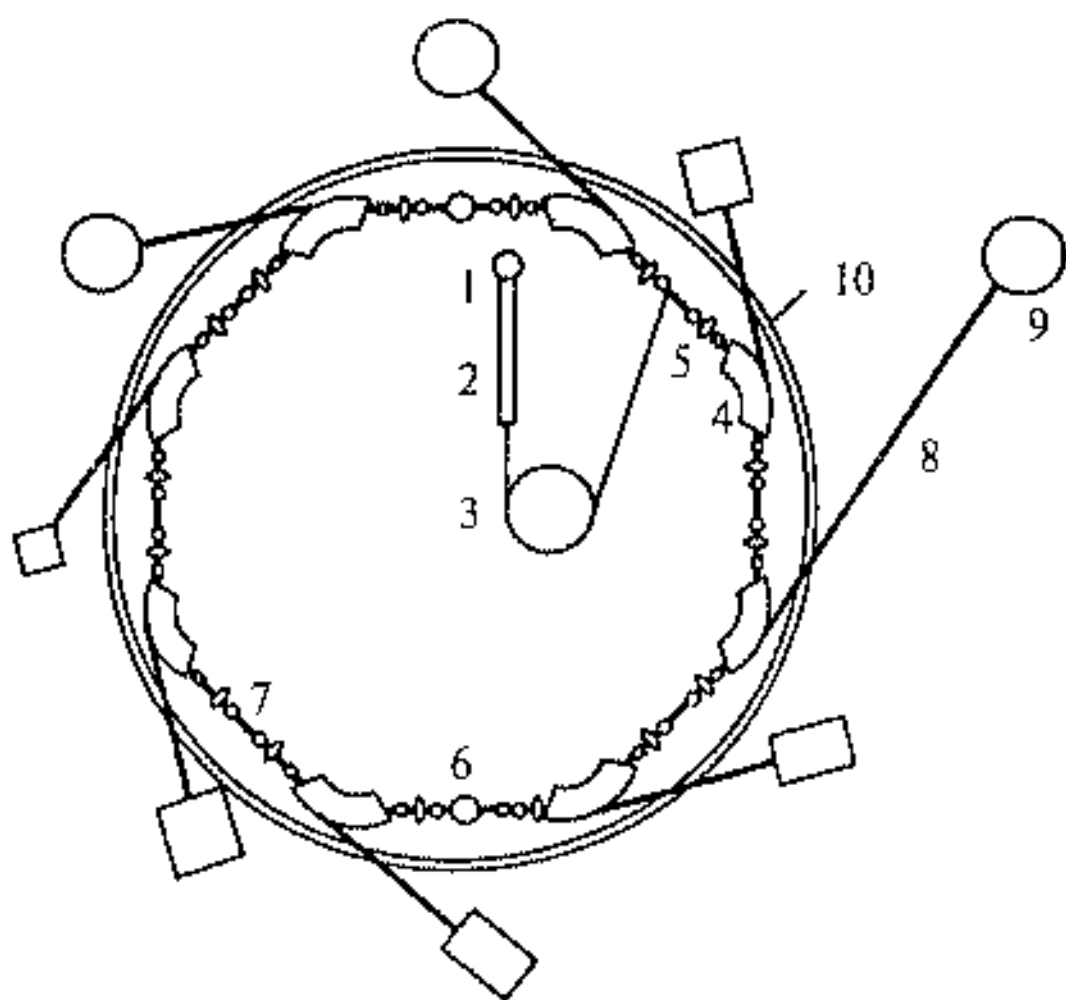
превышающей энергию связи электронов в веществе, основным механизмом неупругого рассеяния является комптоновское рассеяние фотонов на свободных электронах.

Исследование спектров фононных и плазмонных потерь позволяет получить соответственно для ядер и электронов динамические структурные характеристики, которые связаны с такими характеристиками материалов, как прочность, сжимаемость, скорость звука и т. д. Эти методы требуют высокой монохроматичности первичного излучения, поэтому их применение стало возможным только в связи с развитием применения синхротронного излучения, о чем речь пойдет дальше. Спектры плазмонных колебаний электронов в зоне проводимости металлов, полупроводников и сверхпроводников содержат информацию о механизме электропроводности, электронных переходах, т. е. о зонной структуре кластера.

Поглощение рентгеновских фотонов происходит, главным образом, с помощью фотоионизации — «выбивания» из атома остовных электронов, — что приводит к появлению вакансии на соответствующем электронном уровне и свободного фотоэлектрона. Методы рентгеновской спектроскопии поглощения основаны на изучении зависимости поглощения рентгеновского излучения от энергии первичного пучка, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии используют энергетическое и пространственное распределение фотоэлектронов (см. п. 2.5). Возбужденное состояние атома с вакансией на остовном уровне, в которое атом переходит после поглощения рентгеновского кванта, обладает временем жизни $10^{-15} \div 10^{-6}$ с, после чего переходит в более стабильное состояние, что сопровождается заполнением электронной вакансии электроном с более высоколежащего уровня. Это заполнение может проходить с испусканием рентгеновского фотона меньшей энергии (рентгеновская флуоресценция) или за счет безызлучательного двухэлектронного процесса, включающего переход одного электрона с верхней орбитали на основную вакансию с одновременным отрывом второго электрона (оже-процесс, см. п. 2.5). Рентгеновская флуоресценция и оже-процесс приводят у возникновению новых вакансий (дырок) и, таким образом, вызывают каскад вторичных процессов — испускание вторичных электронов, флуоресценцию в более мягкой области и т. д.

Перед тем как остановится на методах с применением рентгеновской дифракции и спектроскопии, необходимо дать характеристику источников рентгеновского излучения. Распространенным способом получения рентгеновского излучения являются всем известные рентгеновские трубки, которые обеспечивают рентгеновское излучение в диапазоне энергий $10^3 \div 10^4$ эВ с наиболее распространенными анодами из алюминия или магния. Однако рентгеновские трубки не обеспечивают изменение энергии в широком диапазоне, необходимом для исследования неупругих процессов. Интенсивность таких источников также крайне недостаточна. Значительный прогресс в этой области стал возможным с широким развитием и применением синхротронных источников, краткое описание которых совершенно необходимо при рассмотрении различных рентгеновских методов.

Рис. 2.20. Схема накопительного кольца: 1 — электронная пушка; 2 — линейный ускоритель; 3 — кольцевой преускоритель; 4 — поворотный магнит; 5 — система магнитных линз; 6 — радиочастотный резонатор; 7 — участок камеры для встроенных, магнитных устройств; 8 — канал; 9 — экспериментальная станция; 10 — бетонная защита



Основным элементом синхротрона является накопительное кольцо, которое представляет собой ускоритель электронов (позитронов). Электроны перемещаются по замкнутой траектории со скоростью, близкой к скорости света, испуская при этом интенсивные потоки фотонов с различными энергиями. Энергия, теряемая в виде синхротронного излучения (СИ), за каждый период обращения частиц пополняется специальной электромагнитной системой — радиочастотным резонатором. Накопительное кольцо предназначено для поддержания стационарного режима движения электронов, а не для их ускорения. На рис. 2.20 показана схема накопительного кольца — источника СИ.

Накопитель включает камеру с вакуумом $10^{-9} \div 10^{-10}$ Торр. Система магнитных диполей 4 обеспечивает круговую орбиту движения. В поворотных магнитах возникает СИ, направленное по касательной к траектории движения. Система магнитных линз 5 служит для фокусировки пучка. Электромагнитная система 6 необходима для возмещения энергетических потерь при испускании СИ. Специализированные магнитные устройства 7 — ондуляторы (unduler — образующий волны) и виглеры (wiggler — змейка) позволяют получать СИ с улучшенными характеристиками по сравнению с поворотным магнитом.

Основными параметрами накопительного кольца — источника СИ являются радиус кольца — R ($10 \div 30$ м), энергия электронов — E ($1 \div 6$ ГэВ), магнитная индукция в поворотных магнитах B ($1 \div 2$ Тл) и электронный ток

$$I = \frac{2\pi e N_e R}{c}, \quad (2.27)$$

где $R = E/(eB)$, e — заряд электрона, c — скорость света, N_e — число электронов в пучке.

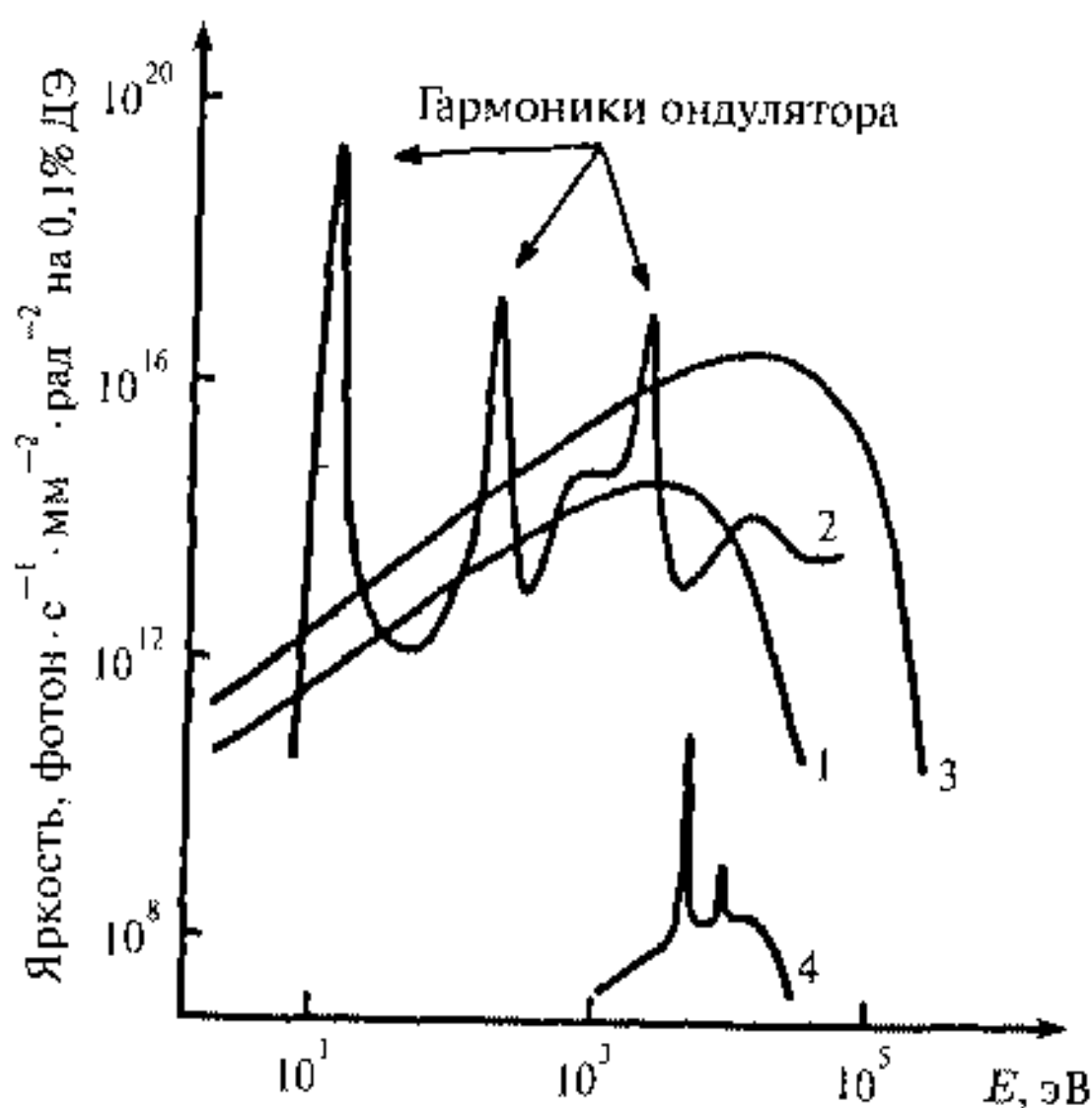


Рис. 2.21. Спектральное распределение СВЧ, генерируемое поворотным магнитом (1), ондулятором (2) и виглером (3); 4 — спектр рентгеновской трубки

Интенсивность СИ характеризуется яркостью (рис. 2.21).

СИ с поворотным магнитом характеризуется энергетическим распределением $10^1 \div 10^5$ эВ и яркостью, превышающей яркость рентгеновских трубок на несколько порядков величины. Виглер повышает яркость за счет использования магнитов с N полюсами и более сильным магнитным полем ($5 \div 10$ Тл). Ондулятор отличается от виглера увеличенным числом полюсов и более тесным их расположением. Параметры ондулятора выбираются таким образом, чтобы достичь интерференции от соседних участков искривленной траектории пучка. Интенсивность гармоник $\sim N^2$ и значительно выше интенсивности излучения как поворотного магнита так и виглера. Важным свойством СИ, отличающим его от излучения рентгеновских трубок, является его поляризация, т. е. существование выделенных направлений вектора электрического поля. СИ обладает когерентностью, причем современные источники СИ приближаются по этому свойству к лазерам. Наконец, уникальное свойство СИ состоит в его импульсной природе. Из-за релятивистских эффектов поток электронов в накопительном кольце разбивается на отдельные сгустки — банчи (bunch), протяженностью несколько сантиметров. По этой причине СИ состоит из периодических импульсов длительностью несколько десятков пикосекунд с наносекундными интервалами. Этот процесс чрезвычайно важен для исследования быстропротекающих процессов, электронного переноса, релаксационных процессов и т. д., которые важны для поверхности и исследования нанокластеров.

2.4.1. Рассеяние на аморфных и частично упорядоченных объектах. Малоугловое рентгеновское рассеяние

При рассеянии рентгеновского излучения на аморфных телах и жидкостях угловая зависимость интенсивности рассеяния не имеет резких дифракционных максимумов. Однако Фурье-преобразование плавных колебаний фона, наблюдаемых на этой зависимости, позволяет получить кривую радиального распределения атомов (РРА), максимумы которой соответствуют межатомным расстояниям. Рассеяние на образцах, включающих нанокластеры, будет демонстрировать переход от аморфных веществ к кристаллам, при этом будут возникать дифракционные максимумы, ширина которых будет зависеть от размера наночастицы следующим образом:

$$d = \frac{\lambda}{\Delta\Gamma \cos \theta}, \quad (2.28)$$

где d — диаметр кластера, λ — длина волны излучения, $\Delta\Gamma$ — полуширина дифракционного максимума, θ — угол дифракции. Выражение (2.28) полезно при определении размеров нанокластеров и позволяет оценить минимальные размеры наноблоков на уровне ~ 5 нм.

При использовании жесткого рентгеновского излучения амплитуды рассеяния на легких атомах становятся малыми и на кривых РРА проявляются только максимумы, соответствующие расстояниям между тяжелыми атомами. В связи с этим такие исследования применяются для неорганических материалов с разупорядоченной структурой и стекол.

В соединениях с частично упорядоченной структурой (нанопленки, соединения внедрения, полимеры и т. д.), а также в фазах с некристаллографической упорядоченностью (модулированные и несоразмерные фазы, квазикристаллы) типы пространственной симметрии различны для разных направлений и для разных компонентов образца. Так, интеркаляты слоистых соединений в виде нанопленок с параллельным расположением слоев и дальним порядком внутри слоя дают дифракционную картину в виде узких рефлексов наряду с размытыми диффузионными полосами.

В основе метода малоуглового рассеяния лежит явление рассеяния рентгеновских фотонов на оптических неоднородностях образца как единого целого (кластерах, порах) с размерами несколько десятков нанометров. Измеряется зависимость спада интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния в угловом диапазоне от нескольких угловых минут до нескольких градусов, т. е. в интервале изменения волнового вектора $0 < k \leq 0,2$. На дифрактограмме в малоугловой области также могут проявляться дифракционные максимумы, соответствующие отражениям от атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием от 10 до 50 нм. Периодическая структура может быть образована упаковкой полимерных глобул, нанокластеров, молекулярных агрегатов. Анализ кривой спада интенсивности рассеянного излучения дает возможность оценить средний размер кластера (области неоднородности), а также распределение кластеров по размерам и форме [11–14].

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния применяется для определения морфологии полимеров, коллоидов, наночастиц, исследования фазовой сегрегации в аморфных стеклах, зародышеобразования, росте кристаллов, аморфизации и т. д.

2.4.2. Рентгеновская спектроскопия поглощения: EXAFS, XANS, NEXAFS

В методах рентгеновской спектроскопии поглощения измеряется коэффициент поглощения μ в зависимости от энергии падающего излучения $\mu = \mu(E)$.

$$\mu = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right), \quad (2.29)$$

где I_0 и I_t — соответственно интенсивность падающего и прошедшего излучения.

Как уже отмечалось, для получения спектров поглощения используется СИ. На рис. 2.22 приведены типичные спектры поглощения.

На фоне монотонного снижения $\mu(E)$ с ростом энергии излучения при определенных энергиях коэффициент рентгеновского поглощения резко возрастает. Это резонансное поглощение обусловлено фотоионизацией атомов определенного элемента и лежит в основе метода EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). В результате фотоионизации кристалла возникают электроны в направлении вдоль и обратно направлению пучка рентгеновского излучения. Для упруго рассеянных электронов рассеяние назад вызывает осцилляции сечения фотоионизации по мере роста энергии фотоэлектрона, и характерная длина волны и энергия излучения соответствуют значениям, кратным расстояниям до ближайших атомов. Чтобы отделить изменение сечения фотоионизации, связанное с самим атомом, от изменения, обусловленного рассеянием соседних атомов, используется функция тонкой структуры χ в виде

$$\chi = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (2.30)$$

где σ_0 — сечение свободного атома, σ — сечение атома в твердом теле. Для однократного рассеяния назад

$$\chi(k) = -k^{-1} \sum_i A_i(k) \sin [2kR_i + \phi_i(k)], \quad (2.31)$$

где k — амплитуда волнового вектора фотоэлектрона, суммирование проводится по сфере окружающих ближайших атомов, R_i — расстояние от точки выхода фотоэлектрона до i -оболочки, $2kR_i$ — фазовый множитель, связанный с путями выхода наружу и возвращения электрона назад к точке испускания, $\phi_i(k)$ определяет сдвиг фазы. Если пренебречь $\phi_i(k)$, то Фурье-преобразование $\chi(k)$ ведет к зависимости с максимумами при R_i , которое есть функция радиального распределения вблизи атома подвергнутого фотоионизации. На рис. 2.22 *в, г* приведены функция $\chi(k)$ и ее

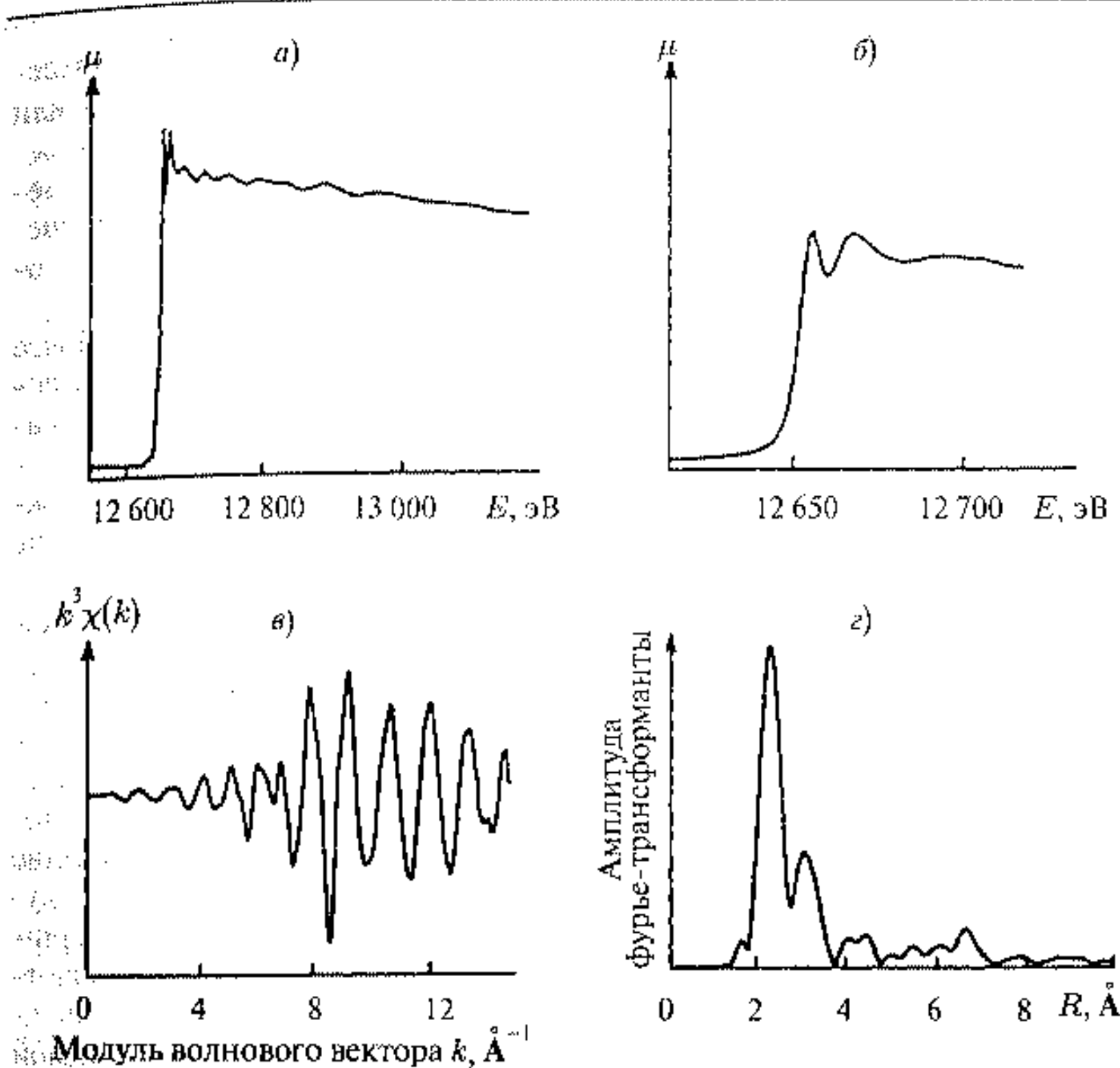


Рис. 2.22. Спектры рентгеновского поглощения EXAFS и их обработка: а) экспериментальный спектр EXAFS; б) область XANES; в) нормализованный EXAFS (осциллирующая область); г) Фурье-преобразование нормализованного EXAFS, максимумы соответствуют координационным сферам вокруг центрального атома

Фурье-представление, которые позволяют оценить характер осцилляций и электронного распределения.

Выделяется два типа тонкой структуры рентгеновского поглощения: околокраевую XANES (X-ray absorption near-edge structure), рис. 2.22 б и протяженную осцилляционную структуру, выраженную функцией $\chi(k)$. Структура XANES занимает энергетическую область от ~ 50 эВ перед краем поглощения до $100 \div 150$ эВ после края и представляет собой набор резонансных полос, порождаемых переходами электрона с основного на вакантные уровни вплоть до его полного отрыва от атома (фотоионизации) и более уширенные полосы за краем поглощения, отвечающие электронным переходам в квазисвязанные состояния. Структура EXAFS, связанная с рассеянием фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения, наблюдается в интервале энергий $100 \div 1000$ эВ выше края поглощения.

Методом XANES исследуют электронное строение вещества, определяют симметрию и энергии вакантных молекулярных (в молекулах) или электронных зон, лежащих выше уровня Ферми в твердом теле. Таким методом можно определить степень окисления поглощающего атома и симметрию его координационной сферы [14].

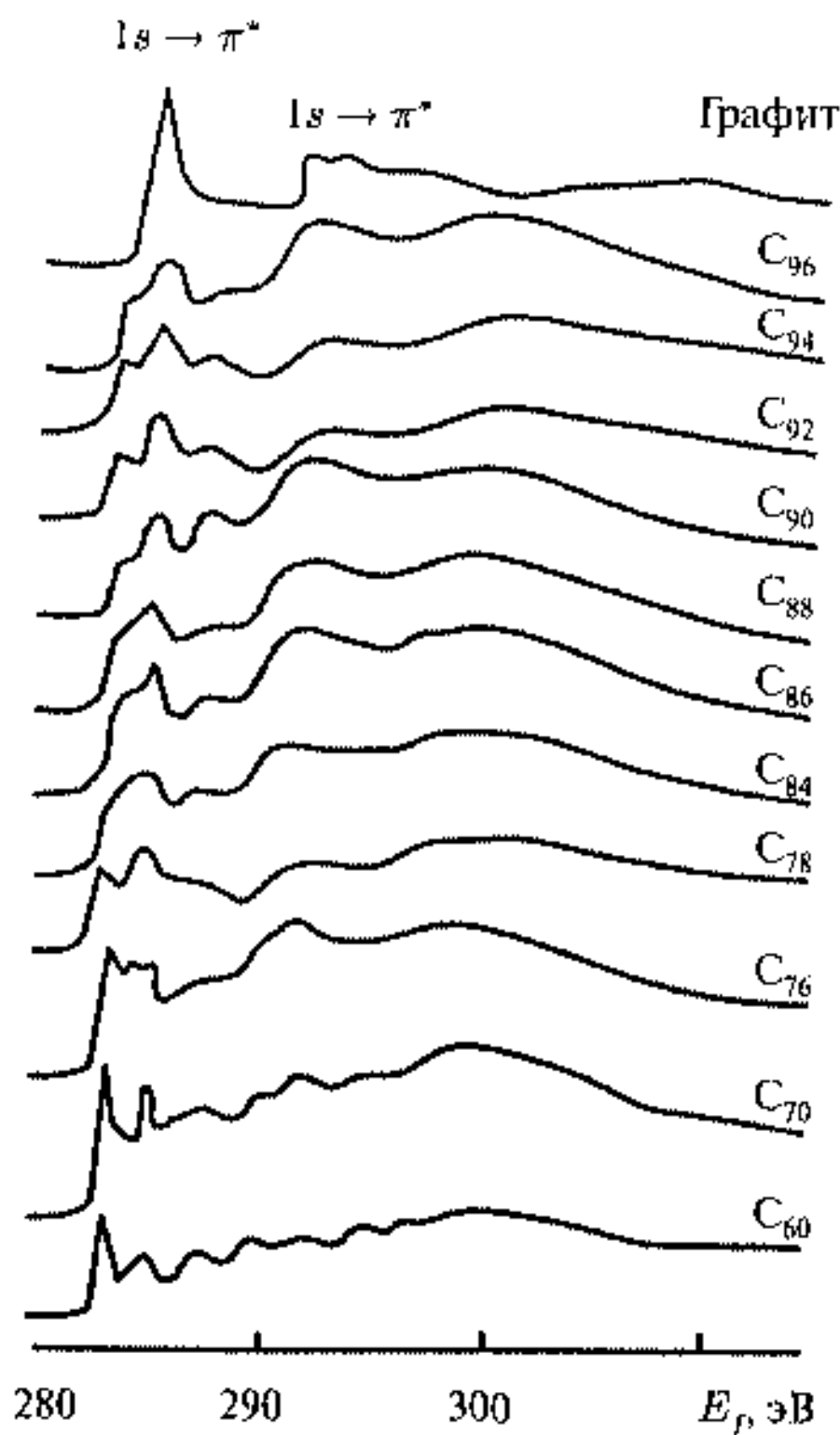


Рис. 2.23. Спектры NEXAFS К-края атома углерода для ряда фуллеренов C_n ($n=60 \div 96$). Указаны электронные переходы, вносящие вклад в соответствующие спектры поглощения

ся различить поверхностные состояния металла, например, соединения атомов поверхности $Cu\{111\}$ с адсорбированными атомами I [15]. Необходимо отметить при этом соответствие данных EXAFS результатам ДМЭ.

В мягкой рентгеновской области на краях поглощения легких атомов, таких как B, C, N, O, F при энергии возбуждения $100 \div 1000$ эВ тонкая структура края поглощения обозначается как NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure) [16].

Мягкое рентгеновское излучение сильно поглощается веществом при длине свободного пробега фотонов несколько десятков нанометров, поэтому метод NEXAFS используется для исследования поверхности. Однако спектры нужно регистрировать в вакууме или в атмосфере гелия

Анализ EXAFS дает более обширную информацию о локальном окружении поглощающего атома, о типе и числе ближайших соседей и межатомных расстояниях в сфере радиусом $5 \div 6$ Å.

Спектры EXAFS получают после поглощения рентгеновского излучения тонкой пленкой. Для изучения кластеров и наночастиц применяются различные подложки и носители, особенно содержащие легкие элементы. В этом случае практически все металлические атомы представляются поверхностными и возможно достижение необходимой чувствительности и точности, подобной массивному материалу. Для изучения поверхности монокристаллов этот метод не обладает необходимой чувствительностью и не применяется. Однако при адсорбции тяжелого атома на поверхность кристалла металла удается

различить поверхностные состояния металла, например, соединения атомов поверхности $Cu\{111\}$ с адсорбированными атомами I [15]. Необходимо отметить при этом соответствие данных EXAFS результатам ДМЭ.

по выходу фототока. Спектроскопия NEXAFS широко используется при исследовании адсорбированных молекул, монослоев и т. д. Этим способом были исследованы и охарактеризованы тонкие пленки высших фуллеренов [17] (рис. 2.23).

Осцилляционная компонента тонкой структуры в спектрах NEXAFS проявляется слабо, однако эти спектры чувствительны к дальнему окружению и позволяют идентифицировать конформации длинных углеводородных фрагментов и индивидуальные углеводородные кластеры C_n с $n \leq 96$.

2.5. Электронная спектроскопия

В предыдущем пункте читатель уже проследил пути поглощения и неупругого рассеяния рентгеновского излучения. При этом регистрировались фотоны. В этом пункте внимание будет уделено методам, основанным на регистрации электронов, которые возникают опять же после действия рентгеновского излучения, а также после поглощения ультрафиолетового излучения или электронного пучка. Длина свободного пробега электронов сильно зависит от их энергии, однако она меняется в пределах от ~ 100 до 1 нм при изменении энергии от 1 эВ до 1 кэВ соответственно, проходя через минимум $\sim 0,5$ нм при 100 эВ [1]. В связи с этим все эти методы эффективны для изучения поверхности, а так же для объектов с наноразмерами. Будут рассмотрены три весьма распространенных и эффективных метода: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультрафиолетовая электронная спектроскопия (УФЭС) и электронная Оже-спектроскопия (ЭОС).

2.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС основана на весьма простом процессе, при котором поглощение фотона с энергией $h\nu$ в поверхностном слое электроном с энергией связи E_b сопровождается выходом электрона из твердого тела с кинетической энергией

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_b. \quad (2.32)$$

Таким образом, энергетическое распределение фотоэлектронов должно отражать распределение электронных состояний поверхности твердого тела. В РФЭС могут быть использованы фотоны, энергия которых превышает работу выхода твердого тела, что исключает использование ближнего ультрафиолета и область видимого света. До развития и применения СИ существовало в основном два источника излучения для РФЭС: рентгеновские трубки на основе алюминия и магния с энергиями 1486,6 и 1253,6 эВ соответственно и газоразрядные лампы на основе He и других инертных газов. В случае с He две основные линии излучения связаны с фотонами с энергиями 21,2 и 40,8 эВ и относятся к области УФЭС. Промежуточные энергии, восполняемые с помощью СИ, также относятся к РФЭС.

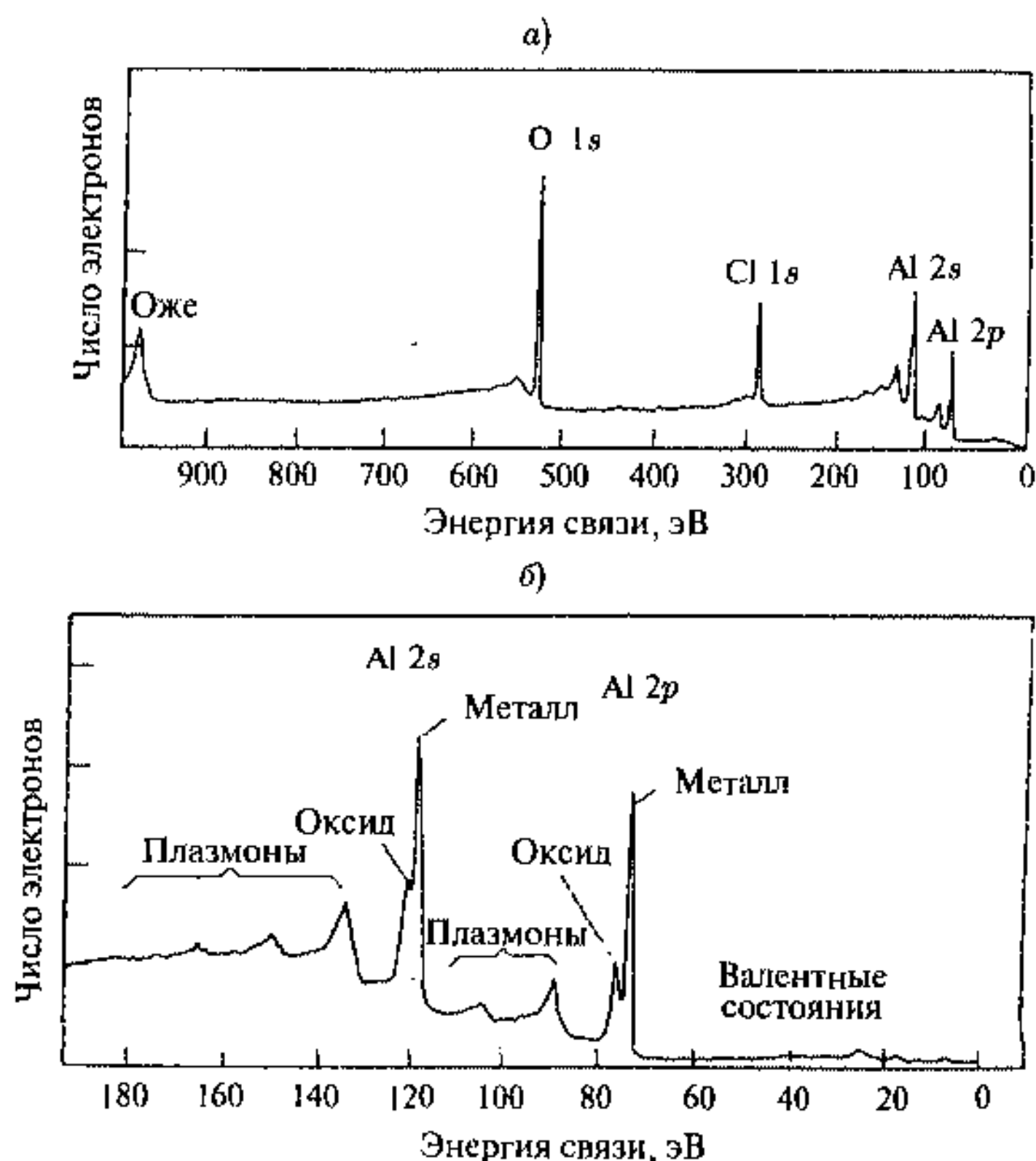


Рис. 2.24. Спектры РФЭС окисленной поверхности Al с адсорбированными атомами хлора, полученные с помощью монохроматического рентгеновского излучения K_{α} -линии Al: а) полный спектр с обозначением основных исходных основных уравнений; б) спектр в области малых энергий связи, отмечены структуры, связанные с возбуждением плазмонов и оксида алюминия

Распределение по энергии фотоэлектронов, покидающих поверхность, определяется с помощью различного рода электростатических анализаторов. Типичный спектр РФЭС приведен на рис. 2.24.

В спектре представлены узкие линии основных состояний атомов поверхности. Кроме того, существуют широкие линии, связанные с неупругими потерями, которые следуют за первичным возбуждением основного уровня. Более тонкая структура спектра показана на рис. 2.24 б). Линии поверхности Al связаны с многократными плазмонными потерями, кроме того, за счет химического сдвига отчетливо видны линии оксида алюминия. Все эти уширения становятся понятными, если учесть, что простое соотношение (2.32) точно не выполняется и необходимо рассматривать релаксационные процессы в атоме и в окружающем этот атом твер-

дом теле, которые сопровождают экранирование и исчезновение дырки в основной оболочке атома после удаления фотоэлектрона. Эти процессы можно записать в виде уравнения

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_b + E_a + E_r, \quad (2.33)$$

где E_b и E_r — дополнительные энергии релаксации атома и твердого окружения, которые составляют несколько электронвольт (E_b составляет несколько сот электронвольт).

В процессе вылета фотоэлектрона можно рассмотреть два крайних случая: приближение мгновенного возмущения атома и адиабатическое приближение, когда атом успевает перестраиваться после возмущения. На рис. 2.25 представлены схематично эти два приближения.

Приближение мгновенного возмущения более справедливо из-за быстротечности процесса фотоионизации, тогда можно ожидать появления спутной структуры, связанной с «встряской атома» (если валентный электрон при возбуждении переходит в связанное состояние) и «стряхиванием» (если валентный электрон при возбуждении переходит в несвязанное состояние континуума и ионизируется).

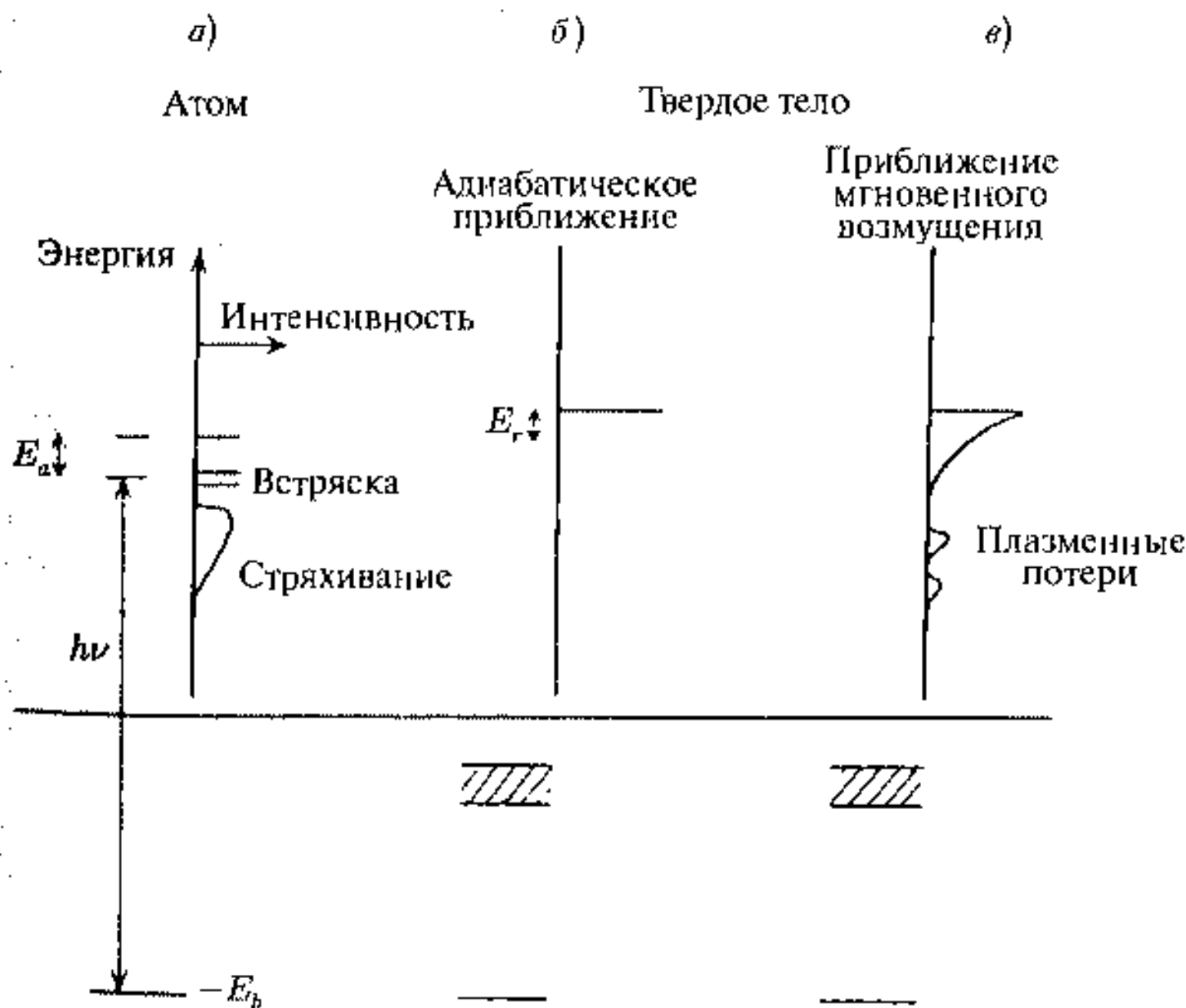


Рис. 2.25. Схема уровней энергии и спектров фотоэмиссии основных уровней атома в приближениях мгновенного возмущения (а, в) и адиабатического приближения (б) для атома (а) и твердого тела (б, в)

Эти рассуждения позволяют в общих чертах понять положение и форму линий на рис. 2.24. Однако основное достижение РФЭС лежит в нахождении химических сдвигов, например, оксида алюминия относительно металлического алюминия.

На рис. 2.26 приведены для примера $1s$ -фотоэлектронные спектры атома азота, входящего в металлокомплекс кобальта, демонстрирующие чувствительность РФЭС к различному электронному окружению и связям азота.

Хотя затруднительно теоретически вычислить точные значения таких сдвигов, экспериментально важно определение химических сдвигов для составления картотеки соединений и идентификации неизвестных соединений. В частности, таким способом возможно изучение хи-

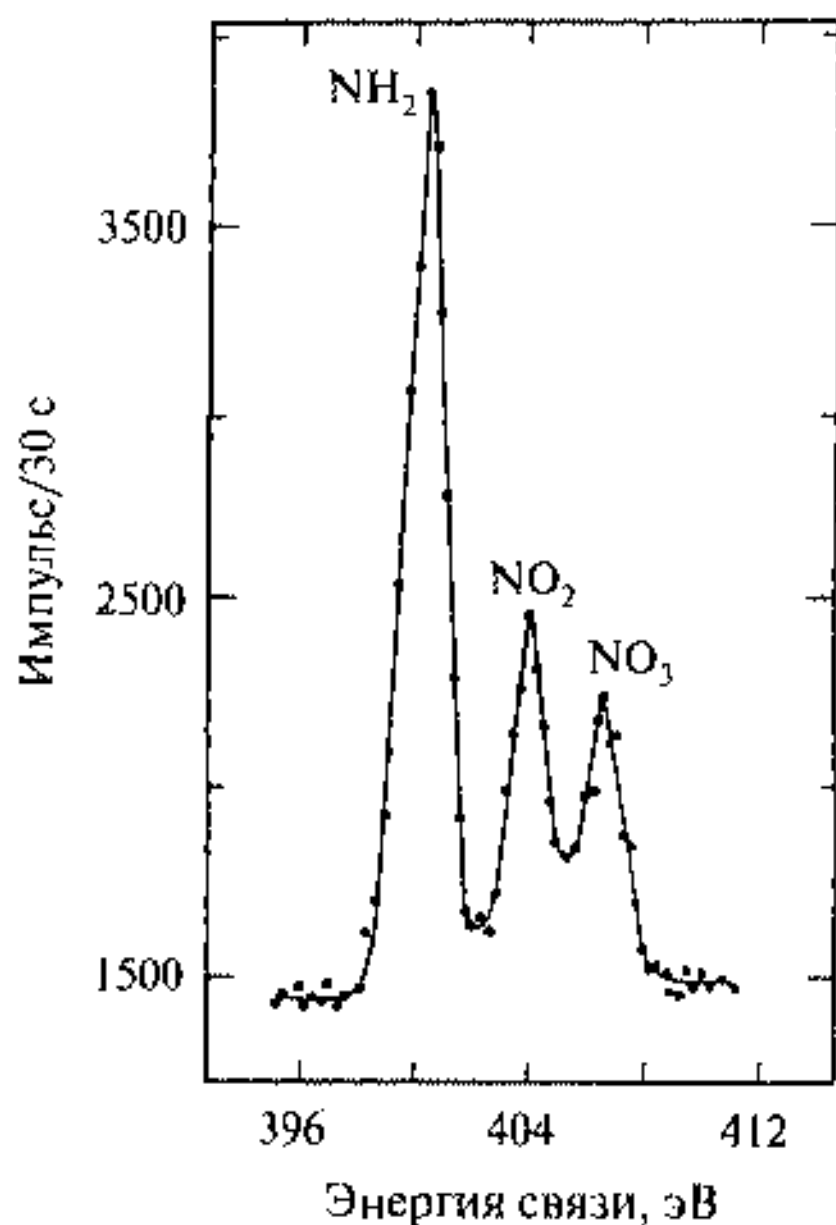


Рис. 2.26. $1s$ -фотоэлектронный спектр атома азота в $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{NO}_3$ [18]

мических реакций на поверхности, образование кластеров и т. д. Необходимо отметить также, что для нахождения нулевой энергии отсчета химического сдвига, которая должна соответствовать энергии уровня Ферми вводится корректировка на конкретный прибор, соответствующая работе выхода внутренних металлических частей спектрометра ($\phi_{\text{спес}} \sim 4$ эВ).

Спектроскопия РФЭС основных уровней обеспечивает аналитический состав поверхности и может быть названа электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА). Это название впервые было дано Зигбаном с сотрудниками, которые могут считаться первооткрывателями этого метода [19].

Перспективным направлением РФЭС стала спектроскопия с угловым разрешением, которое стало возможным благодаря

опять же применению СИ. Метод основан на регистрации пространственного распределения фотоэлектронов с определенной энергией (рис. 2.27).

Анализ этого распределения позволяет выделить вклад рассеяния уже на определенном месте поверхности, т. е. выделить вклад дифракции. В отличие от методов ДМЭ и ДОБЭ фотоэлектронная дифракция наблюдается как при наличии, так и в отсутствии дальнего порядка в атомной структуре поверхности. Таким способом изучаются процессы, проходящие на поверхности: адсорбция, десорбция, атомная диффузия фазовых переходов

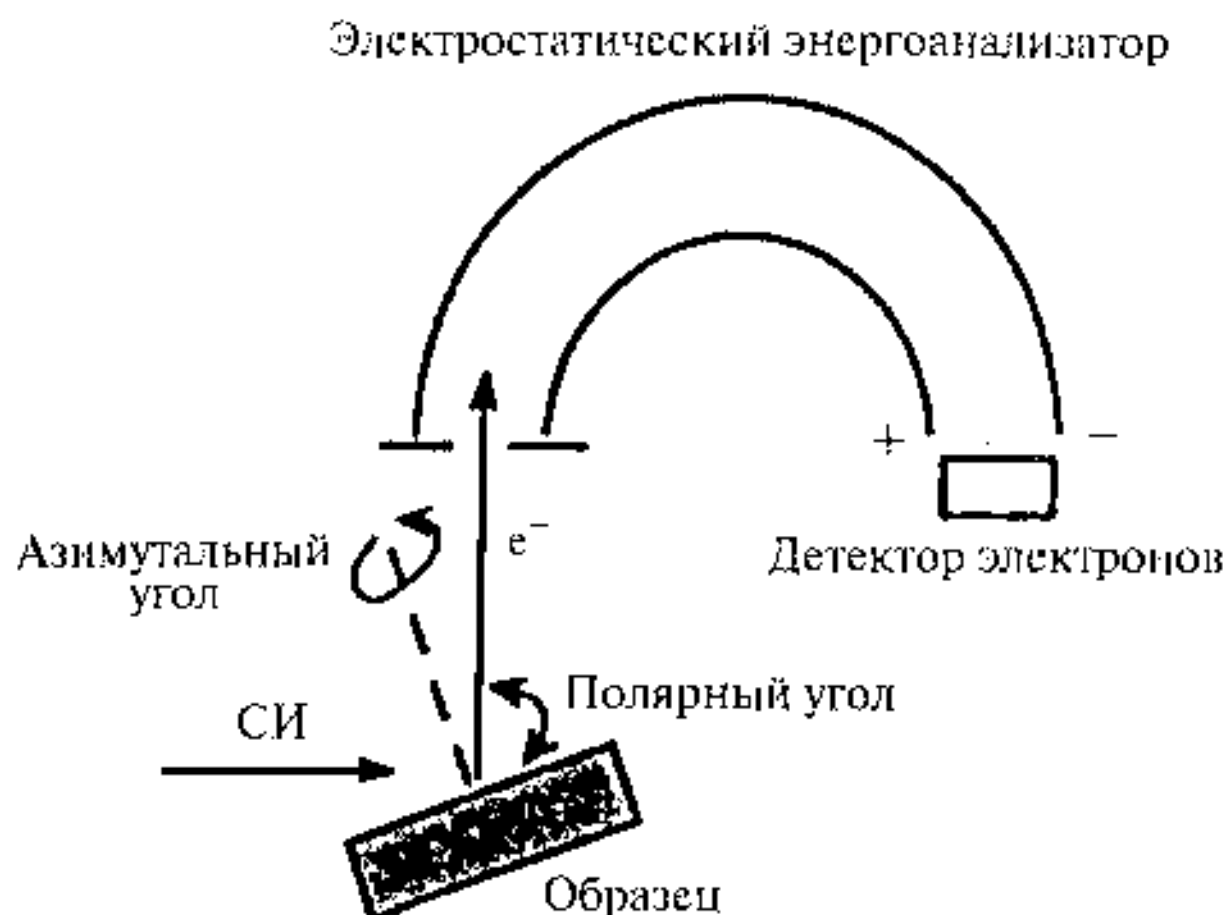


Рис. 2.27. Схема получения РФЭС с угловым разрешением

и т. д. Фотоэлектронную дифракцию можно применять для структурных исследований тонких пленок, эпитаксиальных покрытий, оксидных слоев, агрегатов внедрения и т. д. В результате подобных исследований появился новый метод структурного исследования поверхности — фотоэлектронная голография [20].

Экспериментальные данные получают в результате варьирования ориентации образца (азимутальное и полярное сканирование) и энергии СИ. Метод позволяет воссоздать локальное пространственное расположение атомов в радиусе $0,5 \div 2$ нм вокруг ионизованного атома с точностью в определении атомных позиций до $2 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$ нм.

2.5.2. Ультрафиолетовая электронная спектроскопия

Ультрафиолетовая электронная спектроскопия (УФЭС) преимущественно используется для получения данных о сравнительно слабо связанных и менее локализованных валентных электронах. По сравнению с РФЭС для возбуждения электронов здесь используются гораздо более низкие энергии фотонов газоразрядных источников He (21,2 эВ и 40 эВ), также других инертных газов. Это повышает энергетическое разрешение УФЭС по сравнению с РФЭС, и, кроме того, энергия фотонов в методе РФЭС намного превосходит порог фотоионизации, так что соответствующие сечения обычно малы, что снижает эффективность этого метода. Использование низких энергий фотонов в УФЭС позволяет исследовать лишь валентные уровни. Эти состояния включают заполненные состояния валентной зоны чистых поверхностей твердого тела, а также состояния связывающих орбиталей адсорбированных молекул. На этих двух характеристиках и основано два основных применения УФЭС.

Первая область связана с исследованием поверхностной электронной структуры, т. е. структуры электронных зон чистых поверхностей и упорядоченных слоев адсорбированных на них атомов.

Вторая область включает идентификацию молекулярных образований на поверхности и здесь УФЭС может быть использована для характеристики процесса их образования и распада, энергий связи и т. д.

Применение УФЭС для изучения зонной структуры поверхности

Происхождение спектров фотоэлектронов может быть представлено в рамках модели свободных электронов для упорядоченного твердого тела. Электрон в валентной зоне бесконечного твердого тела и в некотором приближении в поверхности с достаточным числом слоев представляется в виде плоской волны, которую ввел Блох, с импульсом \mathbf{k} и энергией $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$, где m — масса электрона. Изменение импульса при рассеянии на величину вектора обратной решетки \mathbf{G} не приводит к каким-либо изменениям, что означает, что при фотоэмиссии электрона законы сохранения энергии и импульса выполняются для твердого тела как целого, принимая импульс отдачи, равный \mathbf{G} . Это дает возможность рассмотреть схему приведенных зон, в которой переход между зонами не сопровождается изменением величины \mathbf{k} и является вертикальным по энергии. На рис. 2.28 приведена демонстрация этого рассуждения в виде межзонного перехода, инициированного поглощением фотона для расширенной и приведенной зон.

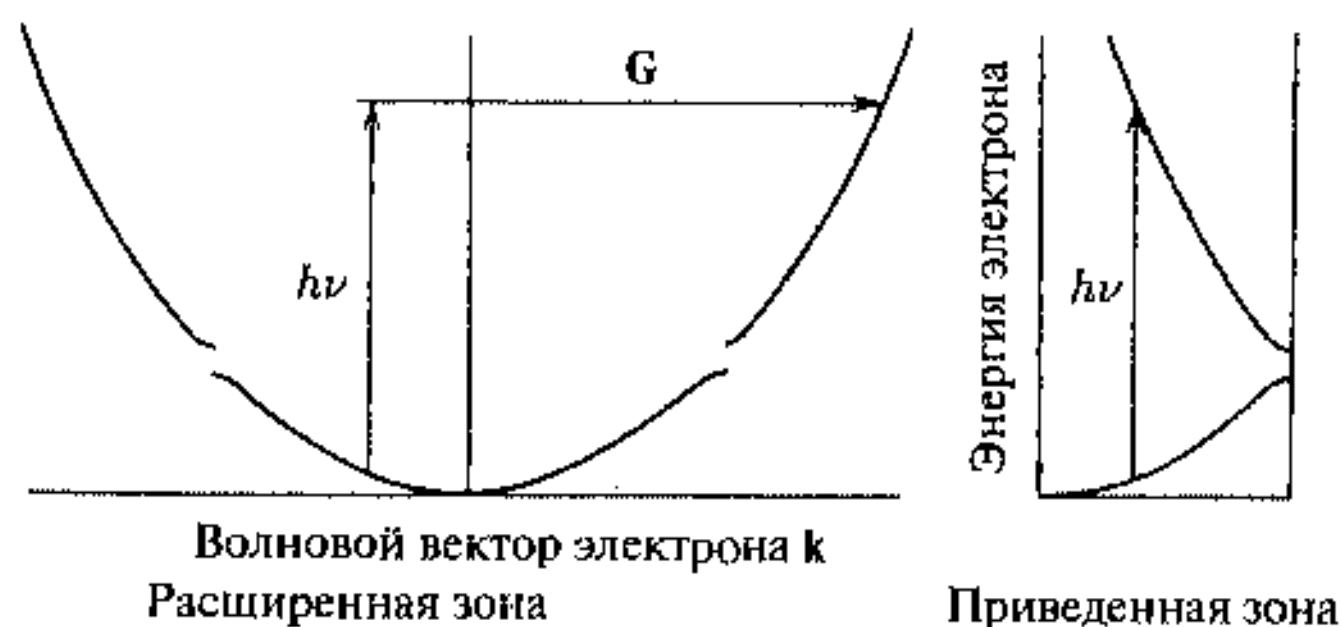


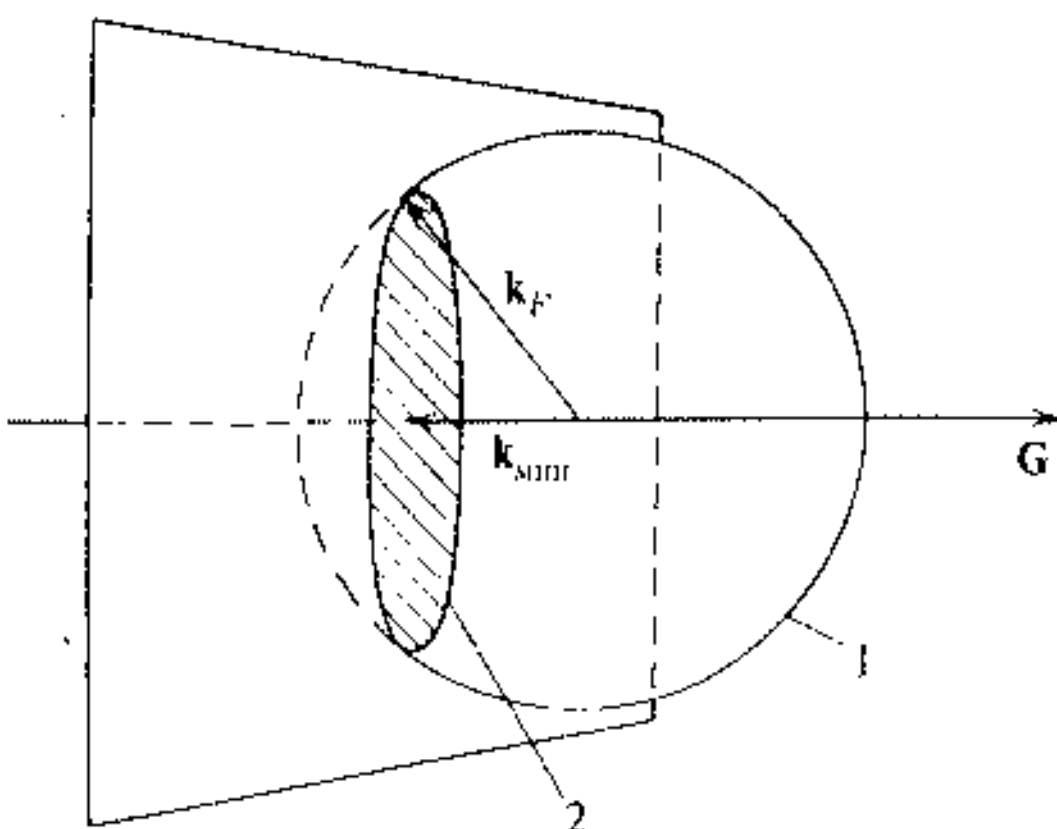
Рис. 2.28. Схемы валентных зон в модели свободных электронов с фотоэмиссией электрона

В схеме расширенных зон электрон подвергается брэгговскому отражению, приводящему к добавлению вектора \mathbf{G} к вектору \mathbf{k} для определения возникающего состояния. В схеме приведенной зоны этот переход происходит с сохранением вектора \mathbf{k} и является вертикальным.

Для электрона вне границ зоны, как и для свободного электрона в твердом теле, можно записать закон сохранения энергии в виде

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) = h\nu, \quad (2.34)$$

Рис. 2.29. Диаграмма в k -пространстве включает плоскость (2.35), которая пересекает сферу Ферми, в результате чего появляется диск начальных состояний, обуславливающих прямые переходы с поглощением фотона с энергией $h\nu$, $k_{\text{мин}}$ и k_F (значения импульса на поверхности Ферми) соответствуют минимальному и максимальному значениям импульса начального состояния: 1 — сфера Ферми; 2 — диск разрешенных начальных состояний



которое после записи в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot [(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - k^2] = h\nu$$

сводится к

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{2m^2}{\hbar} \cdot h\nu - G^2. \quad (2.35)$$

Читатель без труда может заметить, что правая часть (2.35) постоянна при заданных $h\nu$ и G , поэтому это уравнение представляет собой уравнение плоскости, перпендикулярной G в k -пространстве.

Чтобы охарактеризовать процесс фотоэмиссии, примем, что состояния с начальным вектором k должно быть занятым, т. е. оно должно находиться внутри поверхности Ферми, которая для простых металлов представляет собой сферу, полностью расположенную в пределах первой зоны Бриллюэна.

Область начальных состояний может быть представлена наглядной схемой (см. рис. 2.29).

Плоскость уравнения (2.35) пересекает сферу Ферми, в результате чего возникает диск состояний, которые могут вносить вклад

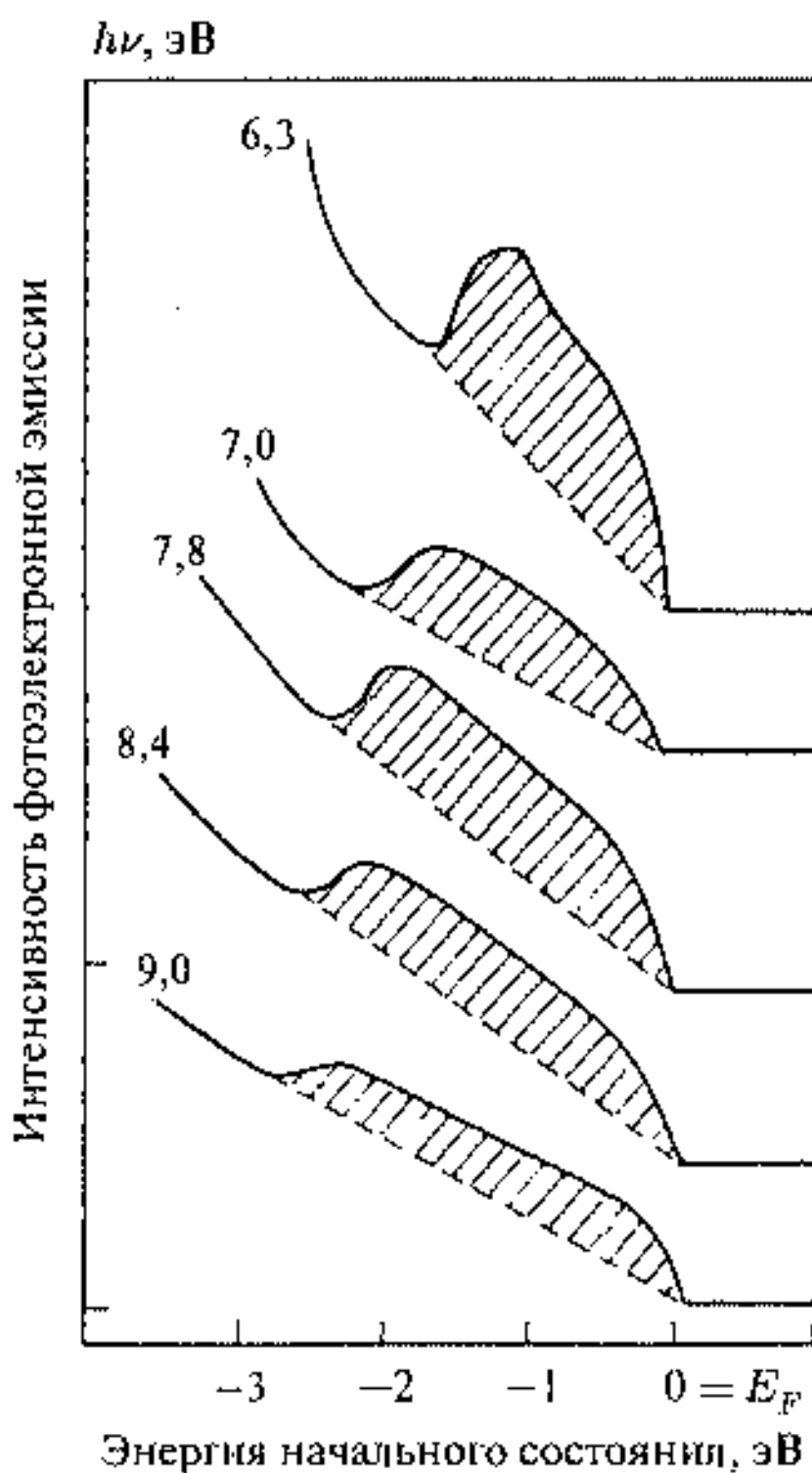


Рис. 2.30. Спектры УФЭС для Ag при различных энергиях фотонов. Штрихами показаны области доступных s - p начальных состояний [21]

в фотоэмиссию. В эту область входят значения волнового вектора от его максимума на поверхности Ферми на краю диска до минимума в центре, зависящего от $h\nu$ и G . Таким образом, должен быть максимум и минимум энергий анализируемых состояний.

Действительно, в спектрах фотоэлектронов (рис. 2.30), полученных для Ag при различных значениях энергии фотонов, наблюдались области начальных электронных s - p состояний, которые зависят от энергии фотона.

По оси абсцисс отложена величина $E - h\nu + \phi$, где E — кинетическая энергия фотоэлектронов, ϕ — работа выхода. Максимальные энергии соответствуют энергии Ферми, ниже которой на рис. 2.30 находится разброс энергий электронов. Было определено, что нижние пределы прямой эмиссии (заштрихованные области) достаточно хорошо соответствуют модели свободных электронов.

Необходимо отметить, что подобный подход годится для исследования кристаллических поверхностей с угловым разрешением, особенно с применением синхротронного излучения.

Применение УФЭС для исследования адсорбированных молекул

УФЭС позволяет идентифицировать адсорбированные молекулы и проследивать образование хемосорбированных агрегатов и каталитических превращений на поверхности. На рис. 2.31 приведены спектры УФЭС поверхности никеля с адсорбированными на ней молекулами бензола с использованием излучения 21,2 эВ.

Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр газообразного бензола (g), который состоит из серии полос, соответствующих определенному начальному электронному состоянию и молекулярному орбитальному состоянию молекулы (более высокое разрешение даст колебательные состояния). На рис. 2.31 *а* сплошной линией показан спектр УФЭС чистой поверхности никеля, штриховой — фотоэмиссионный спектр после экспозиции этой поверхности в парах бензола при комнатной температуре, на рис. 2.31 *б* представлен разностный спектр, а на рис. 2.31 *в* разностный спектр после конденсации бензола на поверхности никеля при 150 К. Все разностные спектры сохраняют линии адсорбата, что позволяет сделать заключение о том, что, с одной стороны, с помощью метода возможна идентификация молекул, а с другой стороны, что молекула бензола не разрушается при посадке на поверхность. Однако есть и различия, появляется новая линия, обозначенная буквой π , что связано с хемосорбцией молекулы бензола. Эти данные помогают выявить молекулярную орбиталь, которая ответственна за химическую связь с молекулой бензола и установить ориентацию молекулы относительно поверхности. Для бензола связывающей орбиталью является состояние π -типа, при котором электроны локализованы вне плоскости молекулы и если эта орбиталь осуществляет гибридизацию с поверхностью, то это означает,

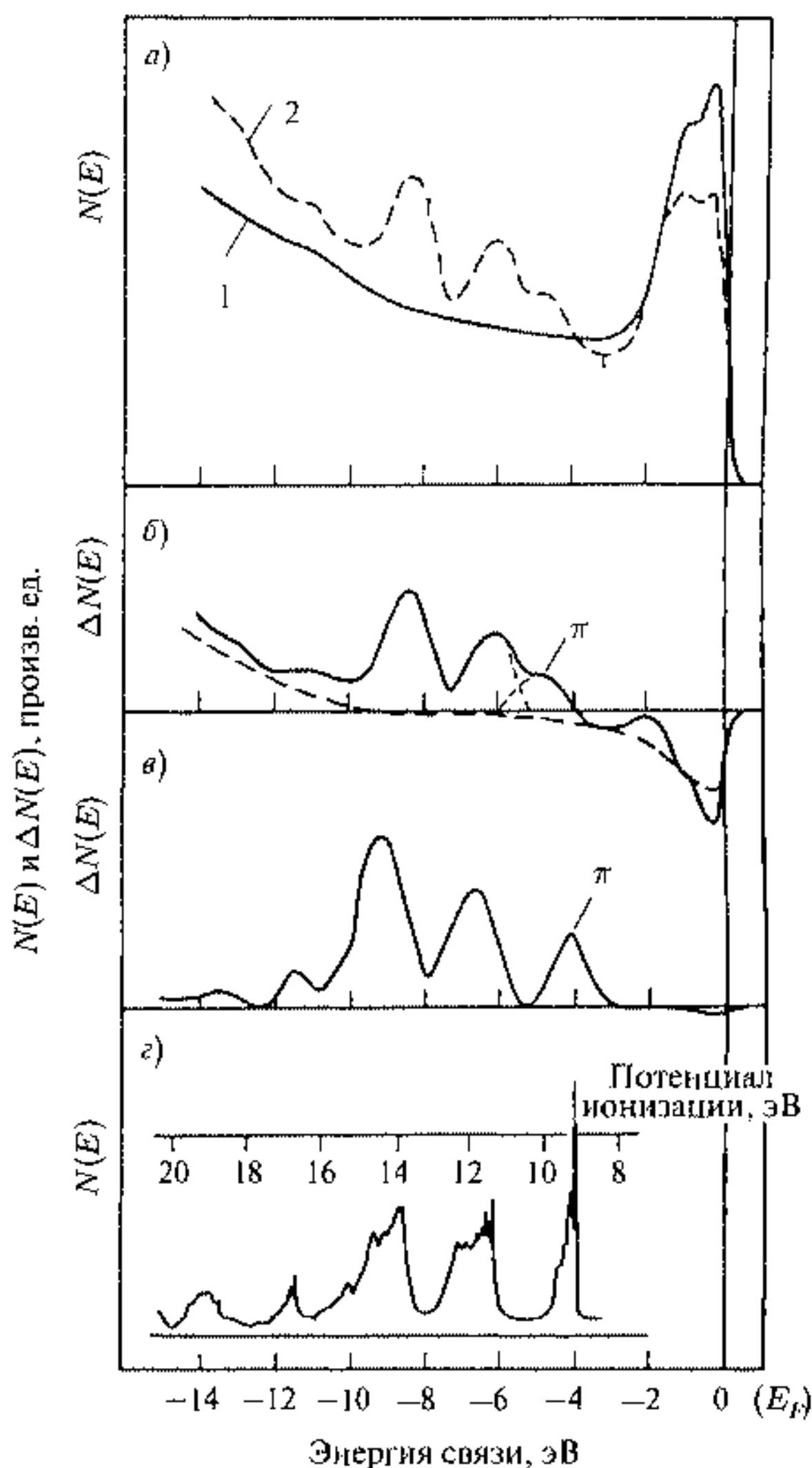


Рис. 2.31. *a)* УФЭС спектры чистой поверхности Ni(111) и той же поверхности с адсорбированным бензолом; *б)* разность спектров на рис. (*a*); *в)* разностный спектр после конденсации слоя бензола на поверхности; *г)* УФЭС спектр бензола в газообразной фазе: 1 — чистая поверхность; 2 — поверхность после адсорбции бензола при экспозиции светом 2,4 лм [22]

что молекула бензола лежит на поверхности. Другим весьма поучительным примером служит адсорбция CO на переходных металлах. В газовой фазе CO для УФЭС доступны три занятые орбитали — 5σ ($2p$ состояния

С и О), 1π ($2p$ состояния) и 4σ ($2s$ состояния). В спектрах УФЭС СО (рис. 2.32) наблюдается, однако, только две полосы.

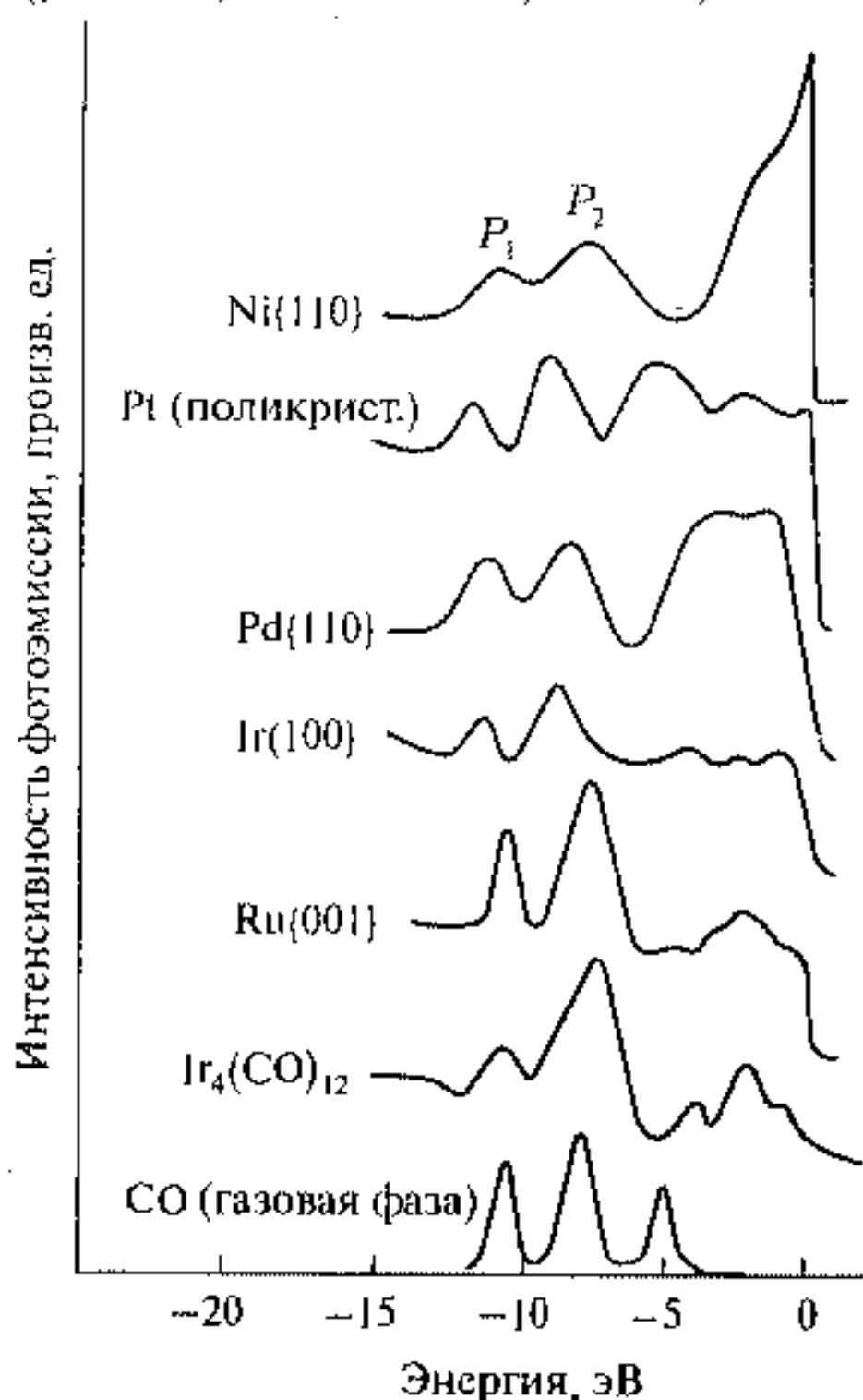


Рис. 2.32, УФЭС спектры молекулы СО, адсорбированной на поверхности ряда переходных металлов. P_1 , P_2 — полосы фотоэмиссии адсорбированной СО [23]

образованием дырки в основном уровне либо под действием фононов, как в РФЭС, либо электронов, обладающих достаточной энергией, ион теряет часть своей энергии при заполнении этой дырки электронами меньших энергий. Эта энергия может выделиться в виде испускания фонона или в виде кинетической энергии, переданной другому более слабо связанному электрону. Среди этих процессов эмиссия фотонов преобладает, если энергия начальной основной дырки составляет более 10 кэВ. Заметим, что именно такой процесс используется в обычных рентгеновских трубках для получения рентгеновского излучения. На рис. 2.33 представлены оба процесса.

В случае эмиссии фононов без учета релаксации

$$h\nu = E_A - E_B, \quad (2.36)$$

Таким образом, либо в результате сдвига, обусловленного химической связью, 5σ -орбиталь перекрывается с 1π -орбиталью и они образуют полосу P_2 , либо 1π -орбиталь перекрывается с 4σ -орбиталью, образуя полосу P_1 . Установлено, что 5σ - и 1π -полосы перекрываются в результате сдвига 5σ -орбитали и ее гибридизации, в результате чего осуществляется связь СО с поверхностью. При этом молекула располагается вертикально (более точно с отклонением от вертикали на угол в 26° поверхности), так что ближайшим к поверхности оказывается атом С. Такая интерпретация оказалась возможной при использовании углового варианта метода УФЭС.

2.5.3. Электронная Оже-спектроскопия

Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) основана на регистрации Оже-электронов и Оже-эффекта, названных так в честь первооткрывателя Пьера Оже. При ионизации атома с

а в случае эмиссии Оже-электронов

$$E_{\text{кин}} = E_A - E_B - E_C. \quad (2.37)$$

В каждом случае эмитирующая частица характеризует определенную комбинацию атомных уровней атома, что и создает основу для спектроскопии как основных, так и уровней валентной зоны. Однако эмиссия фотонов не представляет большого интереса для исследования поверхности, поскольку они обладают большой длиной свободного пробега в твердом теле. Эмиссия Оже-электронов представляет собой весьма эффективный способ изучения строения поверхности и нанокластеров из-за относительно низкой кинетической энергии и малой величины свободного пробега.

Хотя начальная основная дырка может быть создана либо под действием фотонов, либо под действием электронов, в ЭОС применяется электронное возбуждение с помощью более простого применения электронных пучков с необходимой энергией ($\sim 1,5 \div 5$ кэВ) и высокой интенсивности ($1 \div 100$ мкА). Заметим также, что Оже-электроны возникают и в РФЭС, см. рис. 2.24. Таким образом, хотя ЭОС, основанная на трехуровневом процессе, более сложна в интерпретации, чем РФЭС, ее эффективность основана на применении пучков электронов, для которых фокусировка, отклонение или сканирование электронного пучка технически достаточно хорошо разработаны.

Уравнение (2.37) дает выражение для приближенного определения кинетической энергии Оже-электрона. Энергии уровней могут быть получены эмпирически, например при исследовании поглощения рентгеновского излучения, и поэтому для Оже-переходов используются обозначения, принятые в рентгеновской спектроскопии. Так, переход, показанный на рис. 2.33, как ABC, соответствует рентгеновским обозначениям K, L₁, L₂ и т. д. и, например, переход, включающий уровень 1s как A и уровни 2p (без спинового расщепления) как уровни B и C, которые могут иметь одну и ту же энергию, будет обозначаться как KL_{2,3}L_{2,3}. Если малые по энергии уровни находятся в валентной зоне твердого тела, то обозначение атомных уровней в этом состоянии часто заменяется символом V. Тогда в приведенном примере переход можно обозначить как KV_V, если уровни 2p образуют валентную зону.

Уравнение (2.36), однако, не позволяет точно определить кинетическую энергию Оже-электрона, поскольку оно не учитывает, что истинная энергия представляет собой разность между состояниями с энергией связи

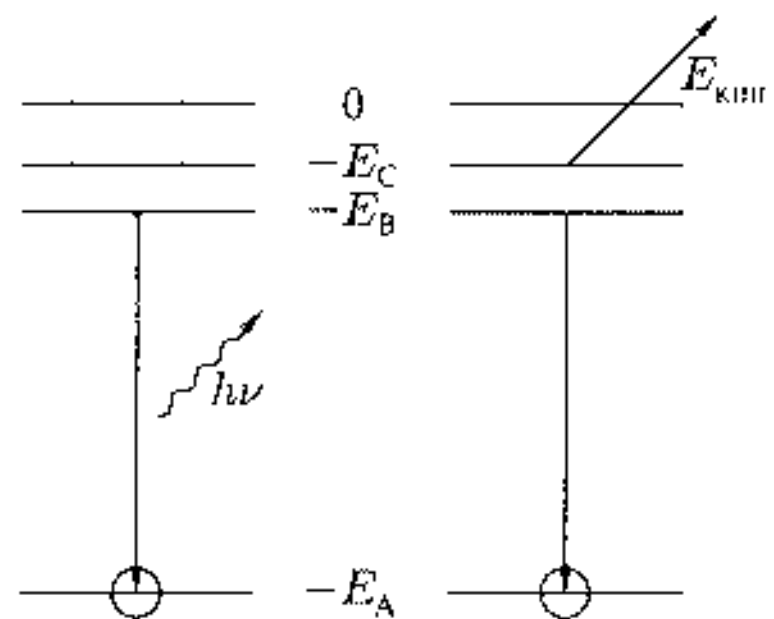


Рис. 2.33. Схема энергетических уровней, соответствующая заполнению дырочного уровня A, приводящего к испусканию рентгеновского фотона (слева) или эмиссии Оже-электрона (справа). Положение уровней соответствует их энергии связи

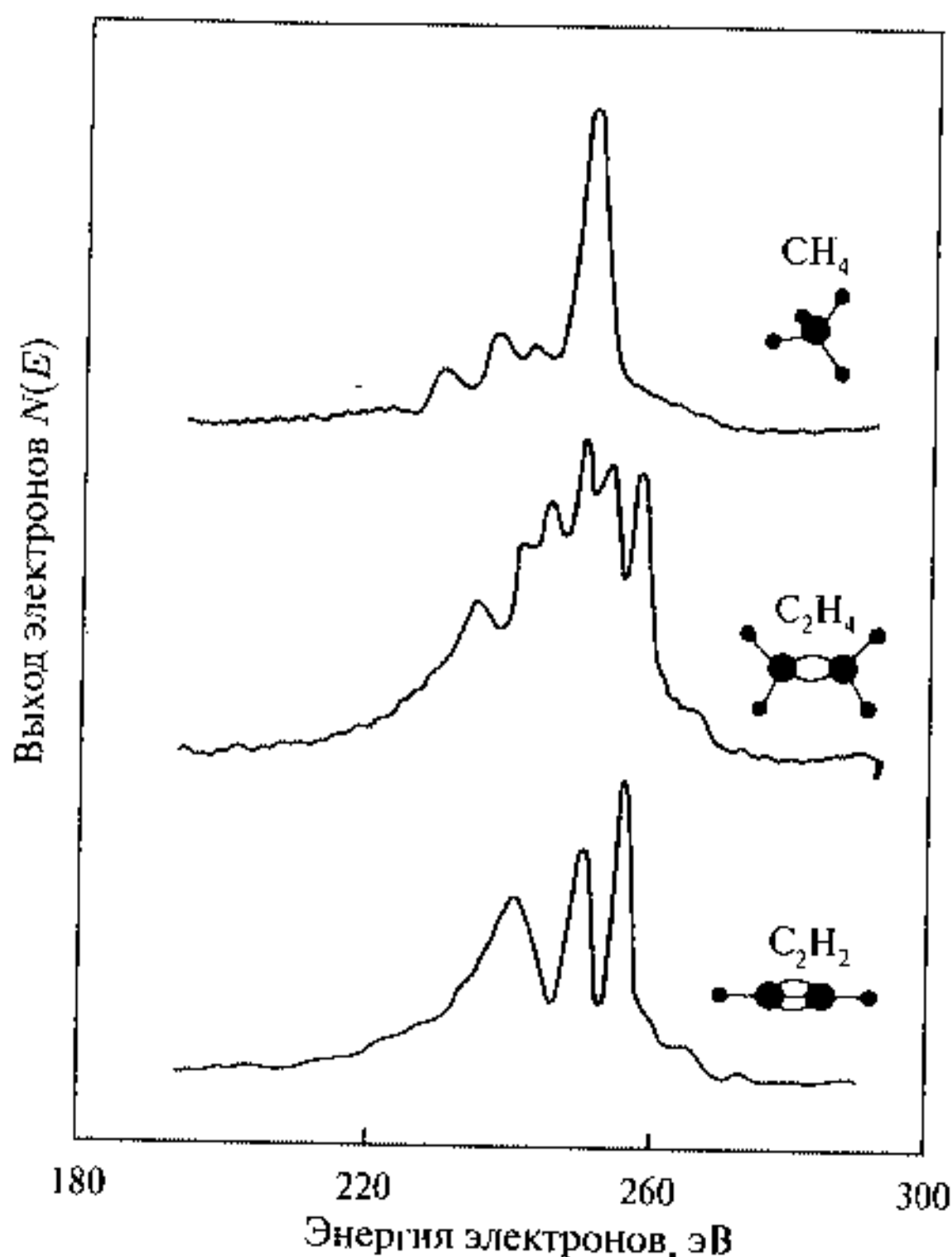


Рис. 2.34. KLL Оже-спектры атома углерода в молекулах CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 в газовой фазе, соответствующие одиночной, двойной и тройной связям С—С соответственно [24]

одной дырки и энергией связи двух дырок. Для правильного определения энергии

$$E_{\text{кин}} = E_A - E_B - E_C - U \quad (2.38)$$

где U — энергия взаимодействия дырка — дырка, E_A и т. д. одноэлектронные уровни.

Величина U характеризует взаимодействие дырка — дырка в исследуемом образце и может быть представлена в виде

$$U = H - P, \quad (2.39)$$

где H — энергия взаимодействия двух дырок в свободном атоме, а P учитывает эффекты межатомного взаимодействия (экранирующую поляризацию и релаксацию) твердотельного окружения. Поэтому возникновение «химических сдвигов», обусловленных локальным окружением, связано либо с изменением энергий E_A и др., как в РФЭС, либо с изменением U . В ЭОС на различие электронной структуры и химическое окружение влияют положение и форма линий. На рис. 2.34 приведены Оже-спектры

веществ в газовой фазе, содержащие линии, соответствующие KLL-переходам (или KVV-переходам) в атоме углерода, находящемся в состояниях с ординарной, двойной и тройной связью. Различия в химических связях достаточно хорошо выражены. KLL спектры углерода с поверхности твердого тела не менее хорошо отображают различие химических состояний. На рис. 2.35 показаны Оже-спектры поверхности углеродных материалов.

Здесь спектры представлены в дифференциальной форме, что помогает подавить проявление интенсивного фона вторичных электронов. Различие KLL спектра углерода в случае карбидного и графитированного покрытий является одним из хорошо известных примеров определения химического состояния для ЭОС. Основные различия, однако, наблюдаются в положительной части спектра дифференциальных пиков. Основной пик всегда обладает крутым спадом со стороны более высоких энергий, что приводит к большему по амплитуде отрицательному пику в дифференциальном спектре. С другой стороны, если существует размытый спектр рассеянных неупругих электронов со стороны низких энергий, то в дифференциальном спектре положительный пик будет относительно мал.

Приведенные примеры включали переходы с валентных уровней, что позволяет ожидать проявления химических изменений не только благодаря релаксации, экранированию и химическому сдвигу, но также за счет изменения самих валентных уровней, что должно отражаться на положении и ширине пиков. В то время как начальный основной уровень характеризуется определенным дискретным значением, валентные уровни образуют энергетическую зону, так что если в переход вовлечен какой-нибудь уровень внутри зоны, то вероятность его участия пропорциональна плотности электронных состояний в валентной зоне при этой энергии. Ширина линии во многом определяется соотношением U/W , где W — ширина валентной зоны. В тех элементах, для которых $W > U$, например Fe, Co, наблюдаются широкие линии, а для $W \leq U$, например Ni, Cu, наблюдаются узкие линии (рис. 2.36).

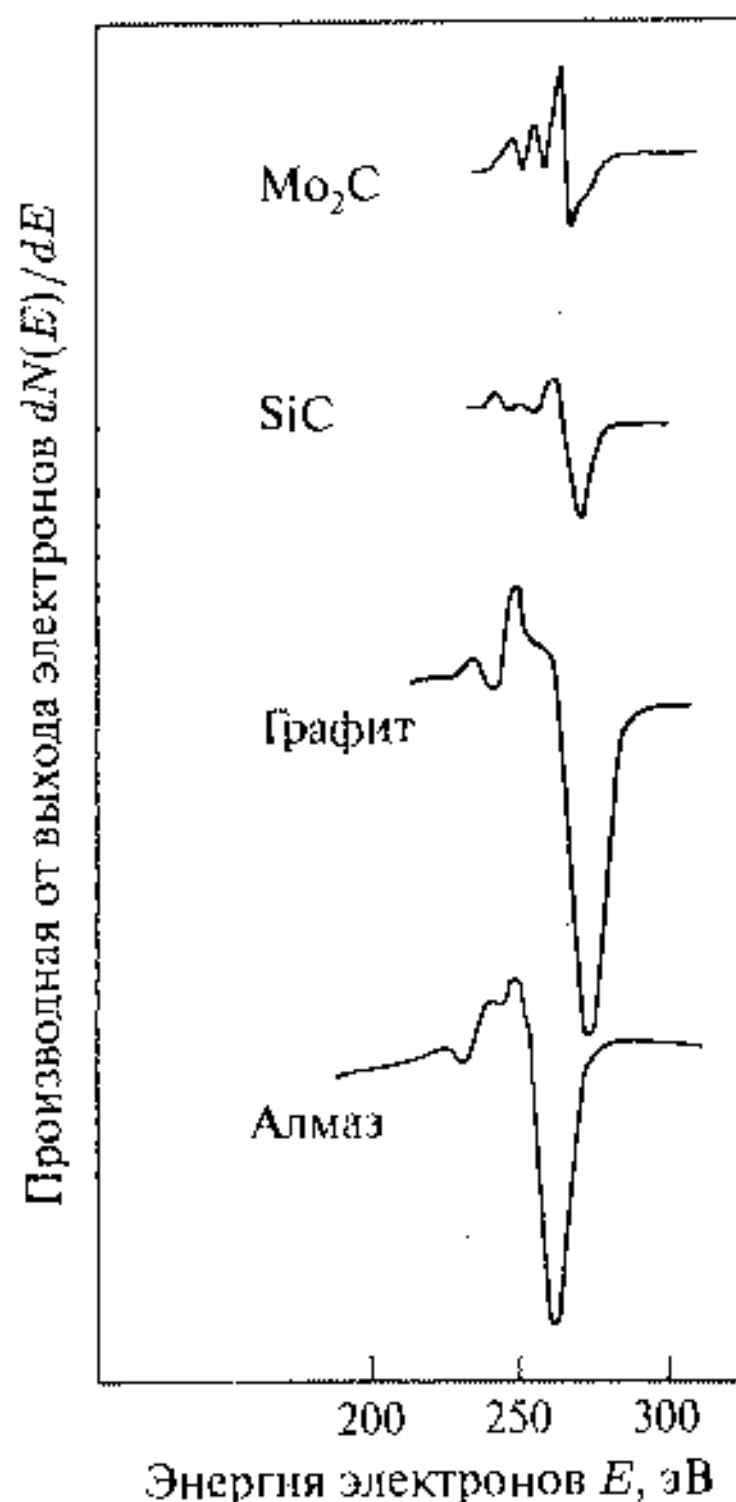


Рис. 2.35. Дифференцированные C KVV Оже-спектры карбидов, графита и алмазов [25]

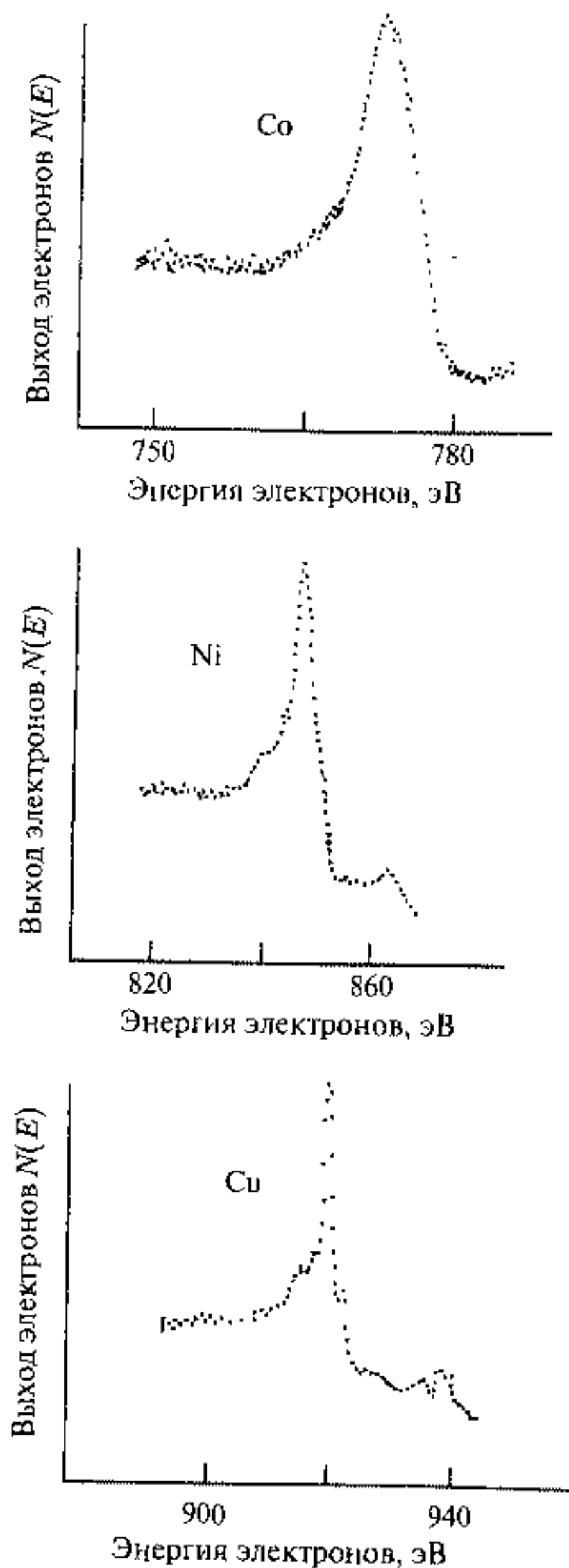


Рис. 2.36. $L_{23}M_{4,5}M_{4,5}$ Оже-спектры Co, Ni и Cu [26]

В результате наблюдается переход от спектров с широкими линиями к узким линиям, подобным атомным. Трудности интерпретации Оже-спектров при исследовании химических сдвигов и формы линии оставляют значительное поле деятельности и преимущества для РФЭС.

Другой стороной ЭОС, где ее преимущества неоспоримы, являются ее аналитические применения. Основными критериями здесь служат наличие большого набора пиков для всех элементов и возможность сделать метод количественным, несмотря на проблемы с количественной интерпретацией. ЭОС позволяет провести анализ состава поверхности с количеством атомов на поверхности до 1% от монослоя практически любого атомного состава. Имеется возможность отслеживать заполнение монослоя нанесенных атомов на поверхность с помощью линейных зависимостей интенсивностей пиков Оже от толщины монослоя. С увеличением количества атомов одного сорта на поверхности атомов другого сорта наблюдается линейная зависимость отношения интенсивности пиков от атомов различного сорта с постоянным наклоном до образования монослоя, затем наклон уменьшается.

Однако одним из важнейших преимуществ ЭОС, в частности при сравнении с РФЭС, выступает то обстоятельство, что первичным пучком является пучок электронов с удобной для фокусировки энергией, который легко сместить и сканировать по

поверхности электростатическим и магнитным полями. Это дает возможность при анализе поверхности достичь высокого пространственного разрешения и получить карту распределения различных элементов на поверхности. Получение такого изображения возможно с помощью сканирующей электронной микроскопии. Эта возможность получения химического изображения, особенно в сочетании с ионным распылением, позволяющим осуществить послойный анализ, имеет большую ценность при изучении реальных поверхностей в металлургии, полупроводниковых устройствах и т. д.

2.6. Оптическая и колебательная спектроскопия

Оптическая и колебательная спектроскопия связана с электронными и фононными переходами между атомными и молекулярными уровнями. При этом возможно применение как в растворах, так и в твердом варианте для исследования нанокластеров, поверхности твердого тела и адсорбированных на ней атомов, молекул и кластеров. К оптической спектроскопии относятся электронная адсорбционная спектроскопия и спектроскопия отражения, спектроскопия кругового дихроизма и магнитного кругового дихроизма, а также спектроскопия с переносом заряда, когда излучение сопровождается переходом электрона с уровня одного атома на уровень другого атома. Колебательная и вращательная спектроскопия включает инфракрасную адсорбционную и отражательную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также спектроскопию характеристических потерь электронов.

Электронная спектроскопия применяется для длин волн $\lambda = 2\ 100 \div 7\ 500 \text{ \AA}$ с энергиями в области $2 \div 6 \text{ эВ}$, ультрафиолетовая область $\lambda = 2\ 000 \div 3\ 800 \text{ \AA}$, волновые числа $\nu = 1/\lambda = 50\ 000 \div 26\ 300 \text{ см}^{-1}$, видимая область $\lambda = 3\ 800 \div 7\ 800 \text{ \AA}$, $\nu = 26\ 300 \div 12\ 800 \text{ см}^{-1}$.

Инфракрасная спектроскопия (обычно используются волновые числа): ближняя область $\nu = 12\ 800 \div 5\ 000 \text{ см}^{-1}$, дальняя область $\nu = 5\ 000 \div 100 \text{ см}^{-1}$. Для удобства сравнения величин уместно напомнить соотношения:

$$1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ кал/моль} = 1,986 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/моль} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/моль}.$$

2.6.1. Оптическая спектроскопия

Происхождение оптических спектров легко понять из рассмотрения потенциальной энергии двухатомной молекулы на рис. 2.37.

При построении кривых потенциальной энергии Морзе принято, что за время электронных переходов ($\sim 10^{-15} \text{ с}$) не происходит изменения их положения в пространстве за счет колебаний или вращений (принцип Франка—Кондона). Поэтому все изображенные электронные переходы вертикальные. Каждое основное и возбужденное состояния включают

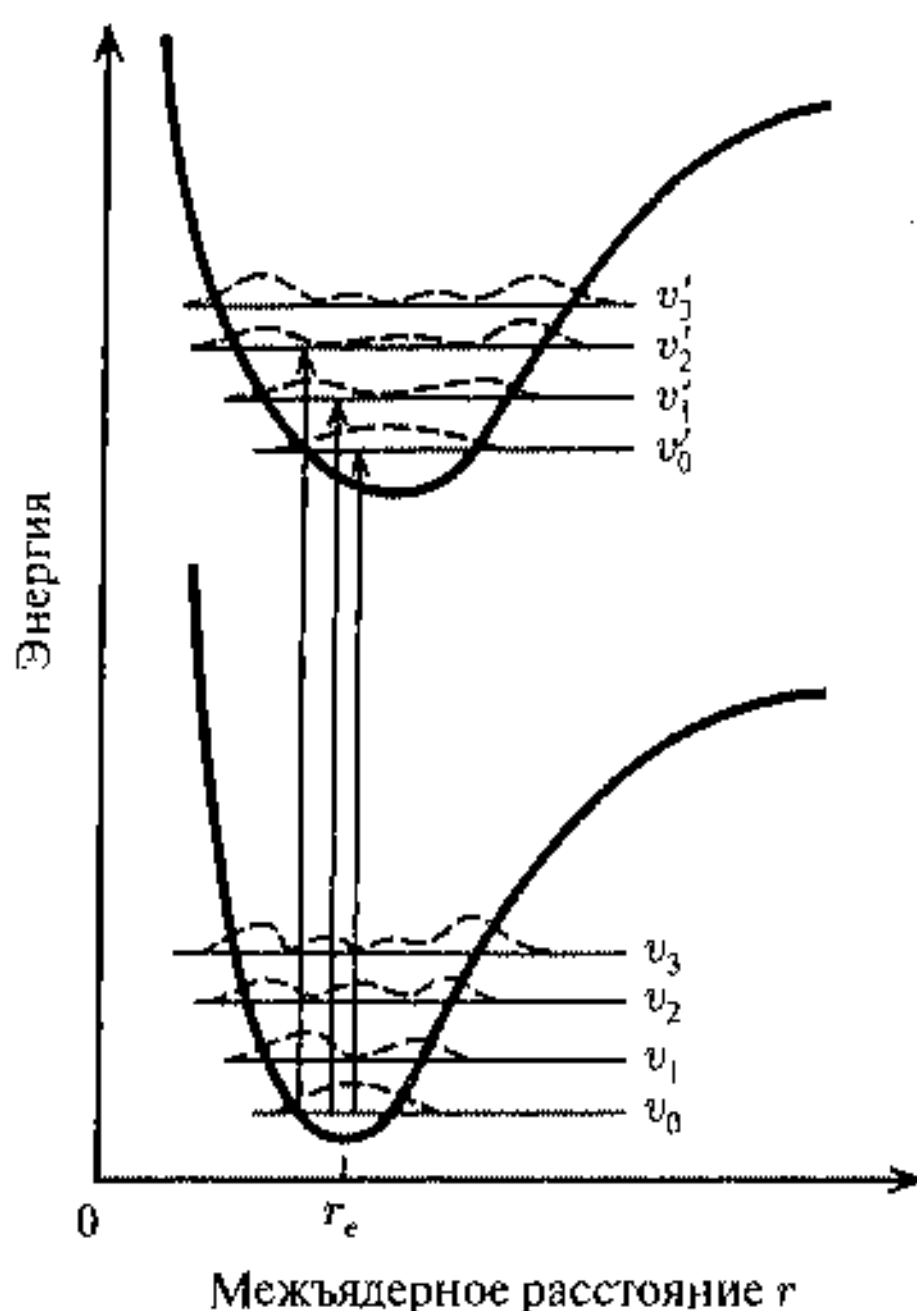


Рис. 2.37. Потенциальная энергия (потенциал Морзе) для основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы; v_{0-3} и v'_{0-3} — колебательные уровни основного и возбужденного состояния молекулы. Штриховыми линиями показаны вероятностные колебательные функции ψ_{vib}^2 . Стрелками показаны оптические переходы

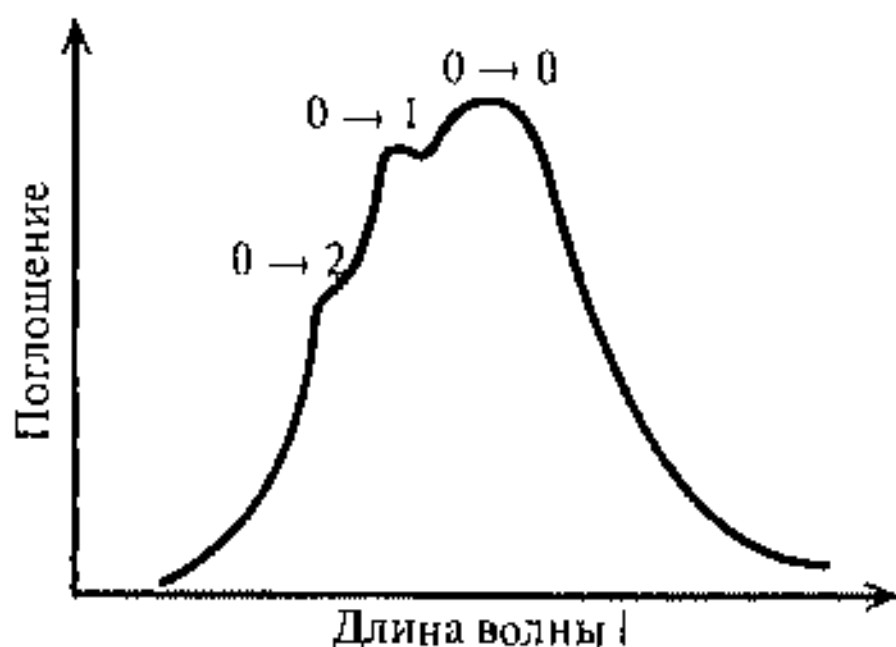


Рис. 2.38. Спектр, соответствующий электронно-колебательным переходам на рис. 2.37

также ряд колебательных уровней. Колебательный уровень v_n описывается своей колебательной волновой функцией ψ_{vib} . Показаны для примера только четыре уровня. Квадрат волновой функции ψ^2 указывает вероятные межъядерные расстояния для отдельного колебательного состояния. Положение вращательных уровней более мелких, чем колебательные, не приводится.

На рис. 2.38 приведены три линии, соответствующие переходам на рис. 2.37.

Три перехода, показанные стрелками, происходят с уровня v_0 на v'_0 , v'_1 , v'_2 и обозначаются как переходы $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ соответственно. Относительная интенсивность различных колебательных подполос зависит от колебательной волновой функции для различных состояний. В молекуле или кластере могут происходить множество переходов с основного состояния на различные возбужденные состояния, каждое из которых характеризуется своей потенциальной энергией, которая может не совпадать с потенциальной энергией основного состояния. Электронные переходы имеют обозначение в связи с классификацией молекулярных орбиталей, между которыми происходят переходы: это связывающие орбитали σ , π ; несвязывающие орбитали n_a , n_b и разрыхляющие орбитали σ^* , π^* (по поводу происхождения и названия орбиталей читателю рекомендуется посмотреть в следующую главу).

Оптическая спектроскопия поглощения связана с регистрацией прохождения излучения через слой вещества так, что доля интенсивности света dI данной частоты $d\nu$, поглощенной слоем бесконечно малой толщины dl , прямо пропорциональна интенсивности падающего на этот слой излучения I , толщине слоя и концентрации поглощающего вещества (числу поглощающих молекул или кластеров в единице объема вещества, n_0):

$$-dI(\nu) = k(\nu) n_0 I(\nu) dl. \quad (2.40)$$

Интегрирование выражения (2.40) по длине слоя дает известный закон поглощения, называемый иногда законом Ламберта—Бера или Бугера—Ламберта—Бера:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \{-k(\nu) n_0 l\}, \quad (2.41)$$

где $I_0(\nu)$ и $I(\nu)$ — интенсивность падающего и прошедшего излучения с частотой ν .

Величина $k(\nu)$ — коэффициент поглощения, зависящий от вещества, и определяется вероятностью электронно-колебательных переходов.

В спектроскопии часто используется запись закона Ламберта—Бера в форме

$$\lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = 2,3 k(\nu) n_0 l. \quad (2.42)$$

Если концентрация поглощающих молекул или кластеров выражена в единицах моль/л, а толщина слоя в см, то

$$\lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu) cl, \quad (2.43)$$

где $\epsilon(\nu)$ — коэффициент экстинкции (молярный коэффициент поглощения).

Величина $D = \lg(I_0/I)$ называется оптической плотностью

$$D = 2,3 k n_0 l = \epsilon cl, \quad (2.44)$$

которая удобна для многокомпонентного анализа.

Интегральная интенсивность спектра — A , или сила осциллятора, вводится как

$$\int D(\nu) d\nu = cl \int \epsilon(\nu) d\nu = clA. \quad (2.45)$$

Для оценки силы осциллятора однополосного спектра величина $A \sim \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$, где ϵ_{\max} — коэффициент экстинкции в максимуме полосы, а $\Delta\nu_{1/2}$ ее ширина на половине высоты. Таким образом, для идентификации спектров примеряются величины ϵ_{\max} , $\Delta\nu_{1/2}$, ν_{\max} и форма линии.

В случае спектров диффузного отражения появляются две компоненты — ϵ_{\max} зеркальная, которая отражается от поверхности, и диффузная, которая поглощается твердым телом и появляется после многократного отражения. Обычно максимум полосы в спектре диффузного отражения

совпадает с максимумом полосы поглощения. Спектроскопия многократного внутреннего отражения позволяет исследовать электронные уровни поверхности твердого тела.

При изучении поверхности, включающей комплексы металлов или кластеры с переходами между d -орбиталями, наблюдаются спектры в видимой области с различными коэффициентами экстинкции. Так, для октаэдрических комплексов $\epsilon \approx 10$, а для тетраэдрических и других комплексов с пониженной симметрией $\epsilon \approx 10^2 \div 10^3$.

Большой интенсивностью до $\epsilon \approx 10^4 \div 10^5$ обладают спектры с переносом заряда. Эти спектры соответствуют переходу электрона из одного атома или кластера на другой. Переходы происходят между молекулярными орбиталями, локализованными на разных атомах. Электрон при этом переходит с лиганда L на металл M : $ML \rightarrow M^-$. Частоты в максимуме поглощения соответствуют ультрафиолетовой или видимой области с энергией $3 \div 6$ эВ. К спектрам с переносом заряда относятся переходы с π -орбитали лиганда на d -орбиталь металла или с d -орбитали металла на разрыхляющие π^* -орбитали лиганда. По спектрам с переносом заряда можно определить положение d -уровней переходного металла в зонной структуре вещества. Так, например, для оксидов первого переходного периода возможны два типа переходов с переносом заряда: из $2p$ -зоны кислорода на $3d$ -уровни металла и с $3d$ -уровней в $3s$ -зону кислорода.

Спектры, использующие оптическое вращение света — круговой дихроизм (КД) и магнитный круговой дихроизм (МКД) используются как для отнесения линий оптических спектров, так и для определения абсолютных конфигураций молекул.

Плоскополяризованный свет, проходя через оптически активное вещество, меняет плоскость поляризации на угол α , выражаемый как

$$\alpha = \frac{n_l - n_r}{\lambda}, \quad (2.46)$$

где нижние индексы обозначают направление вращения, n — соответствующий показатель преломления. Величина удельного вращения записывается как

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{cd}, \quad (2.47)$$

где c — концентрация оптически активного вещества, d — толщина образца.

Кривая дисперсии оптического вращения (ДОВ) представляет собой зависимость удельного или мольного вращения от λ . Если плоскость поляризации вращается по часовой стрелке (наблюдатель смотрит вдоль распространения света), то $[\alpha]$ принимается положительным, если против — отрицательным.

Метод КД основан на определении доли оптически активных веществ, поглощающих правую или левую компоненту поляризованного по кругу света. Все оптически активные вещества проявляют КД в области

соответствующей полосы поглощения. Молярный КД $\epsilon_l - \epsilon_r$ определяется по формуле

$$\epsilon_l - \epsilon_r = \frac{k_l - k_r}{c}, \quad (2.48)$$

где k — коэффициент поглощения, который определяется из соотношения

$$I = I_0 \cdot 10^{-kd}.$$

Построение зависимости $\epsilon_l - \epsilon_r$ от λ дает кривую КД.

Для получения спектров МКД необходимо воздействие внешнего или внутреннего магнитного поля в образце. Если плоскополяризованный свет проходит через вещество, находящееся в магнитном поле, компонента которого в направлении распространения света отлична от нуля, то вещество становится оптически активным. Левая и правая компоненты поляризованного спектра взаимодействуют с полем разными способами. Например, для атомов левая компонента поляризованного по кругу света вызывает переходы с $\Delta m = -1$, а правая компонента — с $\Delta m = +1$. В спектрах это проявляется в появлении линий ϵ_l и ϵ_r разного знака.

2.6.2. Колебательная спектроскопия

Колебания атомов на поверхности твердого тела и колебания или вращения молекул или кластеров, адсорбированных на поверхности, могут изучаться методами инфракрасной спектроскопии. Применяются методы адсорбционной спектроскопии с применением стандартных приборов. Однако для исследований поверхности эффективно применяются методы отражательно-адсорбционной инфракрасной спектроскопии (ОАИКС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР).

В методе ОАИКС измеряется поглощение инфракрасного излучения, связанного с возбуждением поверхностных колебаний адсорбата после отражения от плоской поверхности подложки, например металла. Когда частота света совпадает с собственной частотой дипольно активного осциллятора — молекулы или кластера на поверхности, у поля излучения отбирается энергия. Эта энергия переходит в тепло в результате ангармонического взаимодействия осциллятора с системой. Взаимодействие между излучением и колеблющимся диполем осуществляется через электрическое поле света, действующего на эффективный заряд осциллирующего адсорбата. Длина световой волны велика по сравнению с межатомным расстоянием, так что соседние диполи будут возбуждаться практически синфазно. Для решетки поверхностного адсорбата это соответствует тому, что волновой вектор $k_{||}$ поверхностной волны мал ($k_{||}$ — составляющая волнового вектора, параллельная поверхности). Можно выразить $k_{||}$ через волновой вектор падающего света k_L и угол падения θ_i по отношению к нормали в виде

$$k_{||} = k_L \sin \theta_i. \quad (2.49)$$

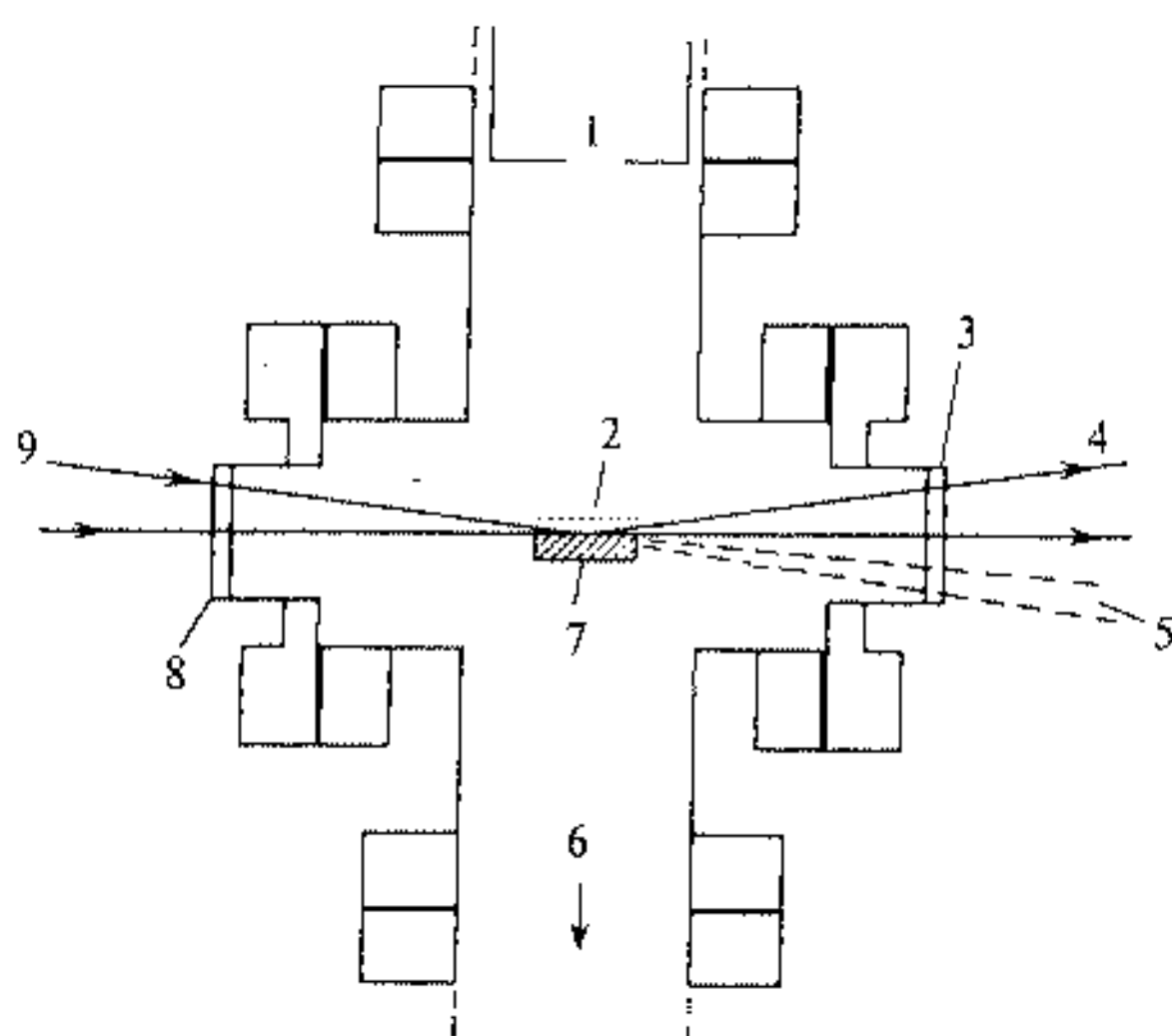


Рис. 2.39. Схема ОАИКС: 1 — ионная пушка; 2 — зонд измерения потенциала; 3 — окно; 4 — направление отраженного излучения к приемнику; 5 — фоновый свет; 6 — ионный монометр; 7 — образец; 8 — окно; 9 — входящий пучок излучения от монохроматора

ИК спектр отражения адсорбированным слоем может быть получен из измерений потерь на отражение в области полос поглощения, что и составляет основу ОАИКС. Кроме того, можно измерять эллиптичность отраженного плоскополяризованного света, что является следствием изменения фаз и амплитуд при отражении от металла составляющих электрического поля, вектор напряженности которых параллелен плоскости падения (p -поляризация) и перпендикулярен ей (s -поляризация). Такого рода ИК спектроскопия носит название эллипсометрии. Поглощение ИК излучения тонкими пленками усиливается при увеличении θ ; и эффективно для p -поляризации. Таким образом, методом ОАИКС можно исследовать колебания, которые имеют нормальную к поверхности составляющую дипольного момента.

Схема применения ОАИКС приведена на рис. 2.39.

Увеличение чувствительности и накопления результатов поглощения в поверхностном слое требует применения техники многократного отражения. Однако каждое дополнительное отражение сопровождается потерей энергии, связанной с неидеальной отражательной способностью металлов. В связи с этим, большое число отражений уменьшает в результате величину сигнала и, кроме того, такая конструкция неудобна, особенно для исследования поверхности монокристаллов.

Поэтому в ряде случаев применяется однократное отражение типа установки на рис. 2.39, которая использовалась для исследования поверхности монокристалла меди. В обычных условиях интенсивность спектров

отражения записывается до и после адсорбции, проводимой, например, с помощью ионной пушки, и затем измеряется их разность спектров. Остается, однако, проблема фона и шума, понижающих чувствительность. Здесь, как и во многих приборах и методах, применяется модуляция по длине волны или модуляция поляризации. Модуляция по длине волны может создаваться колебанием положения щели монохроматора, зеркала перед щелью или диспергирующего элемента. В результате модуляции на детекторе возникает сигнал, пропорциональный производной обычного спектра той же частоты. Сигнал производной быстро меняется при сканировании в области пиков поглощения адсорбата и усиливает слабые, но относительно узкие полосы поглощения, наложенные на интенсивный, но гладкий фон, обусловленный собственно металлической поверхностью. Таким способом чувствительность спектров однократного отражения достигает 10^{-2} %.

Одним из адсорбатов, изученных методом ОАИКС, является молекула СО, которая имеет интенсивные полосы поглощения в ИК-области. На рис. 2.40 приведен спектр ОАИКС поглощения СО на поликристаллической и монокристаллической поверхности меди.

Для адсорбции СО на $\text{Cu}\{100\}$ характерна полоса при 2086 см^{-1} , которая при насыщении заполнения поверхности сдвигается до частоты 2094 см^{-1} без уширения. Узость полосы при 2094 см^{-1} позволяет предположить, что связь между СО и поверхностью слабо меняется в зависимости от положения на поверхности. Эта полоса существенно отличается от полос, обнаруженных для поликристаллических пленок

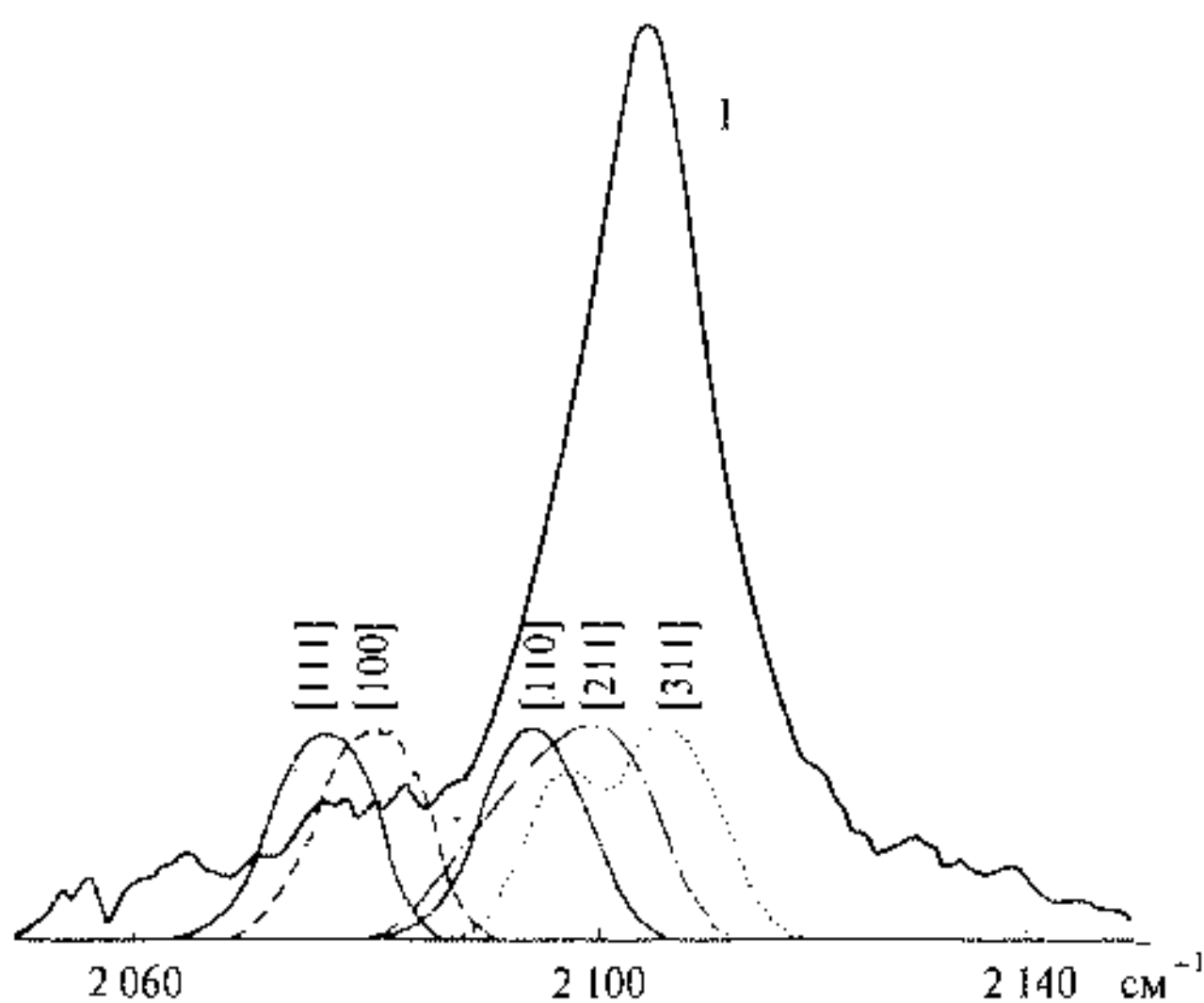


Рис. 2.40. Спектры ОАИКС на поликристаллической пленке меди (1) и положение полос поглощения СО на различных поверхностях монокристалла меди [27]

и пленок, нанесенных на монокристаллическую медную подложку и расположенных при $2 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Подобные результаты получены и для грани $\text{Cu}\{111\}$, для которой наблюдается еще большее отличие полосы при 2075 см^{-1} от полос пленок. Так как результаты для граней с большими индексами $\{110\}$, $\{211\}$ и $\{311\}$ значительно ближе к результатам для поликристалла, можно сделать вывод о том, что в поликристаллических или в нанесенных на монокристалл пленках меди преобладают ступенчатые или высокоиндексные плоскости.

В методе СХПЭЭВР измеряются спектры характеристических потерь пучка электронов после его взаимодействия с колеблющимися на поверхности молекулами и кластерами. При приближении электрона к поверхности электрическое поле электрона обуславливает его взаимодействие с электрическим диполем подобно методу ОАИКС. Однако из-за дальнего характера кулоновского поля основное взаимодействие возникает на больших по сравнению с атомными расстояниями от поверхности. В этих условиях поле на атомных масштабах практически однородно и возбуждаются только длинноволновые поверхностные волны. В ОАИКС поле периодически во времени и поэтому возбуждается только основная частота гармонического осциллятора. В спектроскопии потерь энергии электрона могут возбуждаться все частоты с пуассоновским распределением вероятностей возбуждения. Альтернативная трактовка взаимодействия электрона с поверхностными волнами основывается на том, что электрическое поле диполь-активной поверхностной волны инициирует взаимодействие, действующее на электрон. Это взаимодействие достигает максимума, когда скорость электрона вдоль распространения волны совпадает с фазовой скоростью $\omega_s/k_{||}$, где ω_s — собственная частота поверхностной волны, т. е. электрон ведет себя подобно «серферу». Как и в ОАИКС, величина $k_{||}$ мала по сравнению с вектором обратной решетки. Такой механизм известен как дипольное рассеяние.

Хотя для малых углов вблизи зеркального направления рассеяния механизм дипольного рассеяния преобладает, вне этого дипольного лепестка или при больших углах рассеяния наблюдается рассеяние, объясняемое ударным механизмом. Вклад ударного рассеяния определяется короткодействующей частью взаимодействия электрона с молекулой и поэтому угловое распределение неупруго рассеянных электронов относительно широко. Фактически при короткодействующем взаимодействии электрон не реагирует на электрическое поле (колеблющиеся частицы адсорбата) на расстоянии большем, чем $\sim 1 \text{ \AA}$ от поверхности металла, в которую электрон затем проникает на глубину около 10 \AA . Поэтому неупругое рассеяние происходит, когда электрон находится уже внутри твердого тела, а не в пространстве над ним.

Таким образом, рассеяние на малые углы вокруг зеркального направления дает потери энергии электронов, обусловленные возбуждением колебательных мод, которые связаны с изменением составляющей дипольного момента перпендикулярной поверхности металла. В процессе

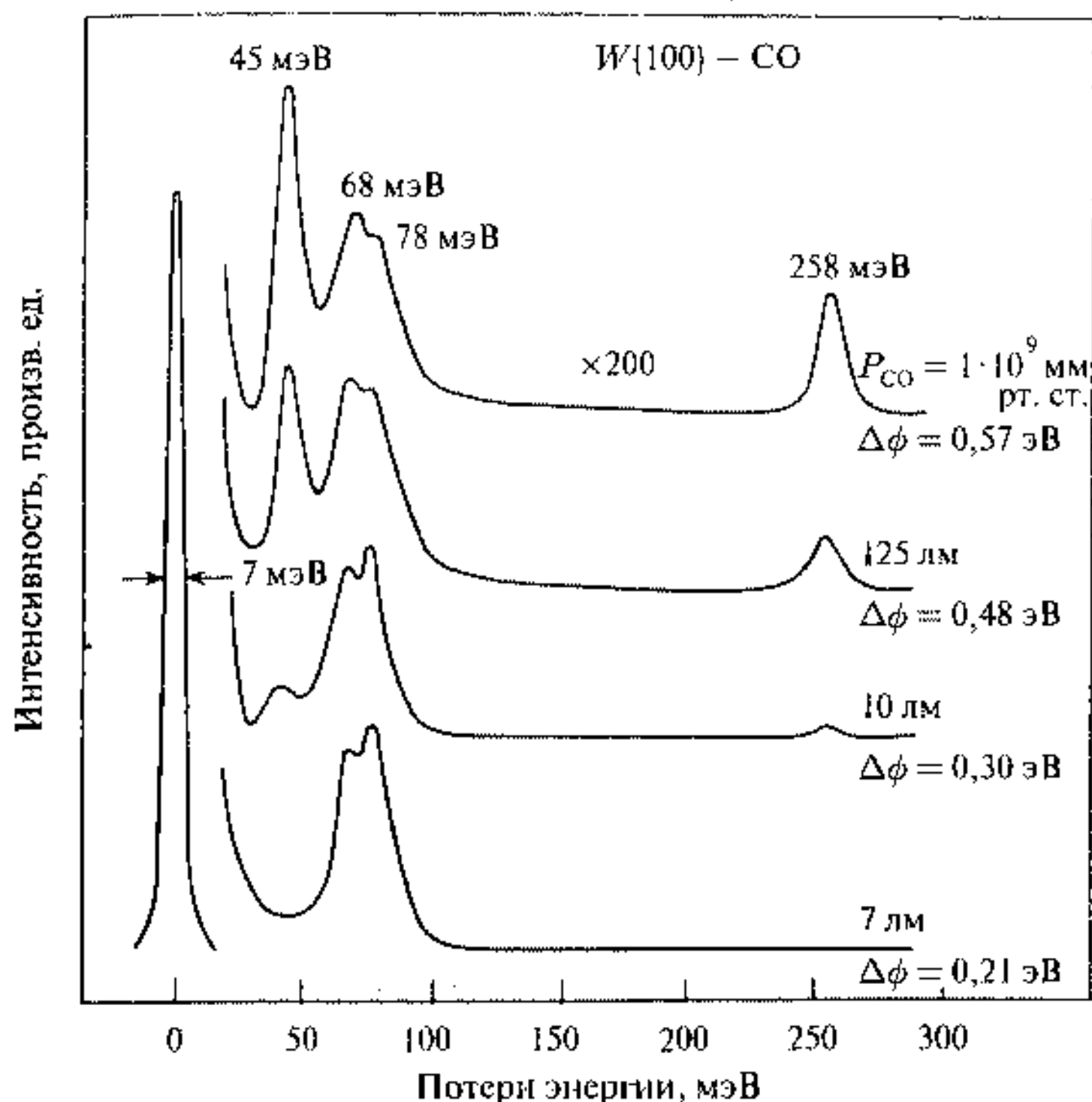


Рис. 2.41. Спектры характеристических потерь энергии электронов поверхности $W\{100\}$ с адсорбированными молекулами CO при комнатной температуре [28]. Энергия электронов в падающем пучке 5 эВ и угле падения 75° . $\Delta\phi$ — увеличение работы выхода электронов. В левом углу показана аппаратная функция спектрометра

ударного рассеяния происходит переход к большим углам рассеяния на колебательных модах адсорбата как перпендикулярных, так и параллельных поверхности, что обусловлено короткодействующей частью потенциала рассеяния электрона и дает возможность получения информации о структуре наносистемы поверхность — адсорбат.

Для исследований в области колебательной спектроскопии при использовании рассеяния низкоэнергетических электронов на поверхности твердого тела необходимы спектрометры с разрешением лучше, чем 30 мэВ при начальной энергии электронов $1 \div 100$ эВ.

В качестве примера метода на рис. 2.41 приведен спектр характеристических потерь энергии электронов для молекул CO , адсорбированных на поверхности $W\{100\}$.

При малых степенях заполнения поверхности наблюдаются два пика потерь — при 70 и 76 мэВ. Обе частоты относятся к колебаниям изоли-

рованных атомов С и О относительно поверхности. Это является свидетельством диссоциативной адсорбции. При возрастании экспозиции СО наблюдаются два дополнительных пика потерь, интенсивность которых зависит от парциального давления СО. Высокочастотный пик по частоте близок к колебаниям свободной молекулы и поэтому, вероятно, связан с колебаниями недиссоциированных молекул СО, находящихся в вертикальном положении, возможно, над атомом W.

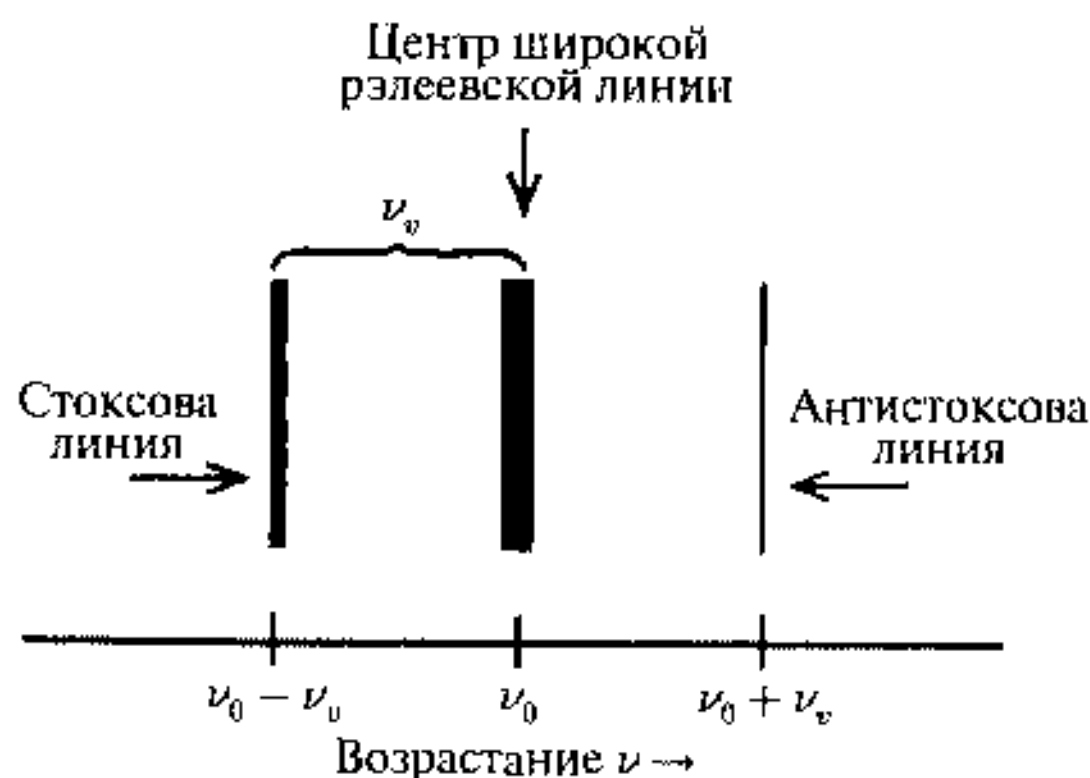


Рис. 2.42. Линии СКР

падающего света с частотой ν_0 и энергией $h\nu_0$ сталкивается с молекулой и рассеивается с той же частотой. Если при этом фотон поглощается, а затем через определенное время жизни опять переизлучается с той же частотой, то это явление носит название флуоресценции.

При неупругом столкновении молекула или кластер в основном колебательном состоянии получает энергию от рассеиваемого фотона, возбуждающего их до более высокого колебательного состояния. Энергия рассеиваемого кванта теперь составляет $h(\nu_0 - \nu_i)$. Рассеянный квант, регистрируемый под прямым углом к падающему, характеризуется частотой $(\nu_0 - \nu_i)$ линий, называемых стоксовыми, показанными на рис. 2.42.

Молекула в колебательно-возбужденном состоянии с $v = 1$ может столкнуться с квантом падающего света, имеющего частоту ν_0 и, отдав ему энергию $h\nu_v$, вернуться в основное состояние. После рассеяния энергия фотона составляет $h(\nu_0 + \nu_v)$, что соответствует частоте $\nu_0 + \nu_v$. Спектральная линия с этой частотой называется антистоксовой (рис. 2.42). В соответствии с распределением Больцмана молекул в состоянии с $v = 1$ будет меньше, чем в состоянии с $v = 0$, поэтому интенсивность антистоксовых линий значительно ниже, чем стоксовых.

Как рэлеевское, так и комбинационное рассеяние света являются относительно неэффективными процессами. Рэлеевское рассеяние дает около 10^{-3} интенсивности падающего света и только 10^{-6} в виде комбинационного рассеяния. Поэтому эксперименты по КРС требуют очень интенсивных источников излучения, например мощных лазеров.

При определенных условиях сечение комбинационного рассеяния значительно возрастает, что составляет основу гигантского КР. Условия возникновения этого эффекта недостаточно определены, однако одним из условий является наличие участия в нем нанокластеров с размерами $5 \div 50$ нм.

2.7. Мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия

В основе мессбауэровской спектроскопии (МС) лежит открытый в 1958 г. Мессбауэром [29] эффект резонансного излучения или поглощения гамма-квантов без отдачи ядра.

Излучение или поглощение гамма-квантов атомными ядрами сопровождается изменением энергии излучения на величину энергии отдачи ядра

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \quad (2.50)$$

где E_γ — энергия гамма-квантов, m — масса ядра, c — скорость света.

Эта величина $E_R \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ для невзаимодействующих или слабо взаимодействующих друг с другом атомов или молекул, в которые входит излучающее или поглощающее ядро, например в газовой фазе, на много порядков превосходит естественную ширину уровней ядра гамма-квантов — $\Gamma = 10^{-8} \div 10^{-9}$ эВ.

Вследствие этого резонанс невозможен (рис. 2.43).

Линии излучения или поглощения гамма-квантов могут уширяться из-за модуляции энергии при тепловом движении за счет эффекта Доплера, при этом ширина линии существенно увеличивается до

$$\Gamma_T = 2\sqrt{E_R k_B T}. \quad (2.51)$$

При этом Γ_T значительно превосходит Γ , что приводит к уширению линии, но дает возможность слабого резонансного поглощения или испускания (рис. 2.43).

Для ядер, находящихся в конденсированной фазе, существует вероятность того, что при излучении и поглощении гамма-квантов их энергетическое (фононное) состояние не меняется за счет отдачи ядра и теплового движения и спектры излучения или поглощения гамма-квантов атомными ядрами включают несмещенную линию естественной ширины ($m \rightarrow \infty$ в выражении (2.50)). Вероятность такого процесса характеризуется величиной вероятности эффекта Мессбауэра).

Для наблюдения эффекта Мессбауэра и применения МС используются низколежащие долгоживущие ядерные уровни с энергией излучения не более 200 кэВ и временами жизни $\tau_N \sim 10^{-6} \div 10^{-10}$ с. Энергетическая ширина уровня соответствует $\Gamma \sim \hbar/\tau$. Например, для ядра ^{57}Fe и основанного на его применении МС: $E_\gamma = 14,4$ кэВ, $\tau = 1,4 \cdot 10^{-7}$ с,

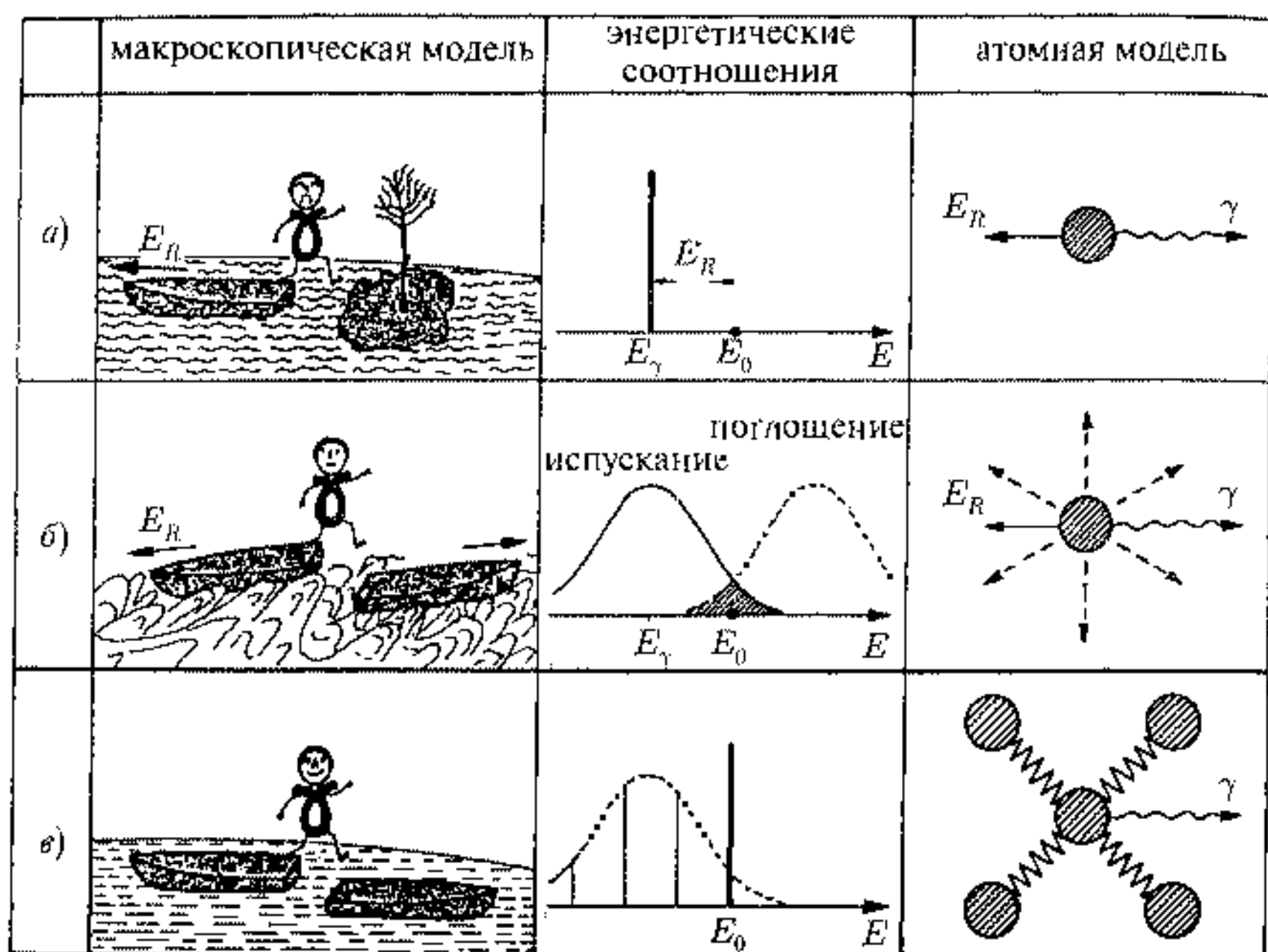


Рис. 2.43. Схематическая трактовка эффекта Мессбауэра: а) газовая фаза, отдача ядра (направление указано стрелкой) разрушает резонанс; б) конденсированная фаза при высоких температурах или скоростях движения; в) конденсированная фаза при низких температурах и в отсутствии движения. Левая колонка соответствует макроскопической модели, правая — микроскопической модели, в центре приводятся соответствующие энергетические диаграммы, E_0 — энергия резонанса

$\Gamma = 4,7 \cdot 10^{-9}$ эВ. Использование узких линий с $\Gamma \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ эВ и рекордная разрешающая способность при $\Gamma/E_\gamma \sim 10^{-12} \div 10^{-13}$ позволили МС найти широкое применение.

Для наблюдения резонансного поглощения гамма-квантов и получения мессбауэровских спектров, кроме отличной от нуля вероятности эффекта Мессбауэра, необходима идентичность состояний мессбауэровских атомов, включающих мессбауэровские ядра в источнике излучения и поглотителе. Эта идентичность нарушается, если пара источник — поглотитель содержит ядра в отличных состояниях (например, в различных химических формах, магнитных полях, при различных температурах и т. д.). Настройка в резонанс осуществляется в МС при изменении энергии испускаемого или поглощаемого гамма-кванта с помощью относительного движения источника и поглотителя с некоторой скоростью V . При этом происходит изменение энергии за счет эффекта Доплера

$$\Delta E_V = \frac{V E_\gamma}{c}. \quad (2.52)$$

Таким образом, в МС спектры представляют собой зависимость интенсивности поглощенных или рассеянных гамма-квантов от относительной скорости движения источника и поглотителя. Так, для ^{57}Fe ширина уровня $\Gamma = 0,095$ мм/с и диапазон спектрометрирования лежит в области от сотых долей до десятков мм/с.

При исследовании нанокластеров и наноструктур применяются все существующие методики МС [29, 30]: абсорбционная МС, эмиссионная МС, рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения (РРМИ), МС конверсионных электронов, мессбауэровское резонансное рассеяние вперед (временной вариант МС с применением СИ), неупругое ядерное рассеяние.

2.7.1. Адсорбционная и эмиссионная МС

В адсорбционном варианте МС источником излучения служит радиоактивный источник, включающий мессбауэровские ядра в возбужденном состоянии, например для исследования железосодержащих образцов ^{57}Co , который в результате радиоактивного превращения, называемого К-захватом, образует ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии с энергией 136,4 кэВ. Это состояние затем превращается в основное состояние ядра или образует промежуточное состояние с энергией 14,4 кэВ, которое и используется в МС ^{57}Fe . Эмиссионный вариант требует введения в исследуемый образец радиоактивной метки, например ^{57}Co , и, таким образом, исследуемый образец выступает в виде источника излучения, а в качестве поглотителя применяется стандартный образец. Исследуемое излучение затем регистрируется детекторами: пропорциональными счетчиками, тонкими сцинтилляторами или полупроводниковыми датчиками.

Форма спектральной линии испускаемого источником излучения записывается в форме

$$J_0(E) = \frac{f_s \Gamma_s^2}{4\pi[(E - E_0)^2 + (\Gamma_s/2)^2]}, \quad (2.53)$$

где Γ_s — ширина линии испускания гамма-квантов, f_s — вероятность эффекта Мессбауэра в источнике излучения, E_0 — энергия гамма-квантов в резонансе.

После прохождения гамма-квантов через поглотитель, содержащий мессбауэровские ядра, интенсивность прошедшего излучения будет

$$J(E) = \alpha J_0 \exp\{-n_a \sigma_a(E)\}, \quad (2.54)$$

где $n_a = na$ — число резонансных ядер поглотителя на единицу площади, a — содержание резонансного изотопа в природном элементе (для ^{57}Fe $a = 2,19\%$), σ_a — сечение резонансного поглощения гамма-квантов, α — доля резонансных гамма-квантов после поглотителя,

$$\sigma_a(E) = \frac{f_a \sigma_0 (\Gamma_a/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_a/2)^2}, \quad (2.55)$$

где

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2 \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \kappa} = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{(2I_g + 1)(1 + \kappa)},$$

f_a — вероятность эффекта Мессбауэра в поглотителе, λ — длина волны I_e, I_g — спины ядра в основном и возбужденном состоянии, Γ_a — ширина линии поглощения, κ — коэффициент внутренней конверсии определяющий долю электронов внутренней конверсии по отношению к доле гамма-квантов после распада мессбауэровского уровня.

В МС может анализироваться интенсивность и спектральная площадь.

В максимуме поглощения

$$\varepsilon = \frac{J_\infty - J_0}{J_\infty}, \quad (2.56)$$

где J_∞, J_0 — соответственно интенсивности прошедшего через поглотитель излучения вдали от резонанса ($V = \infty$) и в резонансе. При этом величина ε определяется формулой

$$\varepsilon = \alpha \int [1 - \exp\{-n_a \sigma_a(E)\}] J(E) dE \quad (2.57)$$

и при $\Gamma_a = \Gamma_s$

$$\varepsilon = \alpha f_s \left[1 - \exp\left\{-\frac{c_a}{2}\right\} \right] I_0\left(\frac{c_a}{2}\right), \quad (2.58)$$

где $c_a = n_a \sigma_a f_a$, I_0 — функция Бесселя мнимого аргумента, σ_0 — сечение в резонансе (для ^{57}Fe $\sigma_0 = 2,56 \cdot 10^{-18}$ см²).

С учетом относительного движения источника и поглотителя со скоростью V

$$J(E, V) = \frac{f_s \Gamma^2}{4\pi [E - E_0(1 + V/c)]^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (2.59)$$

После интегрирования по форме линии поглотителя получается выражение для площади спектра

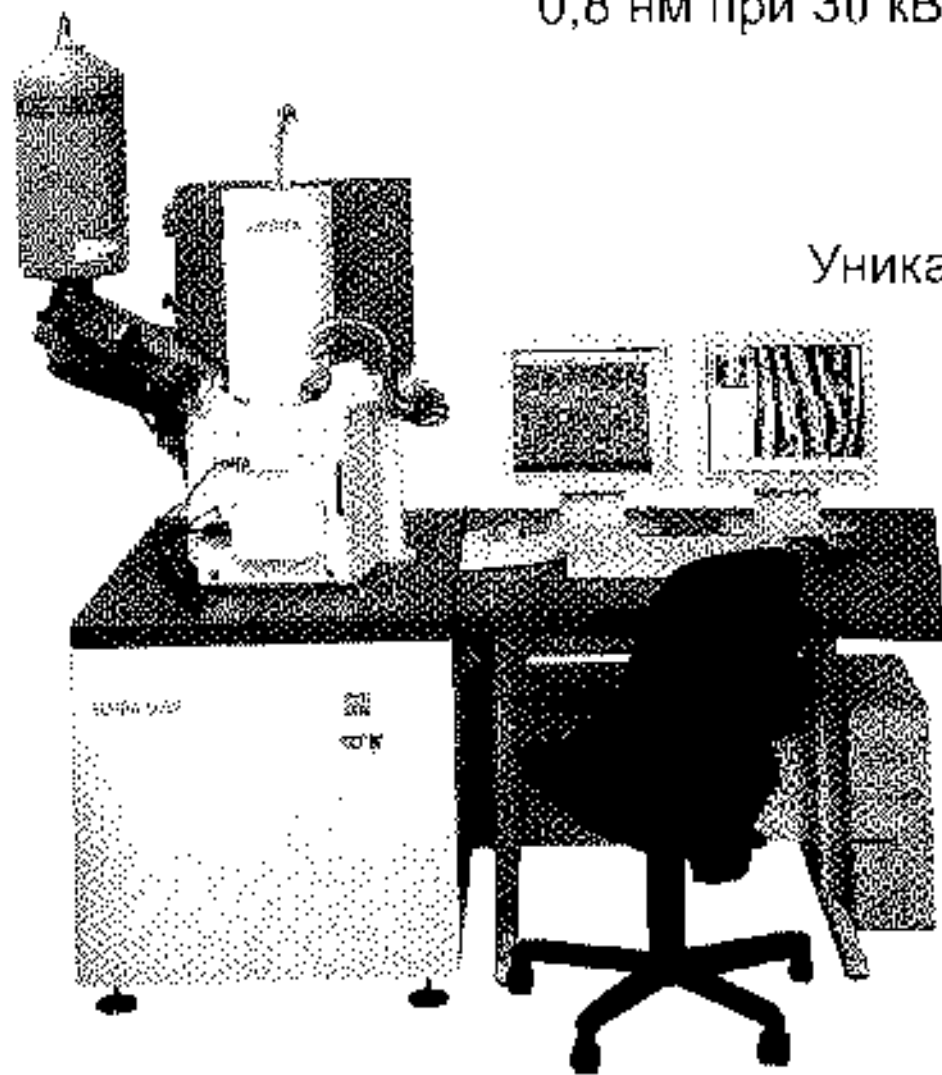
$$\begin{aligned} S &= \alpha f_s \iint [1 - \exp\{-n_a \sigma_a(E)\}] J(E, V) dE dV = \\ &= \alpha f_s \cdot \frac{\pi \Gamma}{2} c_a \exp\left\{-\frac{c_a}{2}\right\} \left[I_0\left(\frac{c_a}{2}\right) + I_1\left(\frac{c_a}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Формулы (2.56)–(2.60) позволяют оценить чувствительность адсорбционной и эмиссионной МС. Современная техника МС позволяет легко регистрировать эффекты на уровне $\varepsilon \approx 10^{-3}$ при накоплении числа отсчетов $J \sim 10^6$. Это дает предельную концентрацию атомов ^{57}Fe в образце $n_{\min} \sim (3 \div 5) \cdot 10^{15}$ ат/см². Эти концентрации несколько превышают концентрацию монослоя на плоской поверхности, поэтому адсорбционный вариант применяется для исследования наносистем с высокоразвитой

Электронные микроскопы для материаловедения фирмы "Карл Цейсс"

ZEISS SUPRA 50VP аналитический автоэмиссионный
растровый электронный микроскоп сверхвысокого
разрешения с переменным давлением.

Разрешение: 1 нм при 20 кВ
0,8 нм при 30 кВ



Уникальная электронная
инспекционная
оптика GEMINI

Рабочая
камера
микроскопа
с возможностью
подключения
спектрометров
для проведения
энергодисперсионного
и волнодисперсионного микроанализа

Предприятия фонда "Carl Zeiss"
ООО "Карл Цейсс"

105 005, Москва
Денисовский пер., 26
Тел.: (095) 933 51 56
Факс: (095) 933 51 55
E-mail: office@zeiss-msk.ru

www.zeiss.ru



We make it visible

Электронная микроскопия от Carl Zeiss

ZEISS CrossBeam 1540XB EsB - двухлучевой растровый электронный микроскоп. Награжден специальным призом "Editor's Choice" на выставке Semiconductor International.

- легендарная автоэмиссионная электронно-оптическая колонна GEMINI (разрешение до 0,8 нм)
- специальный детектор обратно-рассеянных электронов сверхвысокого разрешения (до 1,5 нм)
- ионная пушка
- режимы: электронное изображение, ионное изображение, комбинированное изображение
- отображение работы ионного лучка (резка, травление) в реальном времени в режиме электронного изображения
- полностью безмасляная вакуумная система
- возможность установки квадрупольного масс-спектрометра
- режим подготовки образцов для просвечивающей микроскопии
- микроманипулятор
- возможность установки шлюза с автоматической подачей серий образцов
- возможность установки безазотного ЭДС
- встроенная система виброзащиты
- возможность установки литографического модуля Railh и столика с точностью перемещения 2 нм
- видеозапись динамических процессов

ООО "Карл Цейсс"

www.zeiss.ru

105 005 Москва
Денисовский пер., 26
Тел.: (095) 933 51 51
Факс: (095) 933 51 55
E-mail: office@zeiss-msk.ru



We make it visible

поверхностью. Эмиссионный вариант обладает, как и в случае других типов спектроскопии, чувствительностью на несколько порядков величины больше и позволяет исследовать как монокристаллические поверхности, так и адсорбцию отдельных молекул и кластеров.

Остановимся теперь на характеристиках МС (рис. 2.44).

1. Вероятность эффекта Мессбауэра — f , уже упоминавшаяся ранее, — связана с твердотельными характеристиками, в частности, с величиной среднего квадрата смещения атома в решетке твердого тела $\langle x^2 \rangle$ и волновым вектором резонансного гамма-кванта k . Мессбауэровский спектр при этом соответствует несмещенной линии с двойной естественной шириной 2Γ за счет суммирования линий источника и поглотителя, если источник и поглотитель идентичны, E_0 — резонансная энергия.

2. Эффективная ширина линии — $\Gamma_{\text{эф}}$ — определяется суммой ширин в источнике Γ_s и поглотителе Γ_a и связывается со временем жизни уровня $\tau_{\text{эф}}$ через соотношение неопределенности.

3. Изомерный сдвиг — δ — возникает как следствие различия плотности электронов на ядре в основном и возбужденном состоянии и изменения при этом зарядового радиуса R самого ядра. Здесь δR — изменение зарядового радиуса ядра, $\|\psi_a(0)\|^2$, $\|\psi_s(0)\|^2$ — квадраты плотности волновой функции электронов на ядре в поглотителе и источнике, C — коэффициент. Плотность электронов на ядре обеспечивается в основном s -электронами. Роль других электронов сводится в основном к экранировке s -электронов. Так, для атомов железа $3d$ -электроны экранируют $4s$ -электроны и тем самым влияют на электронную плотность на ядре и на величину δ . Для ядра ^{57}Fe величина $\delta R/R = -1,8 \cdot 10^{-3}$, и в результате увеличение электронной плотности на ядре железа приводит к уменьшению δ . Исследования δ позволяют делать выводы о характере химической связи, ее ионности или ковалентности, координационном числе, делокализации электронов. Величины $\|\psi(0)\|^2$ могут быть рассчитаны с помощью методов квантовой химии или с помощью полуэмпирических калибровок. Экспериментально величина δ определяется как сдвиг центра спектра относительно стандарта. Для МС ^{57}Fe в качестве стандарта обычно используется металлическое железо. Центр спектра, состоящего из шести линий, служит точкой отчета для определения δ .

4. Магнитное сверхтонкое расщепление E_m и магнитная сверхтонкая структура спектра (СТС) возникает в мессбауэровском спектре благодаря взаимодействию магнитного дипольного момента ядра μ в основном и возбужденном состояниях с эффективным магнитным полем H , создаваемом электронной оболочкой атома. В результате ядерный уровень со спином I расщепляется на $2I + 1$ подуровней с собственными значениями

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N \beta_N H m_I. \quad (2.61)$$

где m_I — магнитное квантовое число с величинами $m_I = I, I - 1, \dots, -I$.

характеристики МС	уровни ядра ^{57}Fe	МС
$f = \exp\{-k^2(x^2)\}$		
$\Gamma_{\text{eff}} = \frac{\hbar}{t_{\text{eff}}}$		
$\delta = C \frac{\delta R}{R} [\psi_a(0) ^2 - \psi_b(0) ^2]$		
$E_m = -g_N \beta_N H m_I$		
$E_Q = \pm \frac{1}{4} e Q V_{zz}$ $(1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2}$		
$\delta_R = \frac{v^2}{2c^2} E_\gamma$		

Рис. 2.44. Характеристики МС. В левом столбце приведены формулы, связывающие характеристики МС с атомными и ядерными параметрами, средний столбец характеризует состояние ядерных уровней ^{57}Fe при различных взаимодействиях в твердом теле, правая колонка иллюстрирует соответствующие мессбауэровские спектры

Магнитный момент связан с ядерным магнетонам Бора β_N через ядерный Ланде фактор g_N

$$\mu = g_N \beta_N I. \quad (2.62)$$

Изотоп ^{57}Fe имеет спин $I_g = 1/2$ для основного состояния и $I_e = 3/2$ для 14,4 кэВ в возбужденном состоянии. Расположение ядерных подуровней соответствует также тому, что основное состояние магнитного момента (g) положительно, а возбужденное состояние (e) отрицательно. Поскольку этот ядерный переход носит почти дипольный характер ($M1$) правила отбора дают изменения $\Delta m = 0, \pm 1$. В результате мессбауровский спектр включает шесть линий, соответствующих шести переходам. Для калибровочного спектра металлического αFe величина магнитного поля на ядре ^{57}Fe $H_{int} = 33$ Т.

Угловая зависимость ядерных переходов также имеет большое значение для интерпретации спектров. Так, если θ_m представляет собой угол между направлением пучка гамма-квантов и направлением магнитного поля, то переходу $\Delta m = \pm 1$ соответствует угловая зависимость $3/4(1 + \cos^2 \theta_m)$, переходу $\Delta m = 0$ — угловая зависимость $\sin^2 \theta_m$, а переходу $\Delta m = \mp 1$ — угловая зависимость $1/4(1 + \cos^2 \theta_m)$. Это приводит к относительной интенсивности линий магнитной СТС 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3 для $\theta_m = 0$ и 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3 для $\theta_m = 90^\circ$. Для материала с произвольной ориентацией магнитного поля соотношение интенсивностей линий 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3, как показано на рис. 2.44.

5. Электрическое квадрупольное расщепление.

Взаимодействие ядерного электрического квадрупольного момента eQ с градиентом электрического поля, с его компонентой $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$ на ядре приводит к расщеплению ядерного урона на подуровни с собственными значениями

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (2.63)$$

где параметр асимметрии

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}, \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|, \quad V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0,$$

так что $0 \leq \eta \leq 1$. Электрическое квадрупольное взаимодействие расщепляет первое возбужденное состояние ($I = 3/2$) на два подуровня с энергиями

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{zz} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}. \quad (2.64)$$

Угловая зависимость переходов зависит от угла между направлением пучка гамма-квантов и градиента кристаллического поля θ_q . В случае аксиальной симметрии ($\eta = 0$) для переходов с $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = 0$ угловые зависимости будут $(1 + \cos \theta_q)$ и $(2/3 + \sin^2 \theta_q)$ соответственно, что дает

соотношение интенсивности линий квадрупольного дублета 3 : 1 и 3 : 5 для $\theta_q = 0^\circ$ и $\theta_q = 90^\circ$ соответственно. Для хаотически ориентированного поликристаллического материала соотношение интенсивностей линий 1 : 1 (рис. 2.44). Градиент кристаллического поля может быть получен из рассмотрения симметрии кристаллического окружения или симметрии электронных оболочек атома, включающего мессбауэровское ядро.

6. Температурный (доплеровский) сдвиг.

Атомные колебания в твердом теле ($\sim 10^{-13}$) могли бы привести к модуляции энергии резонантных гамма-квантов, однако за времена жизни мессбауэровского уровня ($10^{-5} \div 10^{-10}$ с) происходит их многократное усреднение. В результате эффект Доплера первого порядка отсутствует. Однако при атомных колебаниях не происходит усреднения квадрата скорости, что вызывает сдвиг Доплера второго порядка

$$\delta_R = -\frac{V^2}{2c^2} \cdot E_\gamma. \quad (2.65)$$

По сравнению с химическим сдвигом этот сдвиг зависит от температуры и в простейших случаях

$$\delta_R \sim -\frac{3k_B T}{2mc^2}.$$

2.7.2. Рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения

Рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения (РРМИ) состоит в упругом рассеянии резонансного (мессбауэровского) излучения на электронах атомов рассеивателя — исследуемого материала. Рассеяние может быть осуществлено в когерентном и некогерентном вариантах (рис. 2.45).

Когерентный вариант использует узкие, хорошо сфокусированные пучки гамма-квантов и, таким образом, исследование ведется в пределах одного брэгговского максимума рассеяния, как это имеет место, например, для рентгеновской дифракции на кристаллах. Эта методика позволяет исследовать атомную динамику, соответствующую разным углам рассеяния 2θ и различным волновым векторам, причем рассеяние на малые углы и малые $k = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ дает сведения о широкомасштабных движениях фрагментов до 1 нм типа кластеров, а рассеяние на большие углы характеризует движения на атомном уровне. Однако с обычным мессбауэровским источником когерентный вариант обладает слабой светосилой. (С развитием применения СИ должен наблюдаться большой прогресс в этой области.) Некогерентный вариант РРМИ обладает большей светосилой, поскольку использует интенсивность многих брэгговских максимумов. В некогерентном варианте разработан метод кольцевой геометрии, позволяющий повысить на два порядка величины интенсивность набора и увеличить точность результатов. Интенсивность рассеяния от N эквивалентных атомов записывается в виде

$$J(\mathbf{k}) = N A^2(\theta) S(\mathbf{k}), \quad (2.66)$$

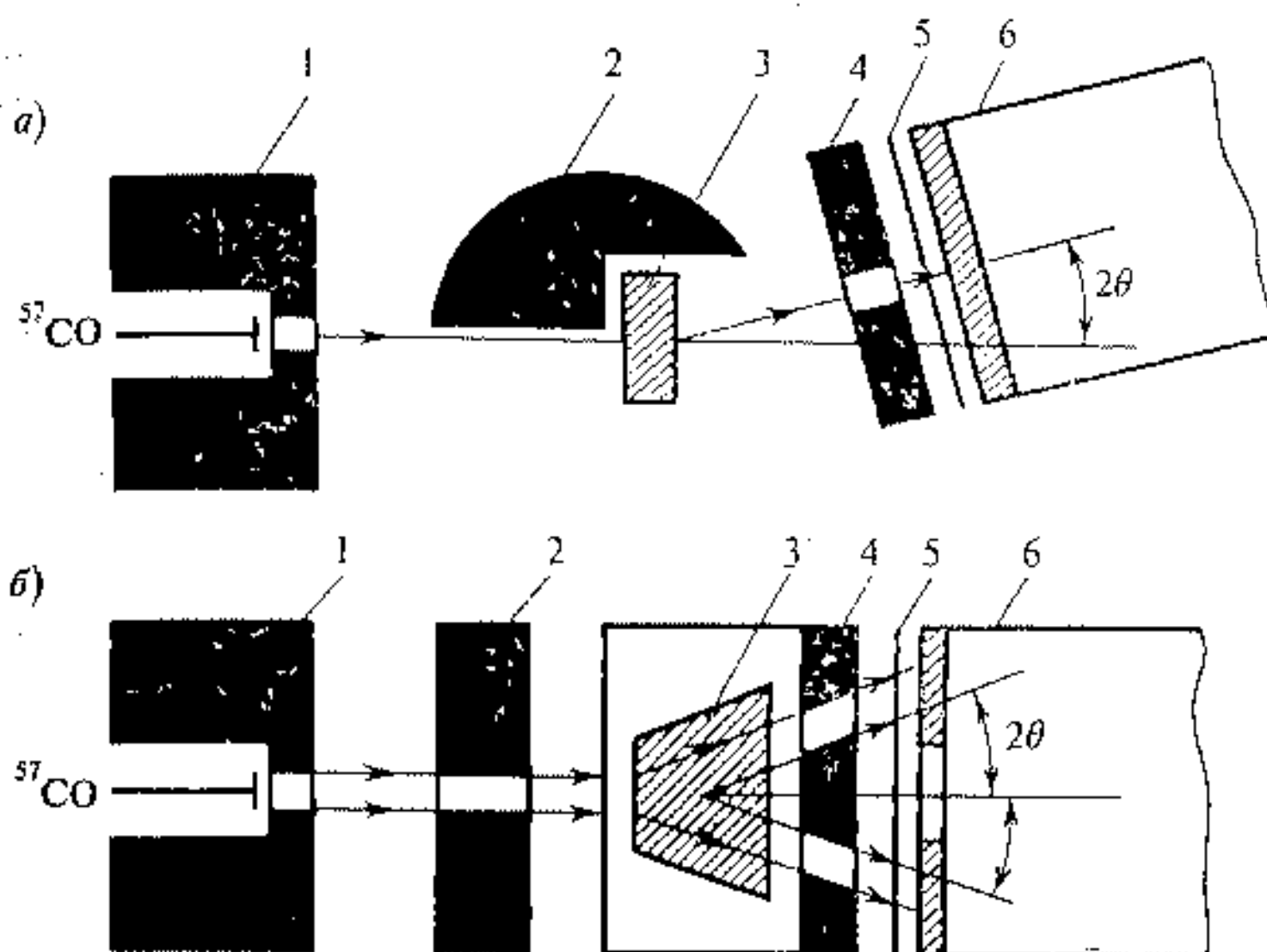
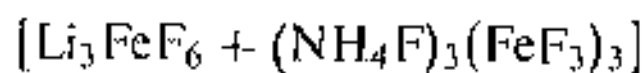


Рис. 2.45. Схема рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения ^{57}Co : а) когерентный вариант; б) некогерентный вариант: 1, 2, 4 — система коллиматоров; 3 — рассеиватель; 5 — гамма-резонансный анализатор; 6 — детектор; 2θ — угол рассеяния.

где \mathbf{k} — волновой вектор, $A(\theta)$ — атомный форм-фактор, $S(\mathbf{k})$ — фактор рассеяния, определяющий структуру рассеивателя. Для некогерентного варианта $S(\mathbf{k}) = 1$.

На рис. 2.45 приводится схема для резонансного рассеяния 14,4 кэВ на материале, не содержащем атомы железа. Атомная и кластерная подвижность в образце модулирует рассеянное излучение и анализируется мессбауэровскими фильтрами:

- 1) «черным поглотителем», имеющим обычно химическую формулу



и дающим прямоугольный спектр в диапазоне относительного движения источника и поглотителя $(+1) \div (-1)$ мм/с;

- 2) однолинейчатым поглотителем типа $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

С помощью «черного поглотителя» определяется упругая доля РРМИ

$$f_R = \frac{J_\infty(2\theta) - J_0(2\theta)}{J_\infty(2\theta)} \cdot \frac{J'_\infty(0) - J'_0(0)}{J'_\infty(0)}, \quad (2.67)$$

где учитываются значения интенсивности при двух положениях «черного поглотителя» — после и до рассеивателя. С помощью ферроцианида калия определяется скоростной спектр РРМИ.

Методики РРМИ применяются для изучения атомной подвижности и связанных с этой характеристикой жесткости, пластичности, вязкости материалов при разных температурах, влажности, вязкости и т. д.

2.7.3. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов

Читатель уже достаточно ознакомился с фотоэмиссией электронов с основных атомных уровней и появлением оже-электронов после взаимодействия рентгеновского излучения или электронов достаточно высокой энергии с веществом. Такие же процессы возникают при облучении вещества гамма-квантами близкой энергии и мессбауэровскими квантами. Различие заключается в резонансности поглощения и наличии эффекта Мессбауэра. В случае адсорбционной МС читатель проследил возникновение резонансов на основе гамма-квантов. Однако возбужденное состояние ядра переходит в основное состояние не только через гамма-излучение, но также за счет электронов внутренней конверсии, причем для перехода 14,4 кэВ в ядре ^{57}Fe величина

$\kappa = \Gamma_e / \Gamma_\gamma = 9$, т. е. только 10 % энергии возбуждения первого уровня расходуется за счет гамма-излучения, остальные 90 % реализуются за счет электронных переходов. Естественно, очень привлекательно было бы регистрировать электроны, которые испускаются благодаря резонансному поглощению гамма-квантов. Это прежде всего К-электроны с энергией 7,3 кэВ и затем оже-электроны с энергией 5,4 кэВ. Остальная часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение и переизлучение вторичного рентгеновского излучения с энергией 6,3 кэВ.

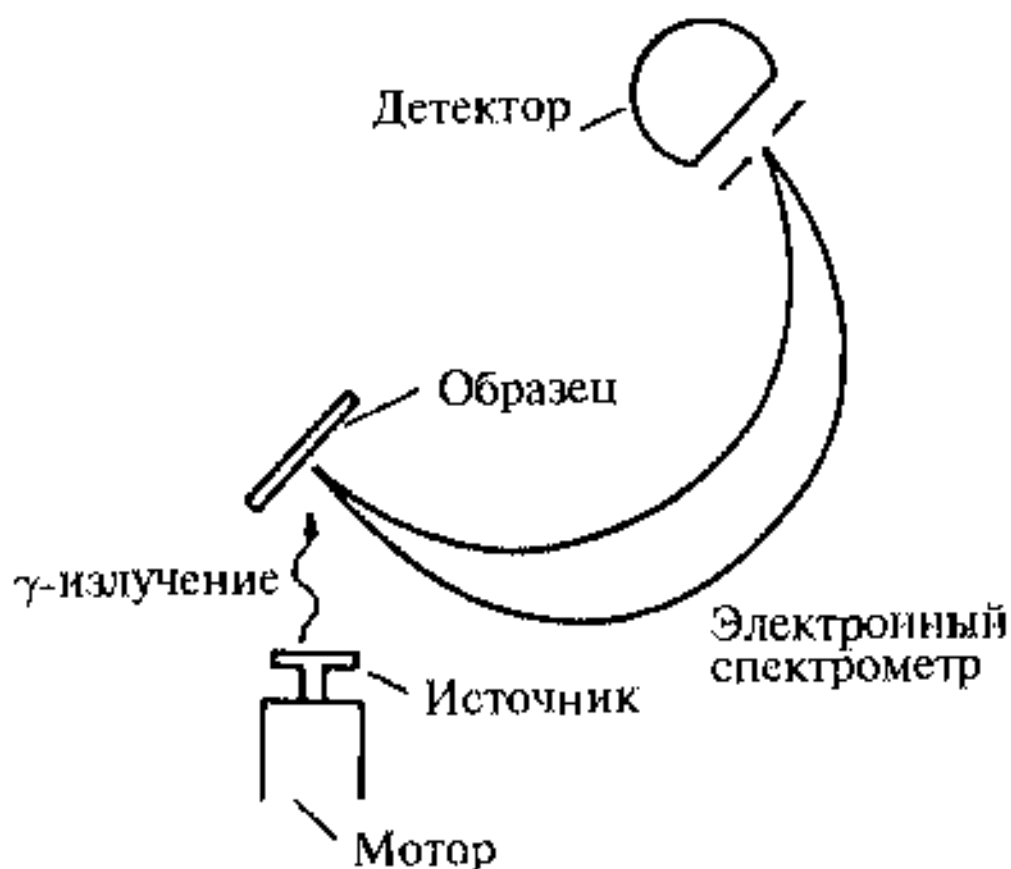


Рис. 2.46. Схема МС конверсионных электронов

Преимущества регистрации электронов для изучения поверхности очевидны. Электроны подобных энергий выходят с глубины в несколько десятков нанометров, причем изучение их энергетического распределения позволяет проводить послойный анализ поверхности. Наиболее успешно применяется схема обратного рассеяния, показанная на рис. 2.46.

Таким путем изучается структура и многие процессы на поверхности твердого тела, например, адсорбция, образование нанокластеров на поверхности, коррозия, поглощение водорода и т. д.

На рис. 2.47 приведен мессбауэровский спектр электронов внутренней конверсии.

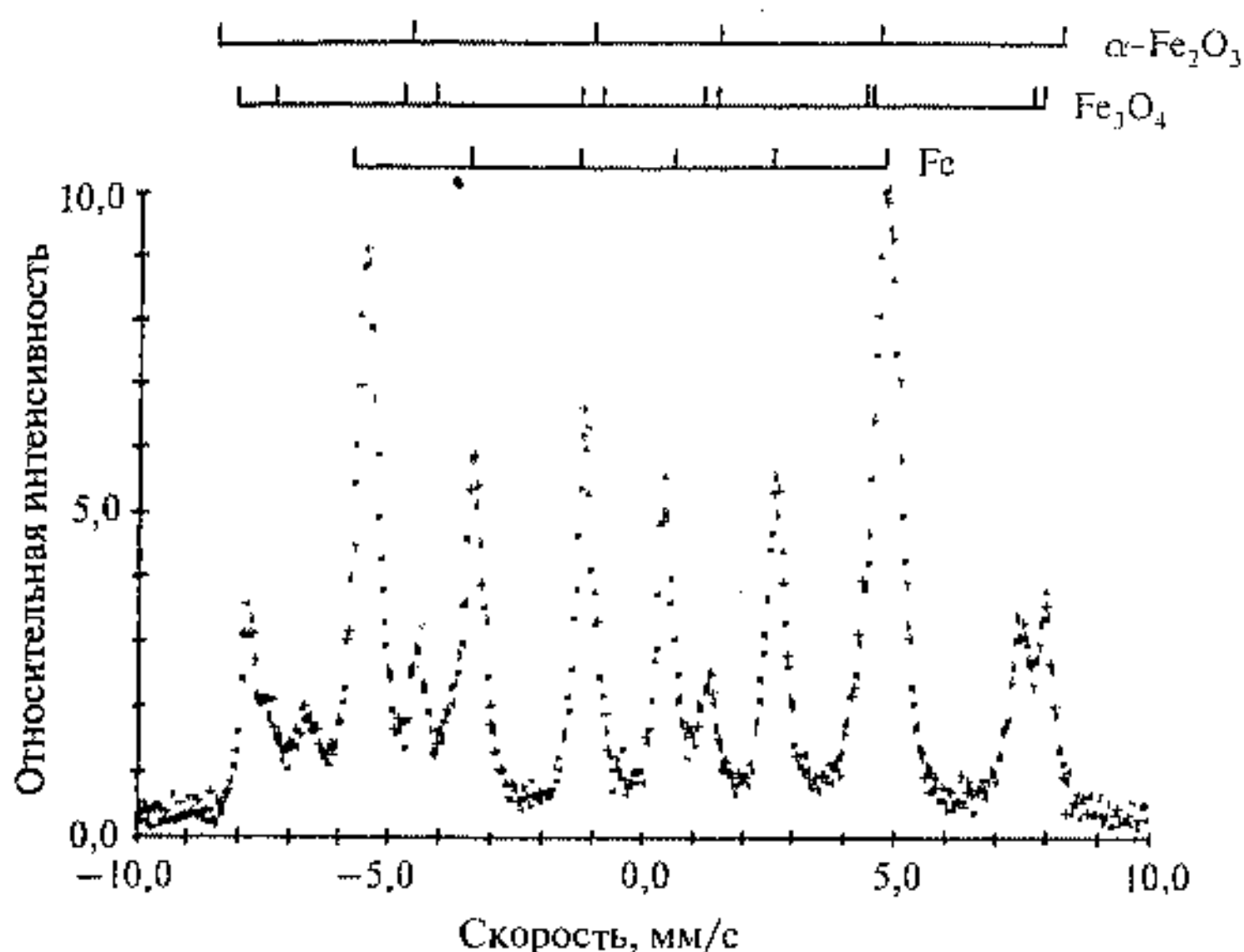


Рис. 2.47. Мессбауэровский спектр электронов внутренней конверсии поверхности металлического железа после его окисления на воздухе в течение 5 мин при 350°C [32]

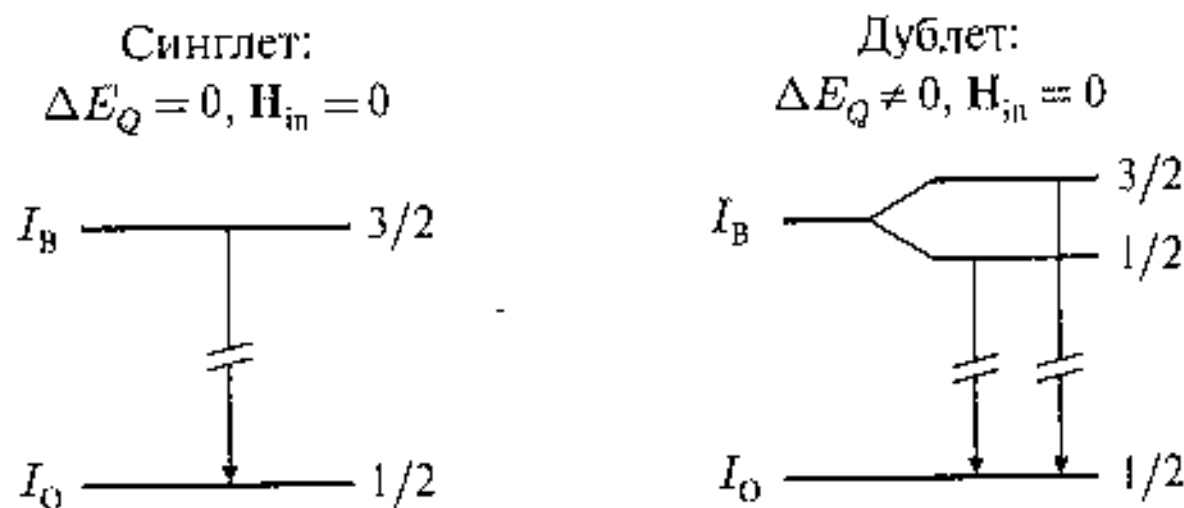
Для окисленной в течение 5 мин при 350°C поверхности железа наблюдаются три формы железа: Fe, Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Появление $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ весьма специфично при определенной температуре, что связывается со скоростью диффузии катионов от металлического железа к поверхности.

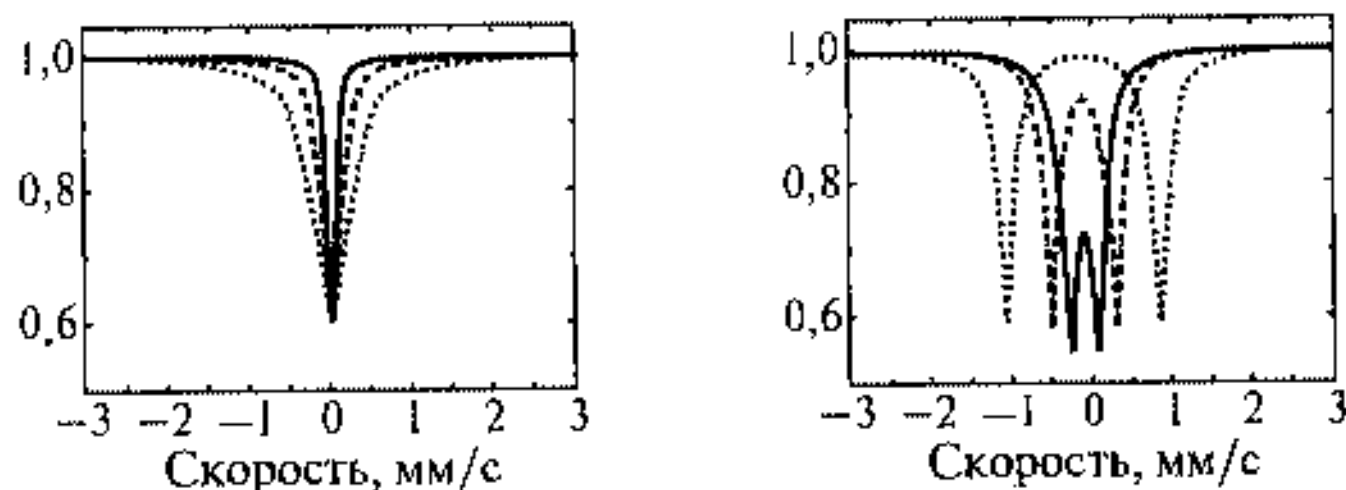
2.7.4. Временная МС резонансного рассеяния вперед

Совершенствование источников СИ позволяет развивать два новых метода МС: резонансное рассеяние вперед и неупругое резонансное рассеяние. Синхротронный источник дает импульсы продолжительностью 10^{-19} с, которые за счет применения монохроматоров удлиняются до $10^{-15} \div 10^{-13}$ с. Это дает возможность практически мгновенного заселения резонансных (мессбауэровских) уровней ядер по сравнению с временем их жизни и последующего наблюдения их распада. Это идея временной МС. Однако энергия СИ распределена на очень широкий интервал энергии и для выделения нужного интервала энергий применяются монохроматоры с выделением энергий до 1 эВ, затем асимметричные мессбауэровские монохроматоры высокого разрешения до 1,6 мэВ. Выделение резонансного сигнала от СИ осуществляется с помощью временной развертки рассеянного импульса за времена жизни мессбауэровского уровня, возможное благодаря большому времени жизни мессбауэровского уровня и практически мгновенному потенциальному рассеянию на электронных оболочках. Взаимосвязь энергетической и временной шкалы исследова-

а) Диаграммы переходов между ядерными подуровнями основного и возбужденного состояний ^{57}Fe



б) Энергетические спектры $I(v)$



в) Временные спектры $I(t)$

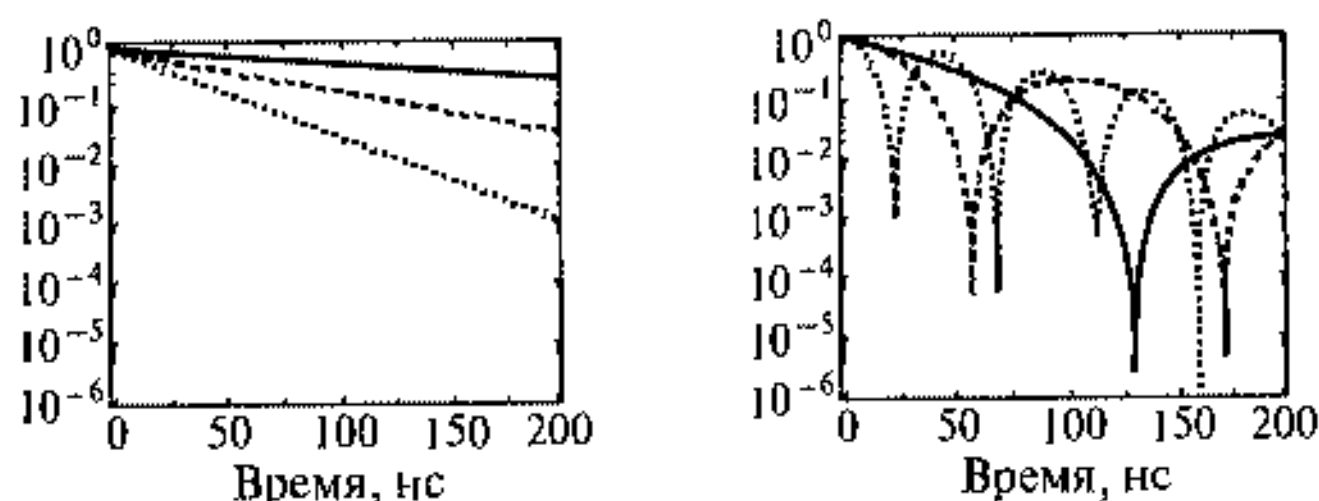


Рис. 2,48. Переходы между ядерными подуровнями основного и возбужденного состояния ^{57}Fe (а), энергетические спектры (б), временные спектры (в)

ния ядерного взаимодействия следует из Фурье-преобразования амплитуды рассеяния. Если известна энергетическая зависимость амплитуды резонансного рассеяния вперед,

$$f(\omega) \sim \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\Gamma/(2\hbar)},$$

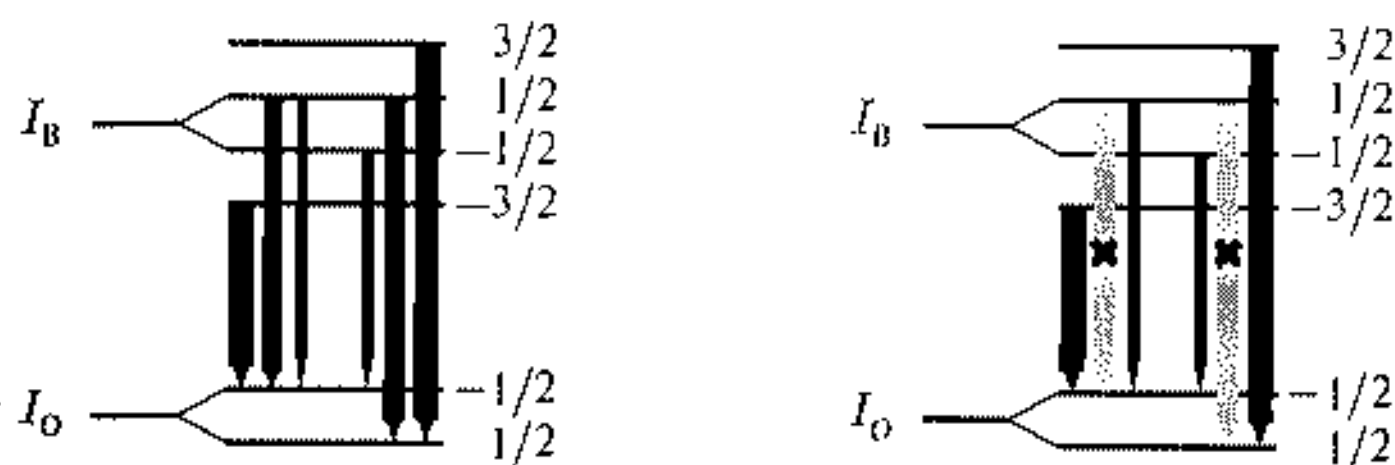
тогда зависящая от времени амплитуда процесса переизлучения (рис. 2.48)

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int f(\omega) \exp\{-i\omega t\} d\omega \quad (2.68)$$

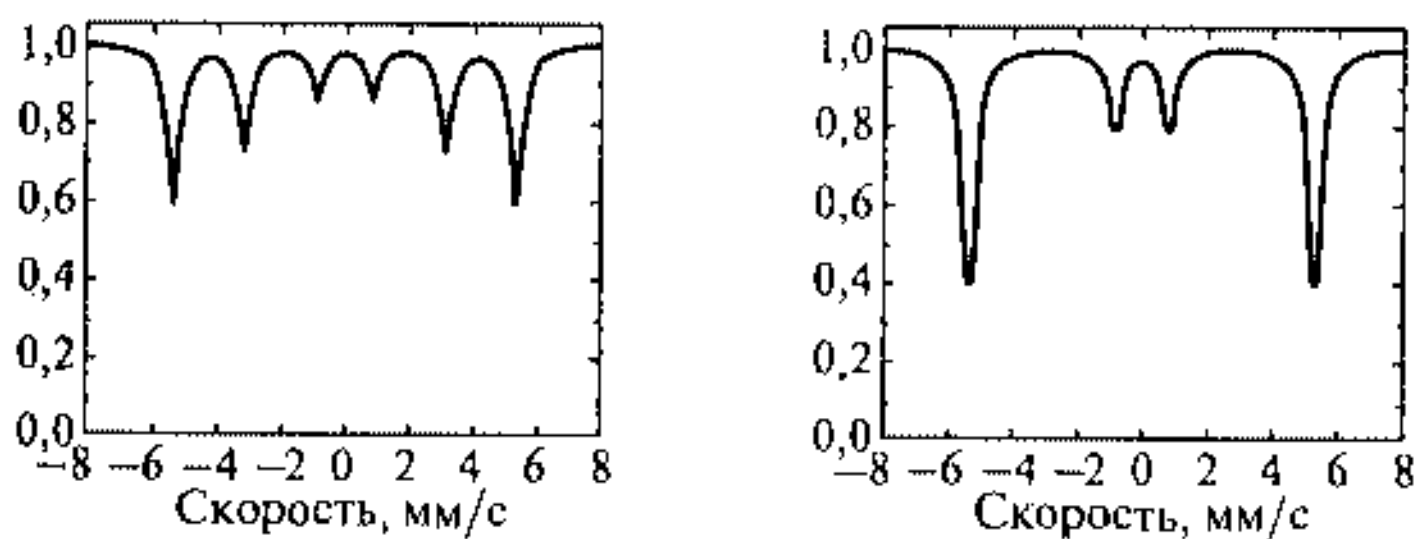
а) Ориентации H_{in} относительно падающего γ -излучения



б) Диаграммы переходов между ядерными подуровнями основного и возбужденного состояний ^{57}Fe для разных ориентаций H_{in}



в) Энергетические спектры $I(v)$



г) Временные спектры $I(t)$

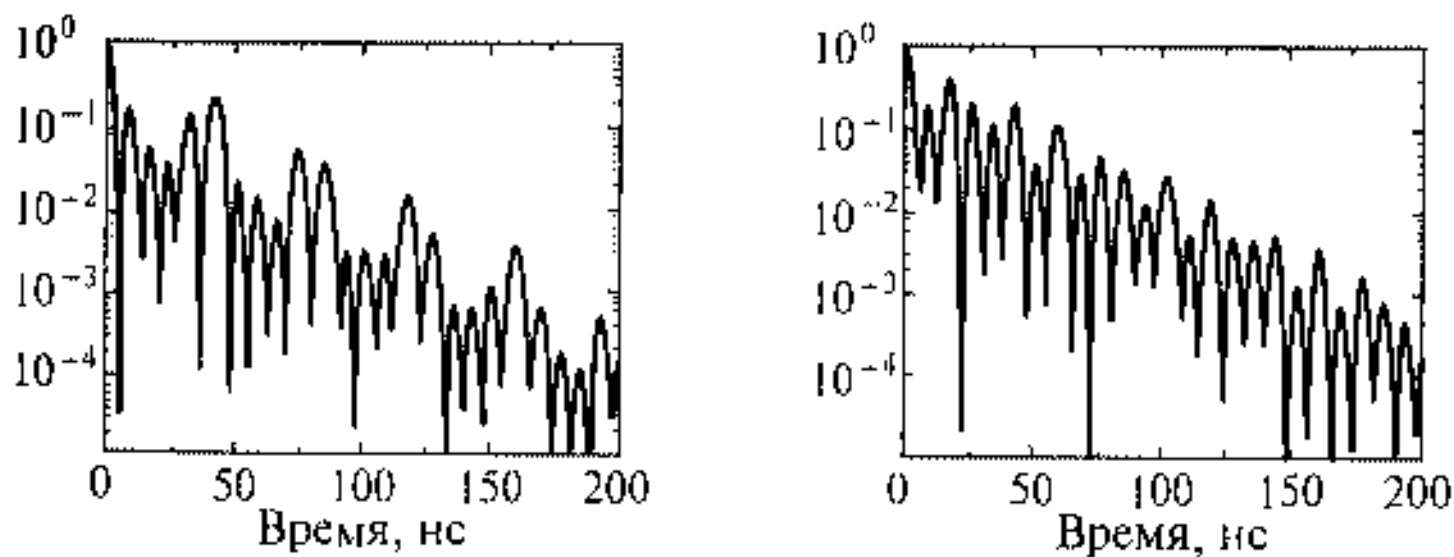


Рис. 2.49. Ориентации H_{in} относительно падающего излучения (а), диаграммы переходов между ядерными подуровнями ^{57}Fe для разных ориентаций H_{in} (б), энергетические (в) и временные (г) спектры

для одиночной линии

$$f(\omega) = -\frac{\kappa}{8\pi} \cdot \frac{\sigma_0 \Gamma}{\hbar(\omega - \omega_0 + i\Gamma/(2\hbar))} \cdot f_a a, \quad (2.69)$$

где

$$\sigma_0 = \frac{2\pi}{k^2} \cdot \frac{1}{1 + \kappa} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1},$$

$\kappa = \Gamma_e/\Gamma_\gamma$ — коэффициент внутренней конверсии, для ^{57}Fe

$$\sigma_0 = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2, \quad \alpha = 8,19;$$

f_a — фактор Мессбауэра, a — содержание мессбауэровского изотопа. Это дает обычный экспоненциальный распад возбужденного уровня (рис. 2.48)

$$|f(t)|^2 \sim \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}. \quad (2.70)$$

Если рассеяние происходит с участием двух сверхтонких уровней, то

$$f(\omega) \sim \frac{a_1}{\omega - \omega_1 + i\Gamma/(2\hbar)} + \frac{a_2}{\omega - \omega_2 + i\Gamma/(2\hbar)} \quad (2.71)$$

и во временном спектре возникают биения, причем период биений обратно пропорционален разности частот $\Delta \sim \omega_1 - \omega_2$ (рис. 2.48).

При этом

$$|f(t)|^2 \sim \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} (1 + b \cos(\omega_1 - \omega_2)t). \quad (2.72)$$

Две частоты ω_1 и ω_2 в рассеянном излучении могут быть следствием дублетного сверхтонкого расщепления или наличия двух изомерных сдвигов для различных рассеивающих ядер.

В случае магнитного сверхтонкого расщепления количество биений увеличивается, однако хорошо поддается расшифровке (рис. 2.49).

Необходимо отметить, что кроме возрастания интенсивности мессбауэровских источников и соответственно чувствительности метода с применением СИ точность определения мессбауэровских параметров также увеличивается. Кроме того, поляризация СИ приводит к упрощению временных спектров.

2.7.5. Неупругое ядерное резонансное рассеяние

Применение СИ и монохроматоров высокого разрешения позволило разработать совершенно новую и оригинальную методику регистрации неупруго рассеянных рентгеновских лучей, возникающих после поглощения мессбауэровских гамма-квантов. Это оказалось возможным благодаря тому же сочетанию короткого импульса СИ и более длительного времени жизни мессбауэровского уровня, что позволяет за счет временного управления детектором, регистрирующим рассеянное излучение, добиться увеличения интенсивности полезного сигнала к шуму. На рис. 2.50

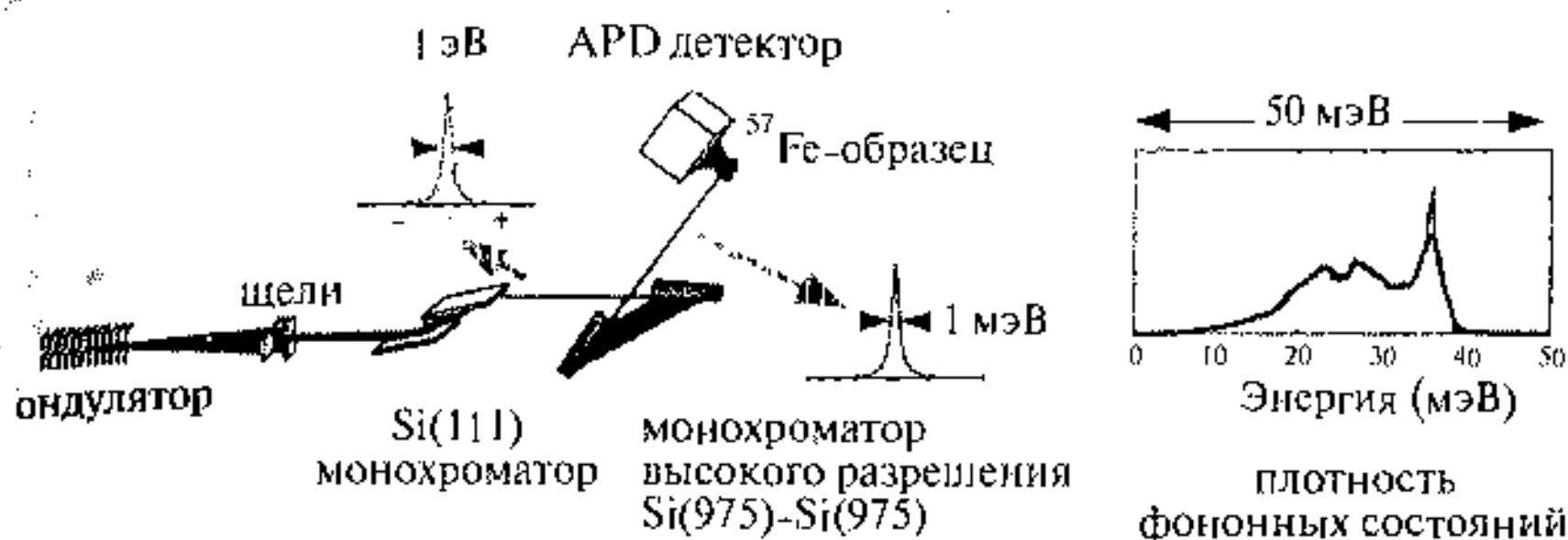


Рис. 2.50. Схема опытов по неупругому ядерному резонансному рассеянию

приведена схема установки экспериментов по неупругому ядерному резонансному рассеянию (НЯРР).

Показан выход с ондулятора, система монохроматоров, позволяющая варьировать энергию падающего на образец излучения с разрешением до 1 мэВ, рассеяние от поверхности исследуемого образца и специальный детектор, представляющий собой фотодиод с применением лавинообразных процессов и разрешением по времени — $10^{-9} \div 10^{-10}$ с и возможностью динамической загрузки до 10^8 импульсов.

Интенсивность НЯРР записывается в виде

$$J(E) = J_0 n \sigma(E), \quad (2.73)$$

где J_0 — интенсивность падающих фононов, n — плотность резонансных ядер, $\sigma(E)$ — сечение взаимодействия.

$\sigma(k, E) \sim A \sigma_0 S(k, E)$ определяется в виде

$$S(k, E) = \frac{1}{2\pi} \int dt dr \exp \{i(kr - \omega t)\} G_S(r, t), \quad (2.74)$$

где $G_S(r, t)$ — самокорреляционная функция Грина, записанная через двойное Фурье-преобразование в пространстве и времени.

Для изотропной среды вероятность фононного поглощения включает упругую и неупругую компоненты, которые можно разделить в виде

$$S(E) = f_M \delta(E) + S'(E), \quad (2.75)$$

где f_M — вероятность эффекта Мессбауэра, $S'(E)$ — неупругая часть, которая может быть представлена в виде многофононного рассеяния.

$$S'(E) = S'_1(E) + S'_2(E) + S'_3(E) + \dots \quad (2.76)$$

Простое выражение связывает плотность фононных состояний с вкладом однофононных состояний

$$D(E) = \frac{3ES'_1(E)}{E_R f_M} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \right]. \quad (2.77)$$

В качестве примера получения фононного спектра поверхности на рис. 2.51 приведены данные НЯРР для поверхности железа.

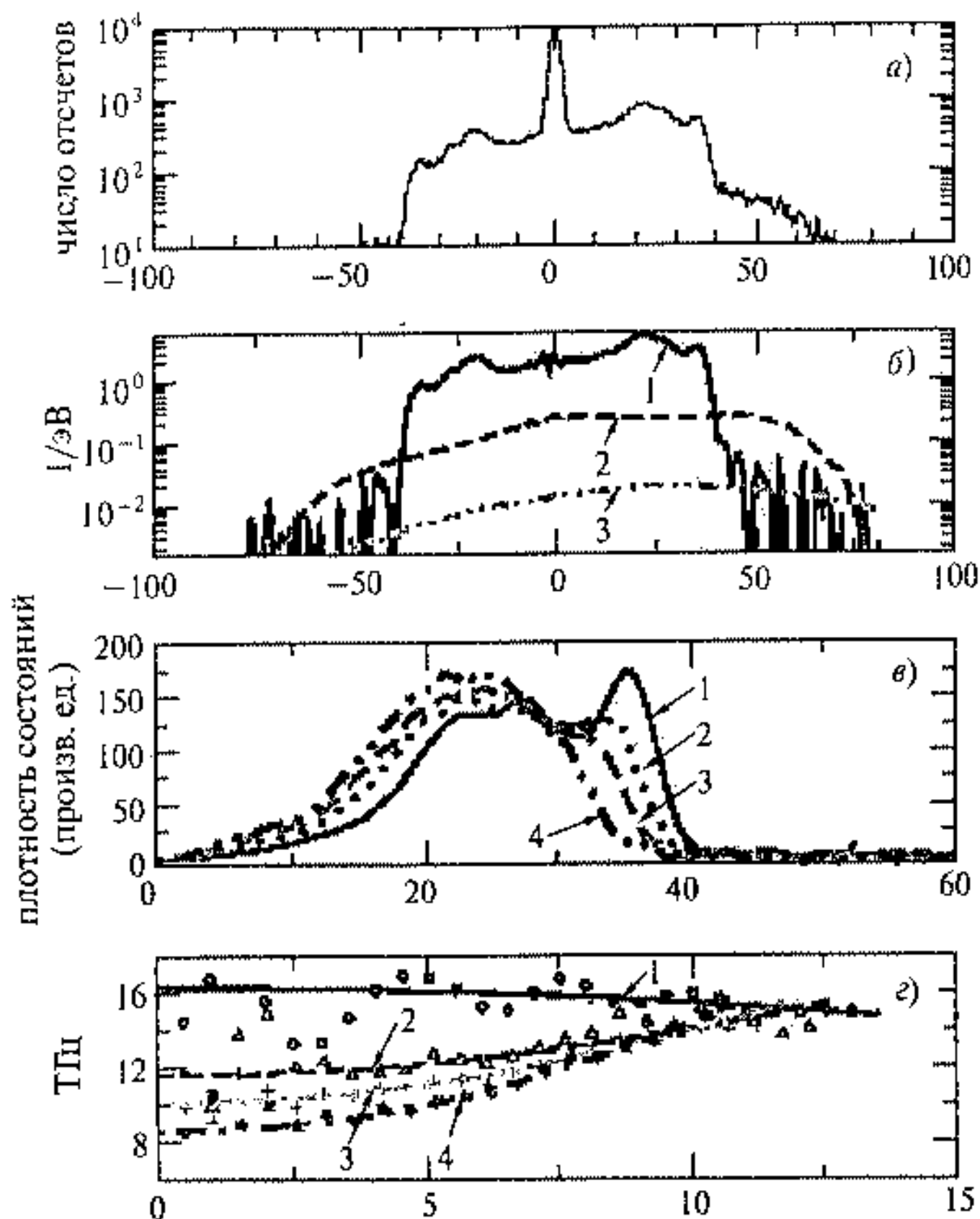


Рис. 2.51. Спектры неупругого ядерного резонансного рассеяния: *а*) экспериментальные данные; *б*) разложение суммарной вероятности фононного поглощения на однофононную (1), двухфононную (2) и трехфононную (3); *в*) плотность фононных состояний для массивного α Fe (1), Fe(2 нм)/Au(2 нм) (2), Fe(1 нм)/Au(1 нм) (3), Fe(0,5 нм)/Au(0,5 нм) (4); *г*) скорость звука для случаев 1–4 [33]

По мере уменьшения толщины слоев железа подавляются высокоэнергетические моды фононного спектра железа вблизи 35 мэВ и появляются новые энергетические состояния с меньшими энергиями, характерными для поверхности, что ведет к уменьшению величины вероятности эффекта Мессбауэра и силовых постоянных.

2.8. Методы радиоспектроскопии

Методы радиоспектроскопии — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — широко известные и активно применяемые методы для исследования электронного состо-

яния атомов и молекул, их превращений, динамической подвижности и т. д. Для поверхности твердого тела и нанокластеров эти методы способны характеризовать изменение числа связей и типа связи после образования поверхностных соединений, наличие физической адсорбции или хемосорбции, поверхностную подвижность атомов и молекул, появление обменных взаимодействий и магнитного упорядочения.

2.8.1. Ядерный магнитный резонанс

Явление ядерного магнитного резонанса основано на резонансном поглощении энергии в радиочастотном диапазоне веществом в магнитном поле. Если ядро поместить в магнитное поле H_0 , то взаимодействие поля с ядерным магнитным моментом описывается гамильтонианом $\hat{H} = -\mu_N \cdot H_0$ где $\mu_N = \gamma \hbar I$ — магнитный момент ядра, I — спин ядра. Можно записать, что $\hat{H} = -g_N \beta_N H_0 \hat{I}_z$, где g_N — ядерный g -фактор, $\beta_N = e\hbar/(2Mc)$ — ядерный магнетон Бора, $\beta_N = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/э = $5,05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Т, \hat{I}_z — проекция ядерного спина на ось z (направление магнитного поля). Под влиянием этого взаимодействия ядерные уровни расщепляются на $2I + 1$ подуровней со значениями энергии $E_m = -\gamma \hbar m_I H_0$, где $m_I = I, I - 1, \dots, -I$; γ — гиромагнитное отношение. Так для $I = 1/2$ ядерный уровень в магнитном поле расщепляется на два с расстоянием по энергии $h\nu = g_N \beta_N H_0 = \gamma \hbar H_0$, причем уровень $m_I = +1/2$ лежит ниже уровня $m_I = -1/2$. Заселенности этих состояний будут определяться распределением Больцмана

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{k_B T} \right\} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (2.78)$$

при $\Delta E \ll k_B T$.

Величина ΔE составляет 10^{-7} эВ (10^3 см $^{-1}$) в поле напряженностью $H_0 = 1$ Тл (1 эВ = $11\,604$ К = $8\,065$ см $^{-1}$ = $23,06$ ккал/моль), что дает при комнатной температуре отношение заселенностей $\sim 5 \cdot 10^{-5}$. Диапазон возможного поглощения энергии соответствует частоте $42,58$ МГц, т. е. радиочастотному диапазону энергии, а интенсивность сигнала — разности заселенности уровней.

Применяются два основных варианта ЯМР: ЯМР медленного прохождения и импульсный ЯМР. В спектрометрах медленного прохождения образец помещают в сильное однородное магнитное поле, которое вызывает прецессию спина ядра вокруг направления магнитного поля. Затем через образец пропускают радиочастотное излучение, сравнимое по энергии с ΔE , которое приводит к появлению магнитного поля с напряженностью H_1 (рис. 2.52).

Когда частота излучения генератора ЯМР равна ларморовской прецессии спина ядра в поле H_0 ($\omega = |\gamma| H_0$), происходит резонанс. Ядро переходит из низшего состояния с $m_I = +1/2$ в высшее состояние с $m_I = -1/2$ за счет поглощения частоты ларморовской прецессии $\hbar\omega = \Delta E$. Детектор позволяет регистрировать резонансную частоту

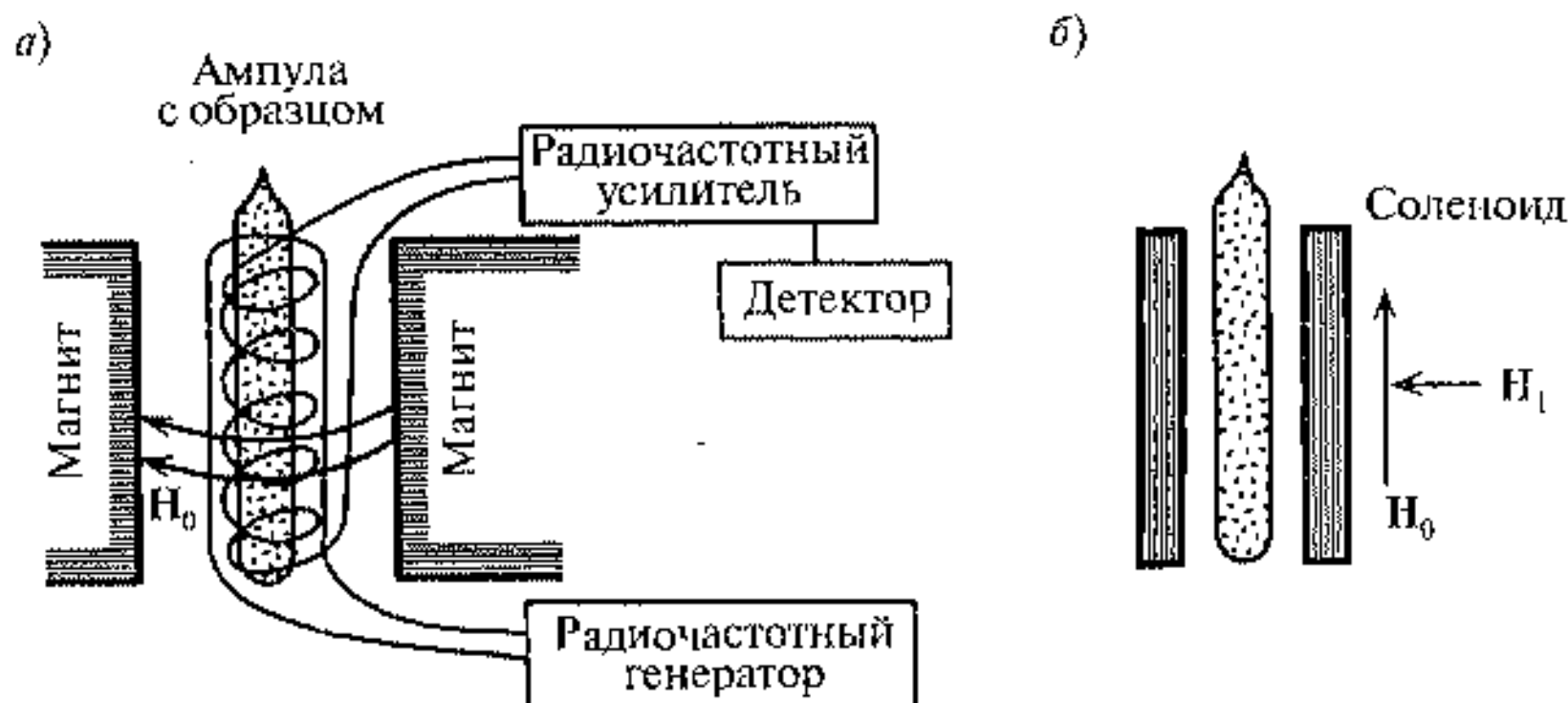


Рис. 2.52. Схема спектрометра ЯМР: а) перпендикулярное направление магнитного поля; б) коаксиальное направление магнитного поля

и форму линии путем варьирования частоты H_1 или величины магнитного поля H_0 (что принято обычно в ЯМР). Наблюдение поглощения возможно из-за разности заселенности уровней и наличия спин-решеточной и спин-спиновой релаксации с временами T_1 и T_2 соответственно. При небольшой величине H_1 линии спектра ЯМР для растворов могут быть описаны лоренцевой функцией

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2}$$

Во всех прочих случаях форма линии усложняется.

Возможности ЯМР для характеристики химической связи связаны с тем, что резонансная частота зависит от электронного окружения ядер. Поскольку электроны экранируют ядро, напряженность магнитного поля на ядре H_{in} зависит от электронной конфигурации и отличается от напряженности приложенного магнитного поля

$$H_{in} = H_0(1 - \sigma), \quad (2.79)$$

где σ — константа экранирования. На этом эффекте основаны многочисленные применения ЯМР в химии. Для более точного определения положения линии применяется внутренний стандарт, например тетраметилсилан — ТМС, относительно которого происходит отсчет химического сдвига. В качестве примера приведем на рис. 2.53 ставший уже классическим спектр ЯМР этанола.

Приняв положение линии ТМС за нуль, измеряется расстояние между максимумами полос Δ (Гц). В соответствии с (2.79) экранирование различных ядер зависит от напряженности магнитного поля, поэтому для резонанса при частоте 60 МГц требуется другая напряженность магнитного поля, чем для резонанса при частоте 100 МГц ($\omega = \gamma H$) (рис. 2.53). Для того чтобы определить положение полосы для любой напряженности

Рис. 2.53. Спектр ЯМР $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ при 60 МГц и 100 МГц

поля, химический сдвиг определяется как

$$\delta = \Delta \cdot 10^6 / \text{фиксированная частота радиочастотного стандарта } \nu_0. \quad (2.80)$$

Таким образом δ вычисляется в миллионных долях (м. д.) и не зависит от частоты радиочастотного излучения. Эти величины измерены для многих соединений и позволяют идентифицировать старые и исследовать новые соединения. Кроме протонного резонанса существует набор ядер с характеристическими частотами: $^{10}\text{B} - \omega = 4,57 \text{ МГц}$, $^{13}\text{C} - \omega = 10,705 \text{ МГц}$, $^{19}\text{F} - \omega = 40,05 \text{ МГц}$, $^{31}\text{P} - \omega = 17,2 \text{ МГц}$.

Другой вариант — импульсный ЯМР — называется также спадом свободной индукции. Если через образец пропущен радиочастотный импульс $H_1 \approx 100 \text{ э} \gg H_0 - \omega_1/\gamma$, то локальное поле H_0 меняется от ядра к ядру незначительно, в то время как $H_{1\text{л}}$ практически одинаково на всех ядрах образца. Поэтому сигнал всех ядер будет регистрироваться одновременно. Если длительность импульса (10^{-6} с) меньше времени релаксации T_2 (спиновой памяти — $\tau \sim 10^{-5} \text{ с}$), то магнитное поле спадает по закону типа

$$M = \sin(\gamma H_1 \tau) M_0 \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}.$$

Таким образом, происходит переход от частотных (энергетических) спектров к временным. Читатель видимо не забыл подобный переход для МС в предыдущем пункте от энергетических мессбауэровских спектров к временным с помощью применения СИ. Аналогичное Фурье-преобразование переводит спектры для импульсного ЯМР в спектры, подобные спектрам ЯМР медленного прохождения.

2.8.2. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) представляет собой резонансное поглощение излучения микроволновой частоты атомами, молекулами, кластерами и т. д., обладающими неспаренным электронным спином. Для поверхности твердого тела и кластеров весьма эффективно применение ЭПР для установления электронного состояния атомов и кластеров переходных металлов. ЭПР подобен ЯМР, однако магнитное поле

снимает вырождение и расщепляет электронные уровни (эффект Зеемана). Гамильтониан этого взаимодействия записывается в виде $\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z$, где $g = 2,0023$ для свободного электрона, β — электронный магнетон Бора $\beta = e\hbar/(2mc) = 9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/э = $9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т, \hat{S} — оператор спина, H — напряженность магнитного поля. Зеемановское взаимодействие приводит к возникновению электронных уровней энергии $E_m = g\beta H m_s$, что для электрона со спином $m_s = +1/2$ и $-1/2$ дает расщепление уровней $\Delta E = h\nu = g\beta H$, однако в отличие от ЯМР расположение уровней противоположное из-за противоположного знака протона и электрона ($m_s = +1/2$ лежит выше $m_s = -1/2$). Ввиду того что величина магнетона Бора для электрона почти на три порядка величины больше ядерного магнетона, ΔE для ЭПР при $H = 1$ Тл составляет $28\,026$ МГц ~ 28 ГГц, т. е. лежит в микроволновой области энергий. Спектры ЭПР снимаются при фиксированной частоте, задаваемой специальными устройствами — клистродами. Применяются частота $9,5$ ГГц и напряженность поля $0,34$ Тл (X-диапазон) или 35 ГГц при напряженности поля $1,25$ Тл (Q-диапазон). Увеличение частоты ведет к увеличению чувствительности метода как ν^2 .

Различие в энергиях переходов ЭПР образцов с различной химической связью определяется изменением g -фактора, тогда как в ЯМР принято фиксировать g_N и вводит константу экранирования.

ЭПР позволяет наблюдать сверхтонкое расщепление спектра за счет взаимодействия спина электрона со спином ядра. На рис. 2.54 показан в качестве примера спектр метильного радикала CH_3^+ при $4,2$ К.



Рис. 2.54. Спектр ЭПР метильного радикала (с применением производной) при $4,2$ К

В отличие от ЯМР в ЭПР применяется производная интенсивности по полю, так что максимум поглощения приходится на наиболее крутую часть пересечения линий с нулевой по интенсивности отметкой.

В спектре сверхтонкой структуры имеются четыре линии, определяемые правилами отбора $\Delta M_I = 0$, $\Delta m_s = \pm 1$.

Кроме изотропных спектров ЭПР наблюдаются анизотропные спектры с анизотропным g -фактором. Анизотропия g -фактора возникает в результате взаимодействия спинового момента с орбитальным моментом.

Чрезвычайно информативно изучение формы линий ЭПР. Возможное уширение, обусловленное спин-решеточной релаксацией, происходит за счет взаимодействия парамагнитных ионов с колебаниями решетки и определяется временем спин-решеточной

релаксации T_1 . С целью уменьшения влияния спин-решеточной релаксации и сужения линии уменьшают температуру измерения.

Другая причина уширения — спин-спиновое взаимодействие и спин-спиновая релаксация со временем T_2 , определяемая как $(1/R^3) \cdot (1 - \cos^2 \theta)$, где θ — угол между направлением поля и осью симметрии. В этом случае уширение линии может быть уменьшено за счет увеличения расстояния между парамагнитными центрами, т. е. путем разбавления немагнитными ионами.

Быстрые химические процессы также влияют на уширение линий ЭПР, как и ЯМР.

Например, электронный обмен будет приводить к уширению отдельных линий, а затем к их сужению определяемой частотой обмена. Уширение наблюдается для процессов с частотой $\sim 5 \cdot 10^7$ 1/с. Процессы спинового обмена приводят к обменному сужению линии.

Методы ЭПР широко применяются для исследования состояния переходных металлов, которые входят, например, в состав кластерных катализаторов.

Литература к главе 2

1. Вудраф Д., Делмар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
2. Reid R. J. // Surf. Sci. 1972. Vol. 29. P. 623.
3. Muller E. W. // Zs. Phys. 1936. Vol. 37. P. 838.
4. Plummer E. W. // Interactions on metal Surfaces. Top. Appl. Phys. Berlin, 1975. Vol. 4. P. 143.
5. Muller E. W. // Z. Phys. Bd. 131. 1951. S. 136.
6. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel C. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49. P. 57.
7. Далидчик Ф. И., Ковалевский С. А., Шуб Б. Р. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 715–729.
8. Данилов А. И. // Успехи Химии. 1995. Т. 64. С. 818–833.
9. Яминский И. В., Тишин А. М. // Успехи Химии. 1999. Т. 68. С. 187–193.
10. Зубавичус Я. В., Словахотав Ю. Л. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 429–463.
11. Bras W., Ryan A. J. // Adv. Colloid Interface Sci. 1998. Vol. 75. P. 1.
12. Dore J. C., North A. N., Rigden J. C. // Radiat. Phys. Chem. 1995. Vol. 45. P. 413.
13. Riekel C., Bosecke P., Diat O., Engstrom P. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 383. P. 291.
14. X-Ray Absorption Fine Structure / Ed. S. S. Husnain. New York: Ellis Horwood, 1991.
15. Citrin P. H., Eisenberg P., Hewitt R. C. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 1948.
16. Stahr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
17. Mitsumoto R. et al // J. Phys IV. Colloq. 1997. Vol. 7. P. 2–525.
18. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981. С. 333.
19. Siegbahn K. et al. ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Uppsala: Almqvist and Wiksells, 1967.
20. Terminello L. J., Petersen B. L., Barton J. J. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1995. Vol. 75. P. 299.
21. Koyma R. Y., Smith N. V. // Phys. Rev. Vol. B2. 1970. P. 3200.

22. *Demuth J. E., Eastman D. E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 32. P. 1123.
23. *Gustafsson T., Plummer E. W.* // *Photoemission and the electronic properties of Surfaces* / Eds. B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis. Chichester: Wiley, 1978. P. 353.
24. *Rye R. R., Houston J. E. et. al* // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1979. Vol. 18. P. 2.
25. *Haas T. W., Grant J. T., Dooley G. J.* // *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43. P. 1853.
26. *Yin L., Tsang T., Adler L.* // *J. Electr. Spectr.* 1976. Vol. 9. P. 67.
27. *Pritchard J.* // *Chemical Physics of Solid and Their Surfaces. Vol. 7.* / Eds. M. W. Roberts, J. M. Thomas. London: Chemical Society, Burlington House, 1979. P. 171.
28. *Froitzheim H., Ibach H., Lehwald S.* // *Surf. Sci.* 1977. Vol. 63. P. 56.
29. *Maessbauer R. L.* // *Zts. Phys.* 1958. Bd. 151. S. 124–143.
30. *Суздалев И. П.* *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии.* М.: Атомиздат, 1975. 192 с.
31. *Суздалев И. П.* *Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений.* М.: Наука, 1988. 262 с.
32. *Corrosion and interfacial reactions: in Application of Moessbauer Spectroscopy* / Ed. R. L. Cohen. New York: Academic Press, 1976. P. 93.
33. *Alp E. E., Sturhahn W., Toellner T. S.* // *Hyperfine Interactions.* 2001. Vol. 135. P. 295–310.

Глава 3

Поверхность твердых тел. Микроскопические аспекты

*Во всем мне хочется дойти до самой сути.
В работе, в поисках пути, в сердечной смуте.
.....
Я вывел бы ее закон, ее начало,
и повторял ее имен инициалы.*

Б. Пастернак

Поверхность твердого тела представляет собой особый мир, где проявляются не только твердотельные свойства, но также свойства жидкости и газовой фазы. Ее свойства также определяют многие характеристики нанокластеров и наноструктур. В этой главе читатель найдет очерки о различных свойствах поверхности на микроскопическом уровне. Это атомная, электронная, магнитная структура как в статическом плане, так и в динамическом по сравнению с характеристическими временами поверхности, измеряемые теми или иными методами.

3.1. Атомные и молекулярные орбитали

Прежде чем перейти к разнообразным проявлениям свойств поверхности, необходимо остановиться на основных подходах и приемах, которые используются для описания структурных и электронных свойств атомов и молекул, входящих в состав поверхности или адсорбированных на ней. Речь идет о методе молекулярных орбиталей, позволяющем конструировать химические связи и образовывать из атомов молекулы, нанокластеры и наночастицы и массивное твердое тело. Орбитали получаются при решении уравнений квантовой механики типа $\hat{H}\psi = E\psi$, где \hat{H} — оператор Гамильтона, E — энергия орбиталей, ψ — атомные или молекулярные орбитали. В одноэлектронном приближении атомные орбитали ищутся в виде $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$, где r — расстояние электрона от ядра, θ и ϕ — углы сферической системы координат, $R_{n,l}(r)$ и $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ называют радиальной и сферической функциями. При $l = 1, 2, 3, \dots$ образуются s -, p -, d - и т. д. орбитали. Вид этих атомных

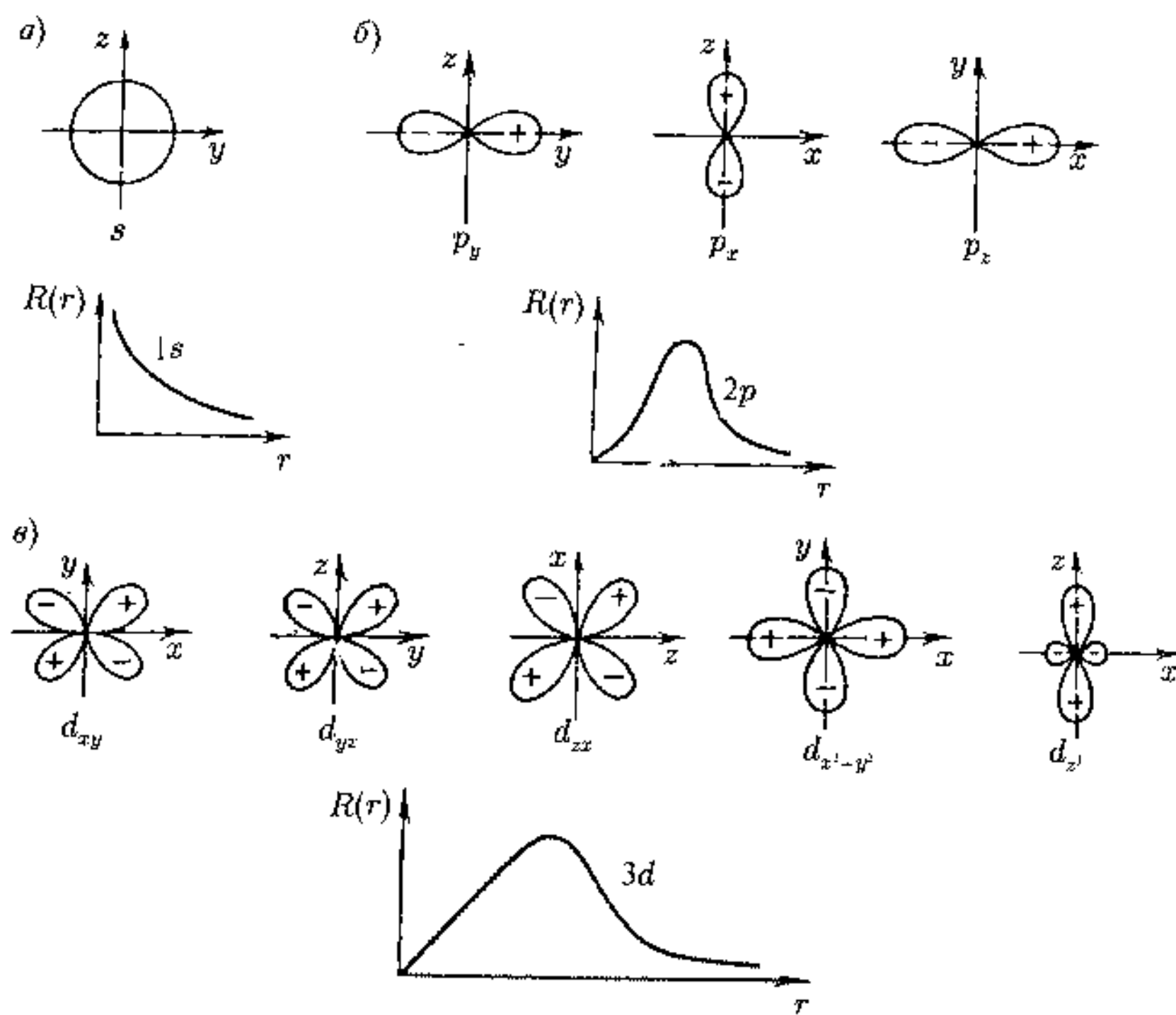


Рис. 3.1. Схематическое изображение радиального $R_{n,l}(r)$ и углового распределения s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} атомных волновых функций: а) s -электроны; б) p -электроны; в) d -электроны

орбиталей различен для s -, p - и d -электронов и характеризует распределение электронной плотности (рис. 3.1). Молекулярные орбитали (МО) формируются из атомных (АО) с помощью линейных комбинаций (ЛК) и, таким образом, составляет метод ЛКАО—МО, позволяющий с помощью тех или иных приближений и с учетом симметрии рассчитывать электронную плотность молекулы или кластера.

В качестве примера образования МО приведем комплекс переходного металла из АО $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -электронов (рис. 3.2).

Слева показаны орбитали иона металла, справа — орбитали лигандов, в центре — молекулярные орбитали комплекса. $4s$ -орбиталь металла берется в комбинации a_{1g} с орбиталью лиганда, включающей $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$, где σ_i — атомные орбитали лигандов, что дает связывающую орбиталь a_{1g} и разрыхляющую орбиталь a_{1g}^* . Три $4p$ -орбитали металла и три t_{1u} орбитали лигандов образуют t_{1u} -связывающую и t_{1u}^* разрыхляющую орбитали. Две e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) комбинируют с e_g -орбиталями лигандов, образуя связывающую e_g и разрыхляющую e_g^* -орбитали. В скобках рядом с символом орбитали указана крат-

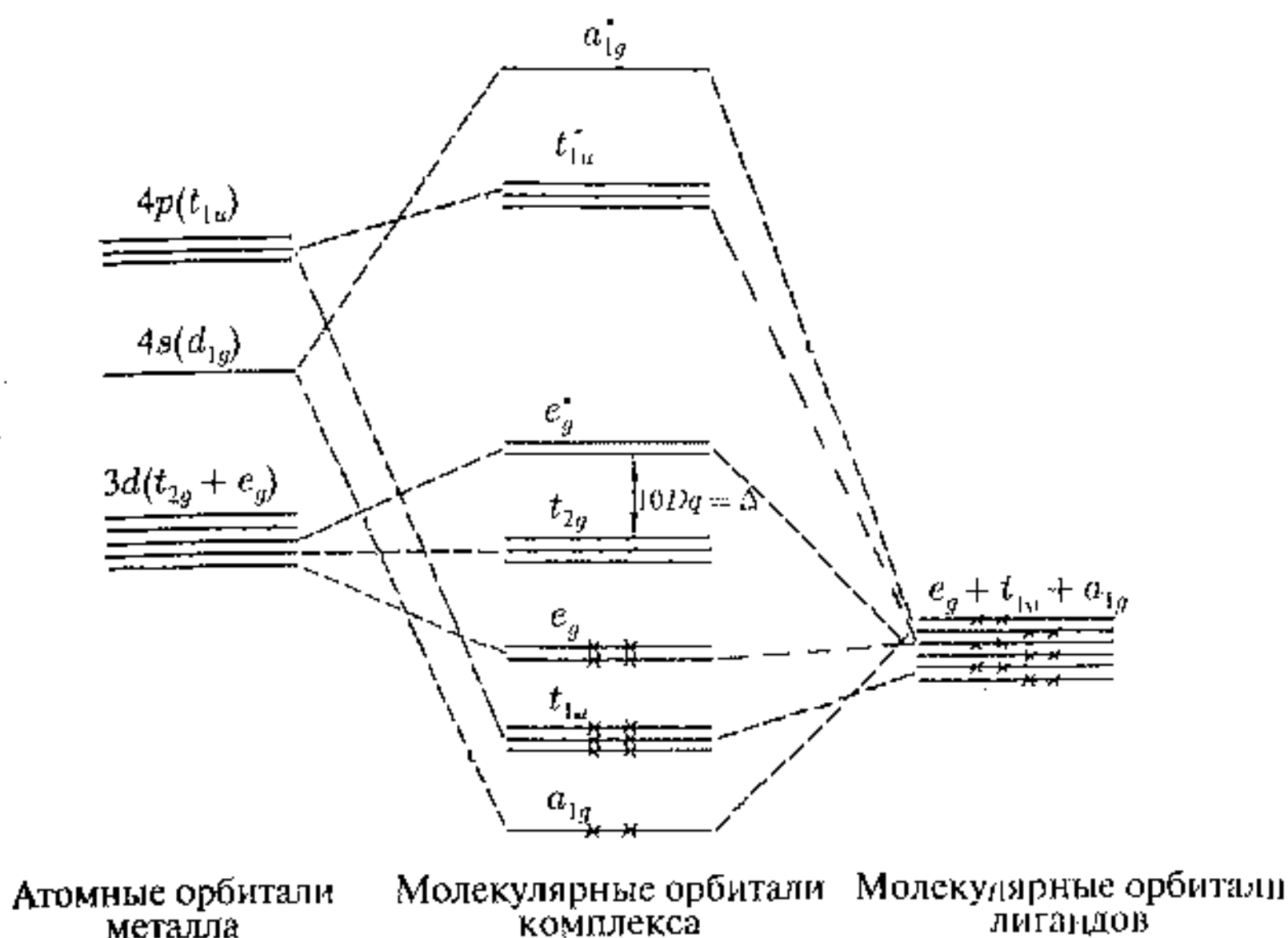


Рис. 3.2. Схема образования орбиталей в октаэдрическом комплексе иона переходного металла четвертого периода (без учета π -связей). Крестиками указано размещение 12 электронов лигандов на МО комплекса

ность вырождения. В этой схеме t_{2g} -орбитали не имеют по условиям симметрии партнеров среди орбиталей лигандов и остаются атомными несвязывающими орбиталями, что соответствует энергии $3d$ -орбиталей исходного атома металла. На возникших МО размещаются 12 электронов лигандов (σ -связывающие орбитали a_{1g} , t_{1u} и e_g) и 10 электронов металла от конфигурации $3d$ (несвязывающие орбитали t_{2g} — 6 электронов и разрыхляющие орбитали e_g^* — 4 электрона). Расстояние между двумя последними орбиталями $\Delta = 10Dq$ важная характеристика комплекса или кластера и определяется из спектральных данных. Обозначения молекулярных орбиталей читатель может найти в книгах [1, 2], а также [3–5]. Обозначения a , e , t соответствуют одно-, двух- и трехмерным неприводимым представлениям, а символы g и u — прямым и непрямым представлениям.

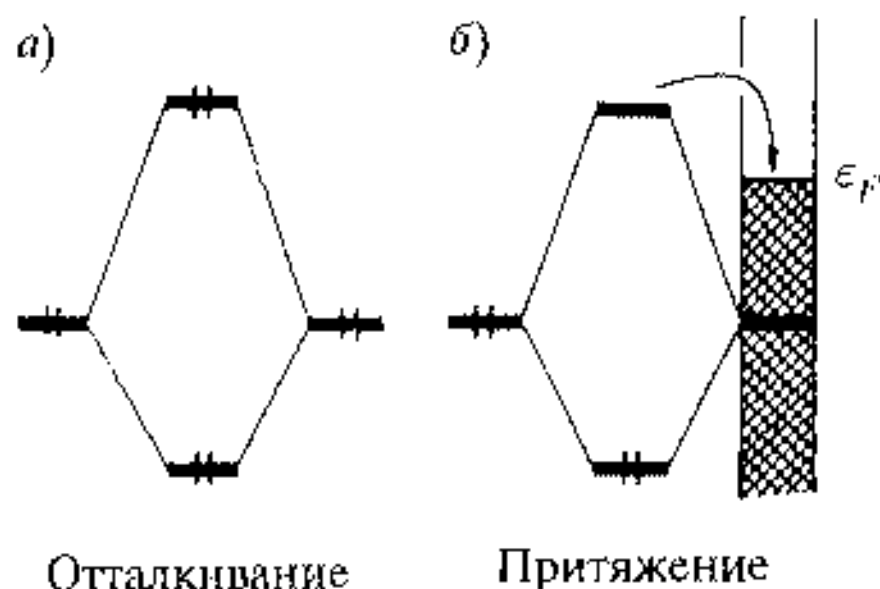


Рис. 3.3. Орбитали двухфрагментной молекулы при наличии отталкивания (а) и адсорбции на поверхности твердого тела (б). Средние орбитали соответствуют МО с заполнением четырех электронов

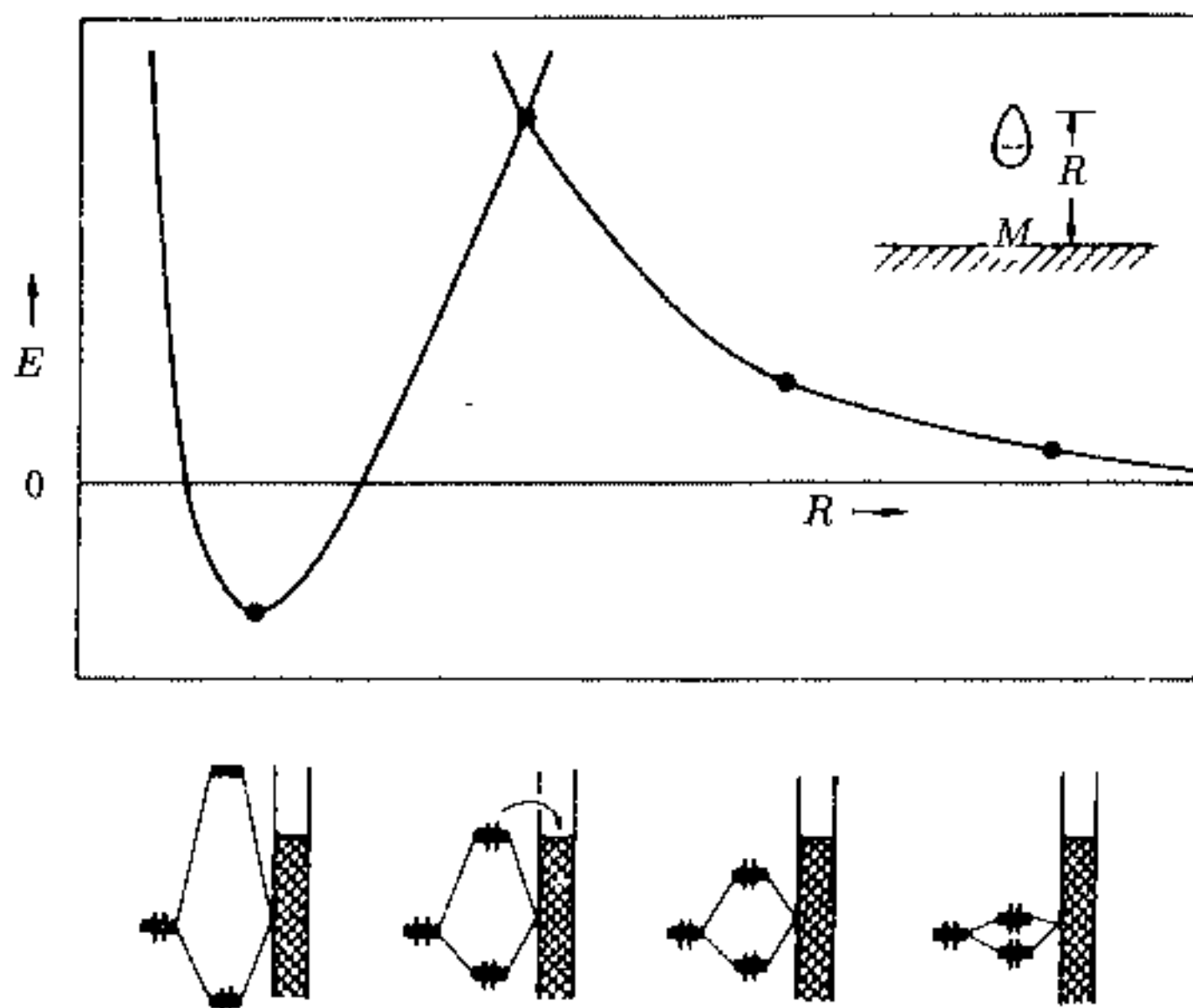


Рис. 3.4. Изменение потенциальной энергии и расположения МО при изменении расстояния молекулы до поверхности

В случае поверхности твердого тела или кластера орбитали могут выступать за пределы границы объекта и осуществлять связывание, например, для кластера $\text{Mo}_6\text{S}_8^{4-}$ низшая a_{1g} молекулярная орбиталь включает орбиталь d_{2z} (рис. 3.1). В качестве примера применения метода ЛКАО—МО проследим изменение МО для молекулы, включающей два фрагмента, и модельной молекулы с одним занятым уровнем при ее адсорбции на поверхность металла (рис. 3.3, 3.4).

Для молекулы с двумя фрагментами и четырьмя электронами возникает связывающая МО (нижняя) и разрыхляющая орбиталь (верхняя), которая суммарно повышает энергию и обеспечивает отталкивание фрагментов. Однако в случае взаимодействия такой молекулы с поверхностью твердого тела разрыхляющая орбиталь может оказаться выше по энергии, чем уровень Ферми. Тогда электроны переходят с нее на уровень Ферми и заполненной остается только связывающая орбиталь, что и обеспечивает связь молекулы с поверхностью (рис. 3.3). Для молекулы, приближающейся к поверхности, схемы энергетических уровней для нескольких расстояний молекула — поверхность показаны на рис. 3.4. На больших расстояниях существует только отталкивание, которое растёт при приближении молекулы к поверхности. Однако когда энергия разрыхляющей орбитали достигает уровня Ферми, электроны переходят на вакансии в зонах металла. В результате отталкивание сменяется притяжением.

3.2. Поверхность монокристаллов, нанокластеров и пористых сорбентов

На поверхности монокристалла атомы образуют уменьшенное число связей по сравнению с массивными кристаллами, уменьшается его координационное число и как следствие, уменьшается энергия связи. На рис. 3.5 приведены положения атома металла на поверхности кристалла с простой кубической решеткой (например, NiO) для граней (100), (110) и (111).

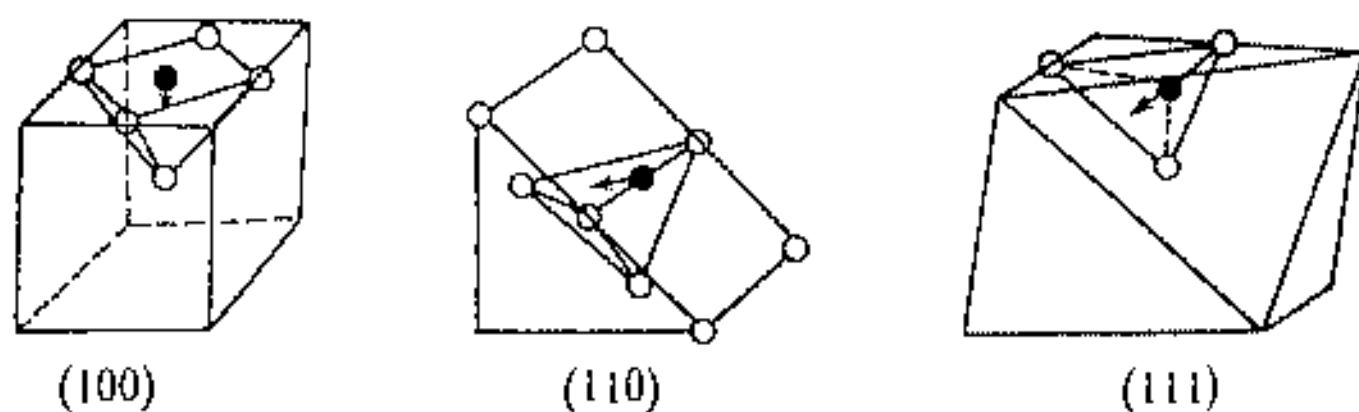


Рис. 3.5. Схема расположения атома металла и лигандов на поверхности монокристалла для разных граней

На грани поверхности (100) катион окружен пятью анионами. В результате он втягивается вглубь твердого тела и его координация понижена до квадратной пирамиды. На грани (110) координация центрального атома понижается до четырех, а на грани (111) — до трех. Это рассмотрение делает очевидным необходимость увеличения координации атома металла на поверхности, например, за счет адсорбции атомов или молекул. В связи с различными электронными конфигурациями атомов металлов естественно ожидать изменение их координирующей способности и энергии связи, что демонстрируется на рис. 3.6.

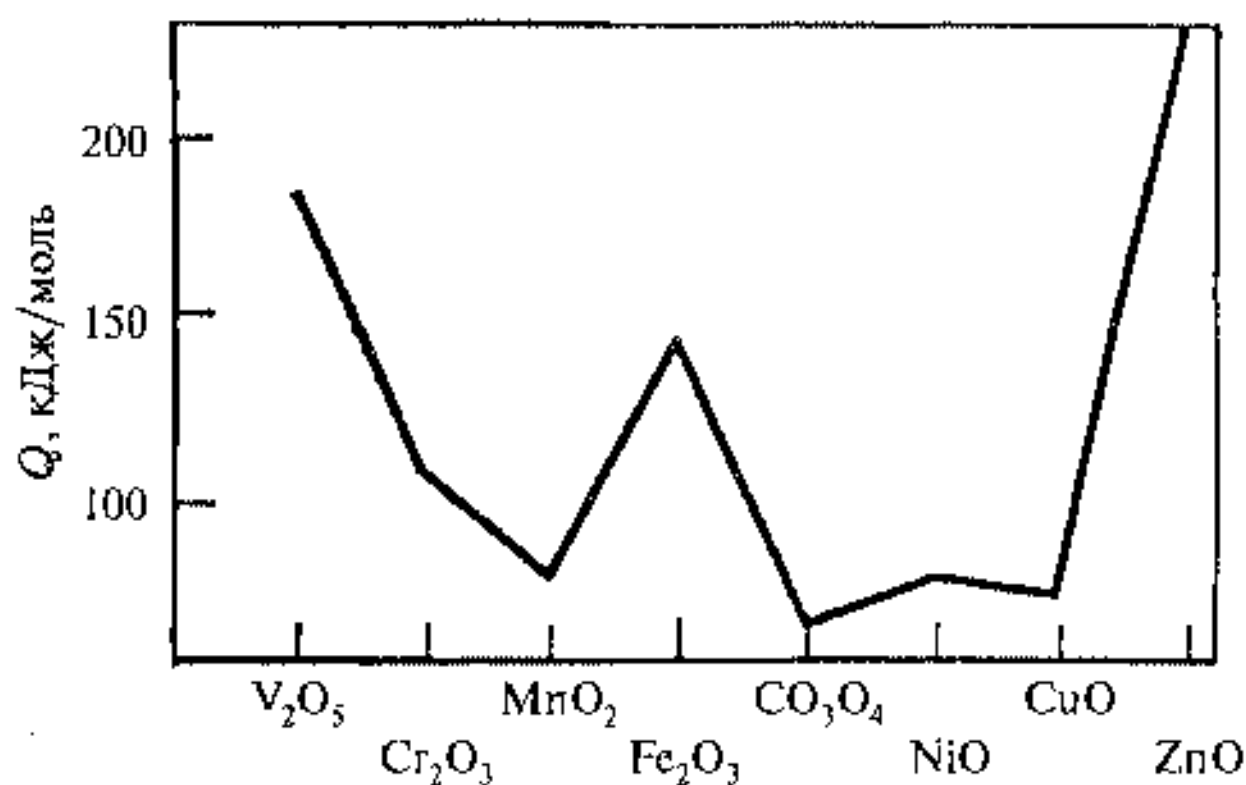


Рис. 3.6. Энергия связи кислорода на поверхности оксидов металлов [6]

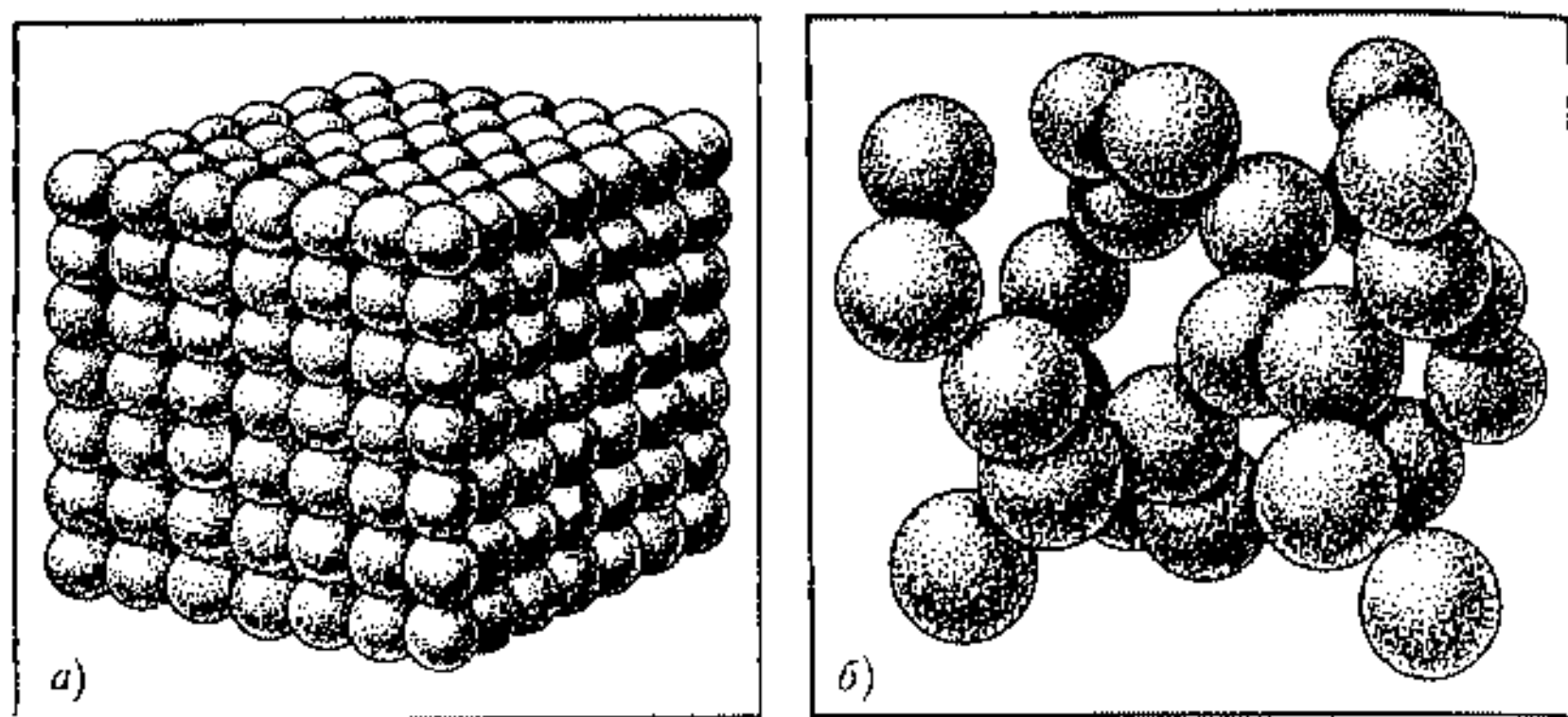
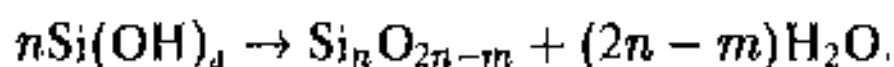


Рис. 3.7. Структурное изображение тонкопористых (а) и крупнопористых (б) силикагелей

Энергия связи определялась калориметрическим методом и по данным десорбции. Рассмотрение энергий стабилизации комплексов металла в поле лигандов с применением МО или метода кристаллического поля приводит к росту энергии связи от V к Zn с промежуточным максимумом на Fe [3].

Поверхность монокристалла представляет собой крайний, хотя и важный вид поверхности. Гораздо более распространен вид поверхности, связанный с высокодисперсными и высокопористыми системами, например, оксидами, силикагелями, аэросилом, оксидом алюминия, цеолитами и т.д. [7].

Силикагель — гидратированный аморфный кремнезем формы ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), который может быть подвергнут превращениям типа



Процесс поликонденсации приводит к образованию наночастиц коллоидных размеров, близкой к сферической формы $\sim 2 \div 20$ нм.

При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты структурная сетка между частицами Si сохраняется. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. На рис. 3.7 показана организация тонкопористых и крупнопористых силикагелей.

Поверхность силикагеля покрыта силанольными группами с концентрацией OH $1,7 \div 12$ мкмоль/м² или $1,0 \div 7,2$ групп OH на 1 нм². Структура поверхности может включать изолированные силанольные группы —Si—OH, двойные силанольные группы —Si=(OH)₂ и соседние (вицинальные) группы —(Si—OH)₂. Поверхность силикагеля модифицируется и может обладать как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами.

Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия — тригидратов и моногидратов. Различаются следующие типы оксидов алюминия:

1. Низкотемпературные оксиды ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в которых $0 < n < 0,6$, которые получают при температурах не выше 600°C в виде γ -, ρ -, χ - и η -модификаций.
2. Высокотемпературные оксиды (почти безводные) получают при $900 \div 1000^\circ\text{C}$ в виде δ -, χ - и θ -модификаций.
3. Корунд ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) получают при $T = 1000^\circ\text{C}$ и выше.

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает дефектной шпинельной структурой, которая стабилизирована небольшим количеством молекул воды. Первичные нанокристаллиты $3 \div 8$ нм упакованы так, что поры образуют либо щелевую, либо бутылочную форму. Поверхность оксидов алюминия гидроксильрована и легко модифицируется ионами металлов, что играет важную роль в оптике, электронике, магнитных свойствах, а также в таких известных процессах, как адсорбция и катализ.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты, в которых для компенсации отрицательного заряда, возникающего при замещении Si^{4+} на Al^{3+} вводятся щелочные катионы или водород. Это регулярные пористые структуры, заполненные в обычных условиях водой. При нагревании вода выделяется, цеолиты «кипят», что и дало им греческое название от слов цео (кипение) и литос (камень). Общая химическая формула цеолитов дается в виде $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Me — щелочной металл или водород, n — валентность.

Кристаллическая структура включает тетраэдры SiO_4 и AlO_4 . Катионы должны компенсировать избыточный заряд $[\text{AlO}_4]^-$. Цеолиты встречаются в природе в виде минералов, например, шабазита, фожазита, морденита или синтезируются при нагреве в вакууме силикатов или алюминатов щелочных металлов. Алюмосиликатные тетраэдры образуют ажурные структуры, состоящие из содалитовых ячеек, кубооктаэдров, образующих большие и малые полости (см. рис. 3.8).

Для цеолита А структурная формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Большие полости имеют практически сферическую пору с диаметром

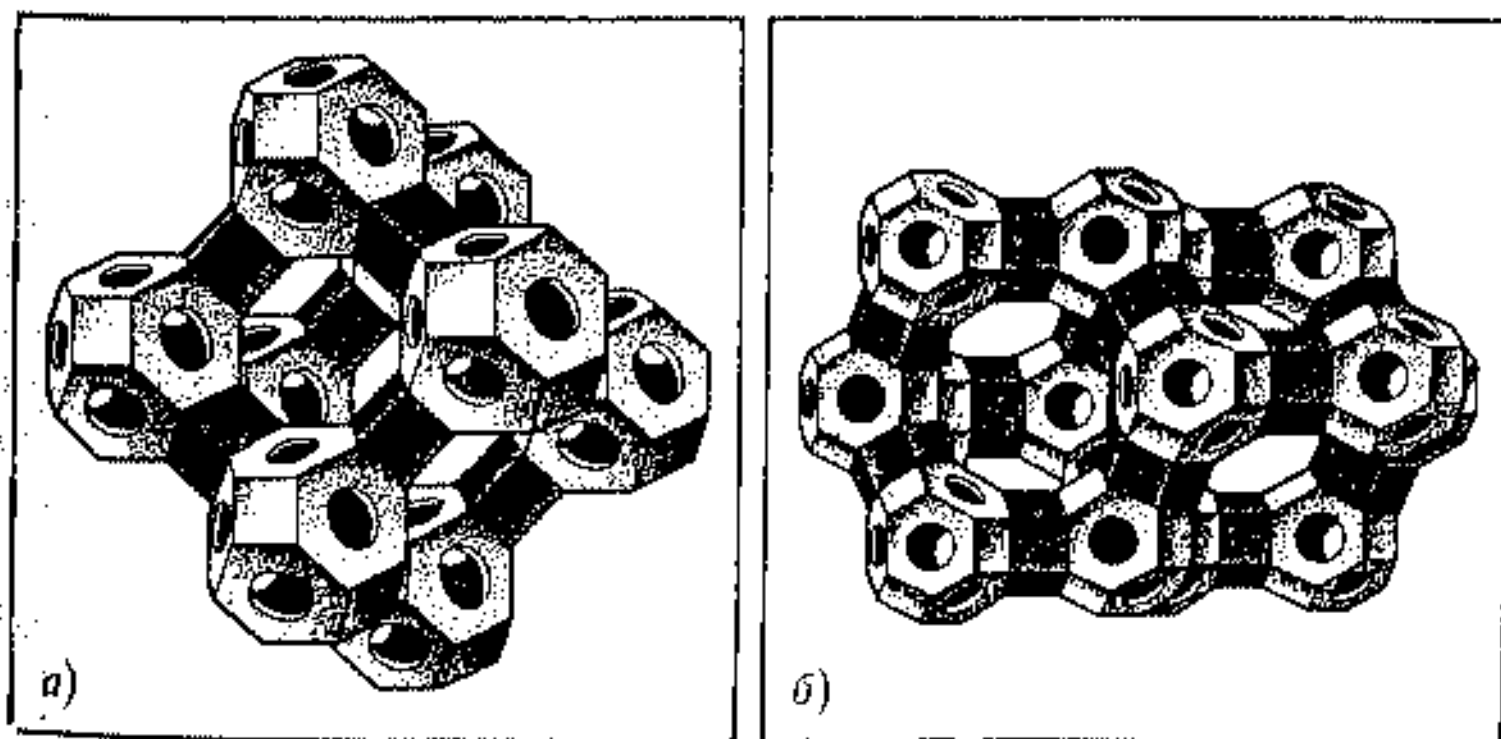


Рис. 3.8. Структурные изображения цеолитов А (а) и X (б)

$d = 1,14$ нм и объемом $V = 0,77$ нм³, малые полости — $V = 0,15$ нм³. Цеолиты X со структурной формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ более открыты. Здесь каждая большая полость имеет 4 входа, образованными двенадцатичленными кислородными кольцами с $d = 0,8 \div 0,9$ нм и $V = 0,83$ нм³, малые полости имеют $V = 0,15$ нм³.

3.3. Примесные атомы на поверхности

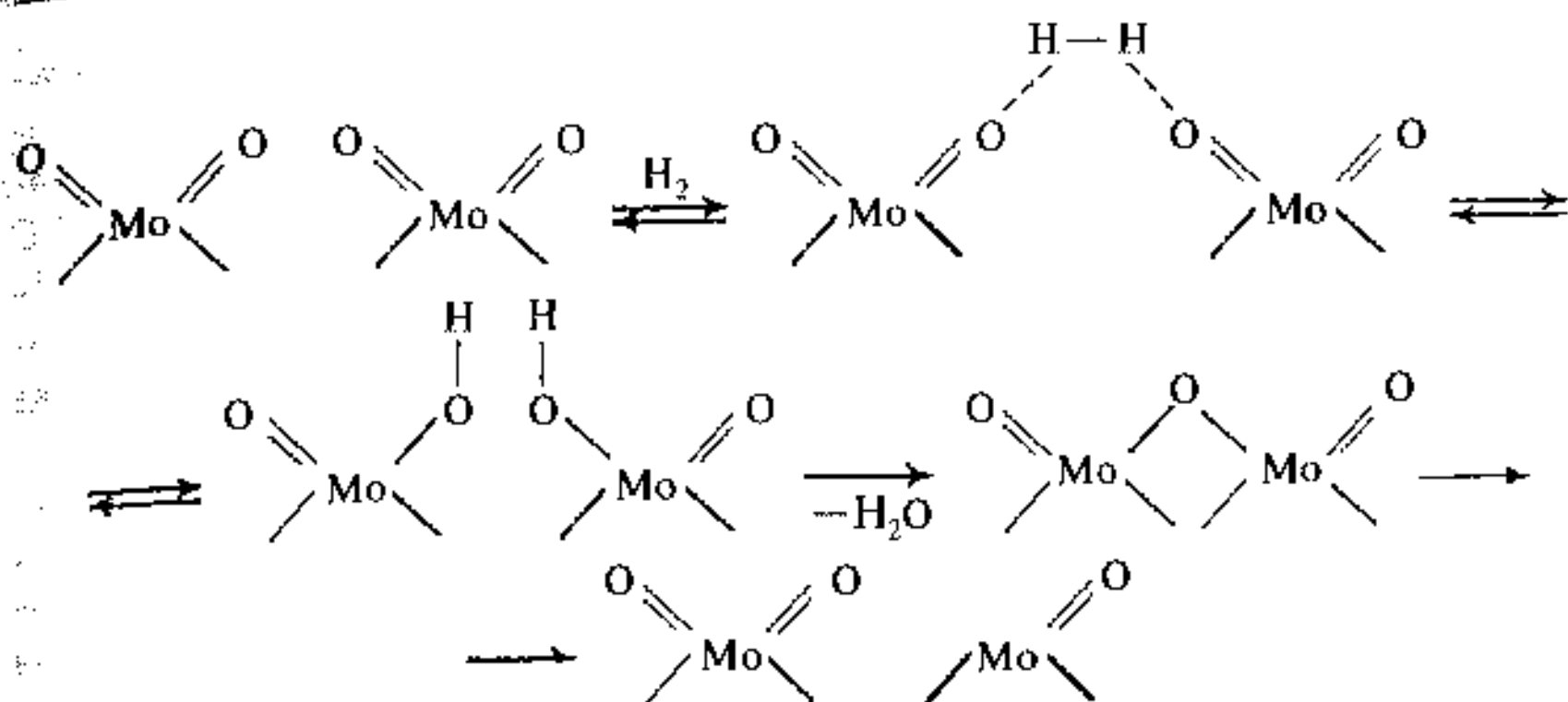
Примесные атомы на поверхности играют важную, а иногда и определяющую роль для характеристики поверхности или даже всего твердого тела. Особое значение имеют атомы переходных металлов в катализе. Существуют две особенности примесных атомов: первое, как уже отмечалось ранее в п. 3.1, это изменение симметрии координации и координационного числа и второе — способность атомов собираться в нанокластеры. Весьма поучительно ознакомиться с этими свойствами на конкретных примерах, например, поведения переходных металлов на поверхности оксидов.

Ионы Ni на поверхности MgO ($\text{Ni}_x \text{Mg}_{1-x}\text{O}$). Электронная конфигурация и координация Ni на поверхности отличаются от объемной: в твердом теле Ni^{2+} находится в октаэдрической координации, а на поверхности часть ионов находятся в тетраэдрическом окружении, другая же часть ионов в виде Ni^{3+} — в соединении с гидроксилами OH^- .

Ионы Co^{2+} на поверхности MgO. Ионы Co^{2+} также образуют центры с пониженной координацией [3]. Кроме этого, ионы Co способны агрегировать в кластеры с числом атомов до несколько десятков на поверхности образуя связи $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$. Образование кластеров при низкой температуре подтверждено данными магнитной восприимчивости. Нагрев поверхности приводит к концентрационной диффузии атомов Co, превращая кластеры в изолированные атомы.

Ионы Cr на поверхности Al_2O_3 . Как мы видели ранее, оксид алюминия может быть в различных модификациях, например в виде α - или γ -модификации в зависимости от температуры обработки. Поэтому координация и валентное состояние Cr зависит от состояния поверхности корунда — α -модификации — или шпинели — γ -модификации. Кроме того, состояние атома Cr на поверхности определяется его атомной концентрацией.

Ионы Cr^{5+} могут существовать в виде координационно укороченной пирамиды $\text{Cr}^{5+} \text{O}_5^-$, в которой один из атомов кислорода имеет укороченную связь перпендикулярно плоскости четырех остальных атомов кислорода. Это состояние преобладает для концентраций $1 \div 5$ % хрома и вакуумирования при 300°C . В интервале концентраций $5 \div 10$ % существуют димеры типа $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$, которые могут преобразовываться в димеры типа $\text{Cr}^{2+} - \text{O} - \text{Cr}^{4+}$. Дальнейшее увеличение концентрации ведет к образованию оксидных кластеров хрома. При низкой концентрации хрома $1 \div 2$ % и при температуре прокаливания 500°C проявляется состояние Cr^{6+} , которое при увеличении концентрации выше 5 % переходит в Cr^{3+} .

Рис. 3.9. Схема восстановления Mo⁶⁺

Ионы Mo на поверхности Al₂O₃ и MgO. Ионы Mo могут находиться на поверхности этих оксидов в виде Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ и Mo⁶⁺.

При низких концентрациях (< 6 %) ионы Mo⁶⁺ образуют тетраэдрическую координацию в виде (MoO₄)³⁻. При увеличении концентрации образуются вначале ионы Mo⁶⁺ в октаэдрической координации, а затем кластеры MoO₃. При восстановлении ионов Mo⁶⁺ образуются ионы Mo в более низких валентных состояниях. В качестве примера подобных переходов можно привести схему, использующую биядерный центр, включающий Mo⁵⁺, который затем диспропорционирует на Mo⁶⁺ и Mo⁴⁺ (см. рис. 3.9).

Сигнал Mo⁵⁺ хорошо обнаруживается с помощью ЭПР при восстановлении Mo/Al₂O₃ систем, проходя через максимум. Однако Mo⁴⁺ не дает сигнала ЭПР, а оптические спектры неоднозначны. Прямое доказательство образования Mo⁴⁺ при восстановлении дают спектры РФЭС. На рис. 3.10 приведены спектры частично восстановленных наносистем.

Энергия связи 3d_{3/2}-уровней Mo⁶⁺ равна 233,05 эВ, Mo⁴⁺ — 230,2 эВ, промежуточное положение соответствует Mo⁵⁺. Эти данные демонстрируют легкость переходов между Mo⁶⁺ и Mo⁵⁺. Восстановление Mo⁶⁺ ведет к образованию кластеров MoO_x/MgO, включающих 50 ÷ 100 ионов Mo⁵⁺. Размер кластера практически не меняется при увеличении концентрации MoO₃ от 1 до 6 %, но растет число кластеров. Для поверхности MgO размер кластера MoO₃ определялся размерами нанограней микрозерен MgO — (20 ÷ 25 нм). На поверхности Al₂O₃ рост кластеров продолжается при тех же концентрациях до более крупных размеров.

Ионы Cr на поверхности SiO₂. Ионы Cr замещают гидроксильные группы на поверхности силикагеля образуя структуру — SiO₂CrOОН, включающую Cr⁵⁺. Наблюдается также состояние Cr⁶⁺, соответствующее структуре (CrO₄)²⁻ или (Cr₂O₇)²⁻. Температура прокаливания, как и в случае поверхности оксида алюминия, влияет на образование и распад Cr⁶⁺, так,

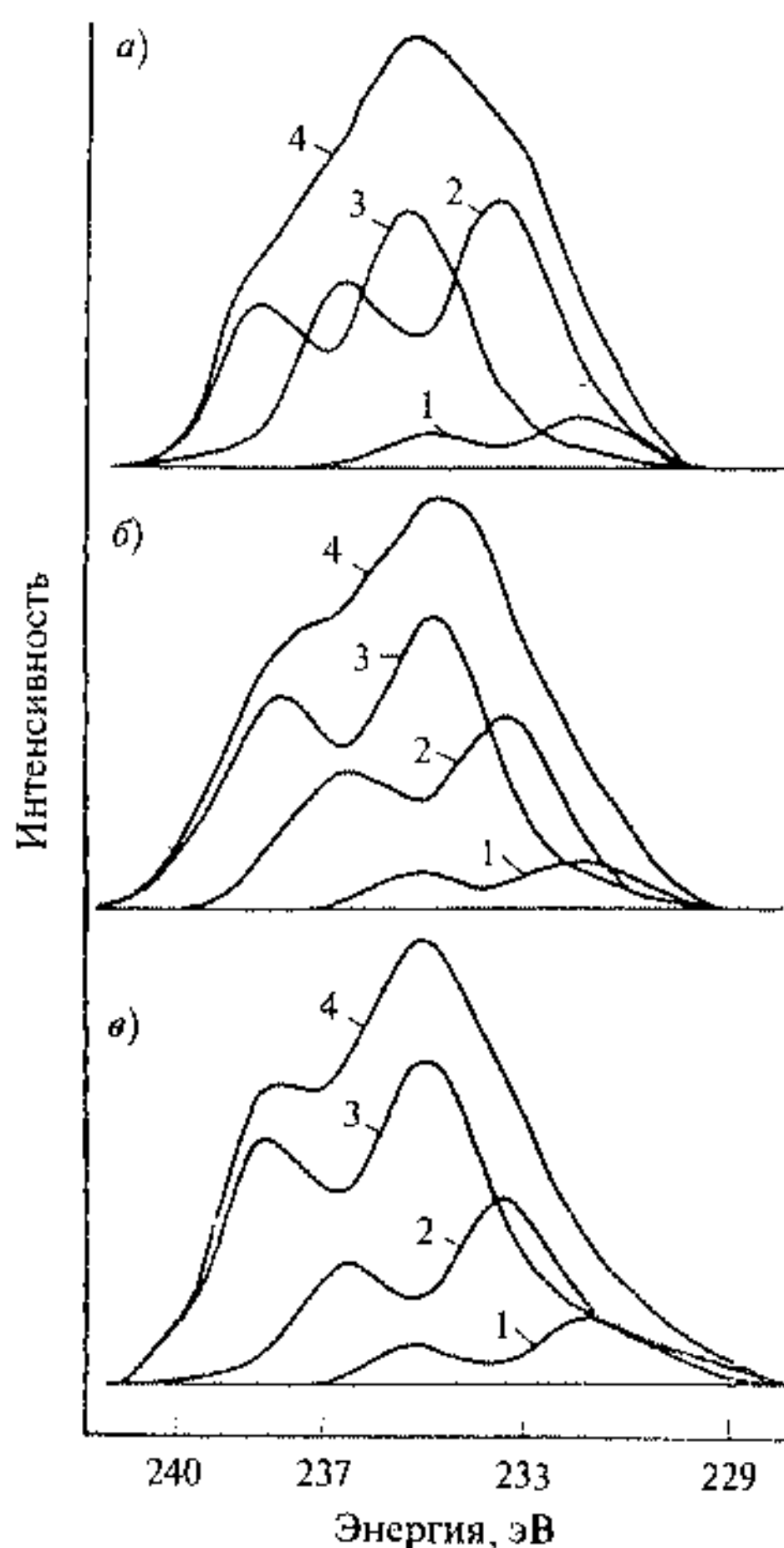


Рис. 3.10. РФЭС спектры линий Mo ($3d_{1/2}$ и $3d_{5/2}$) для наносистемы $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ при восстановлении и частичном окислении [8]: а) 2 ч в H_2 при 460°C ; б) то же + 5 мин на воздухе; в) то же + 20 мин на воздухе: 1 — Mo^{4+} ; 2 — Mo^{5+} ; 3 — Mo^{6+} ; 4 — суммарный спектр

концентрационными зависимостями и спин-спиновой релаксацией T_2 типа $\Delta H_{SS} = AN_S$, где A — константа, определяющая диполь-дипольные взаимодействия между спинами ионов Ti^{3+} , а N_S — концентрация спинов на единицу поверхности. Концентрационная зависимость ΔH показана на рис. 3.11 б.

увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации Cr^{6+} и увеличению концентрации Cr^{3+} . При 400°C происходит, по-видимому, образование нанокластеров на поверхности силикагеля в виде Cr_2O_3 .

Ионы Ti^{3+} на поверхности TiO_2 . При восстановлении поверхности рутила (TiO_2) появляются ионы Ti^{3+} , наблюдаемые с помощью ЭПР. Окисление образцов сопровождается исчезновением этого сигнала. Координация Ti^{3+} на поверхности различна для рутила и анатаза: для рутила это квадратная пирамида, для анатаза — тетраэдр.

Весьма наглядно прослеживается образование кластеров, включающих Ti^{3+} , на поверхности с помощью ЭПР. Этот результат следует из изучения ширины и формы спектральной линии. На рис. 3.11 а, б показан спектр ЭПР для Ti^{3+} и зависимость ширины этой линии от концентрации центров Ti^{3+} на поверхности.

Необходимо отметить отсутствие температурной зависимости ширины линии ЭПР — ΔH в области температур $77 \div 327\text{ K}$, что свидетельствует о том, что форма линии не определяется спин-решеточной релаксацией. В данном случае величина ΔH определится кон-

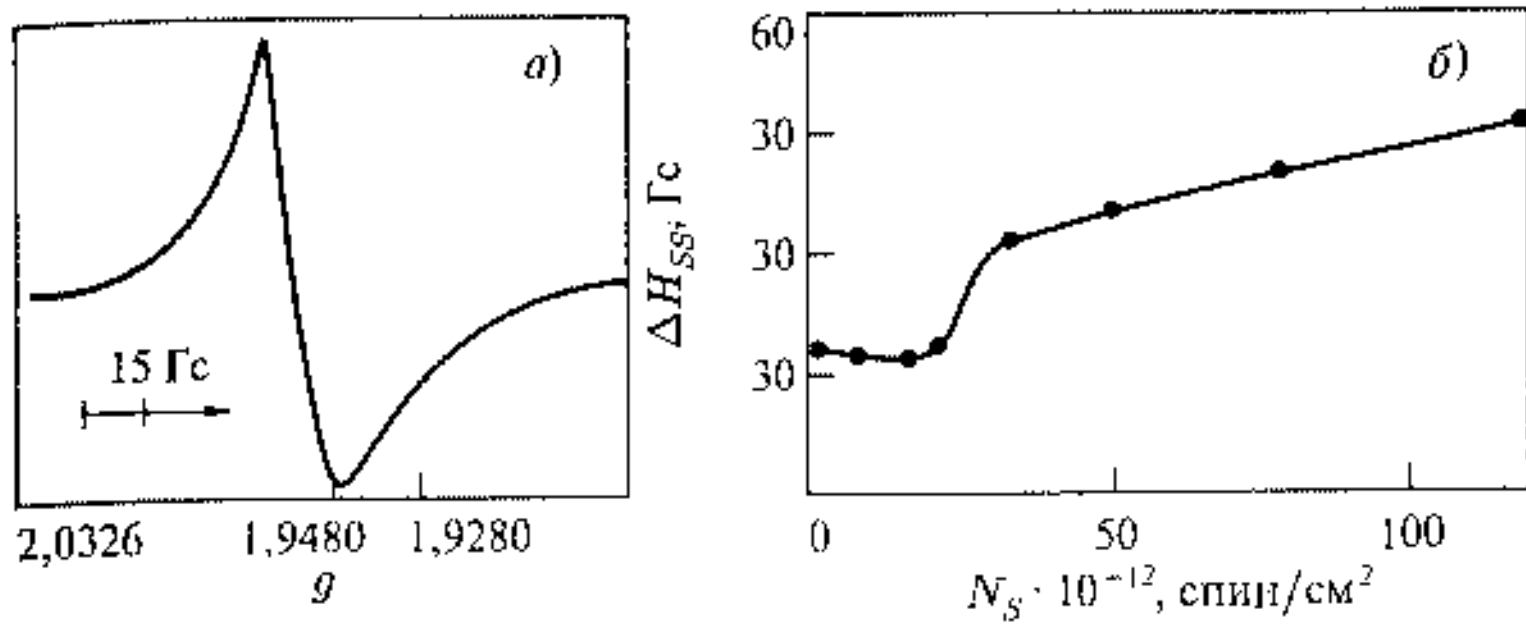


Рис. 3.11. Спектр ЭПР от иона Ti^{3+} в рутиле при 77 К (а) и зависимость ширины линии ΔH_{SS} от концентрации Ti^{3+} N_S (б) [9]

Для концентраций $N_S \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при равномерно-хаотическом распределении ионов расчетная оценка $\Delta H_{SS} \approx 1 \text{ Гс}$. Однако результаты эксперимента более чем на порядок превосходят эту величину. Кроме того, существует область концентраций Ti^{3+} , когда величина ΔH_{SS} постоянна. Это наводит на мысль, что локальная концентрация отличается от средней. Так может быть тогда, когда ионы Ti^{3+} собираются в кластеры, а не рассеиваются по поверхности. Эта зависимость представляет также пример, который будет повторяться и дальше, когда увеличение концентрации ионов ведет сначала к увеличению числа кластеров, включающих эти ионы, а не к росту размеров самих кластеров. При дальнейшем увеличении концентрации происходит рост размеров самих кластеров.

Поверхность TiO_2 исследовалась с помощью СТМ в ее модификации сканирующей, туннельной, колебательной спектроскопии. Такие спектры, как отмечалось ранее, содержат линии, соответствующие одноквантовым и многоквантовым переходам, и позволяют идентифицировать отдельные атомы на поверхности. Колебательный спектр TiO_2 (см. рис. 3.12) — $J(V)$ — состоит из отдельных полос с шагом $0,01 \div 0,05 \text{ эВ}$.

Сравнение измеренных колебательных спектров ($0,1 \text{ эВ}$) с известными для TiO_2 ($\hbar\omega \approx 0,09 \text{ эВ}$) позволяет идентифицировать эти линии с колебательными переходами связи $Ti-O$. Наблюдались также колебательные линии с $\hbar\omega \approx 0,27 \text{ эВ}$ и

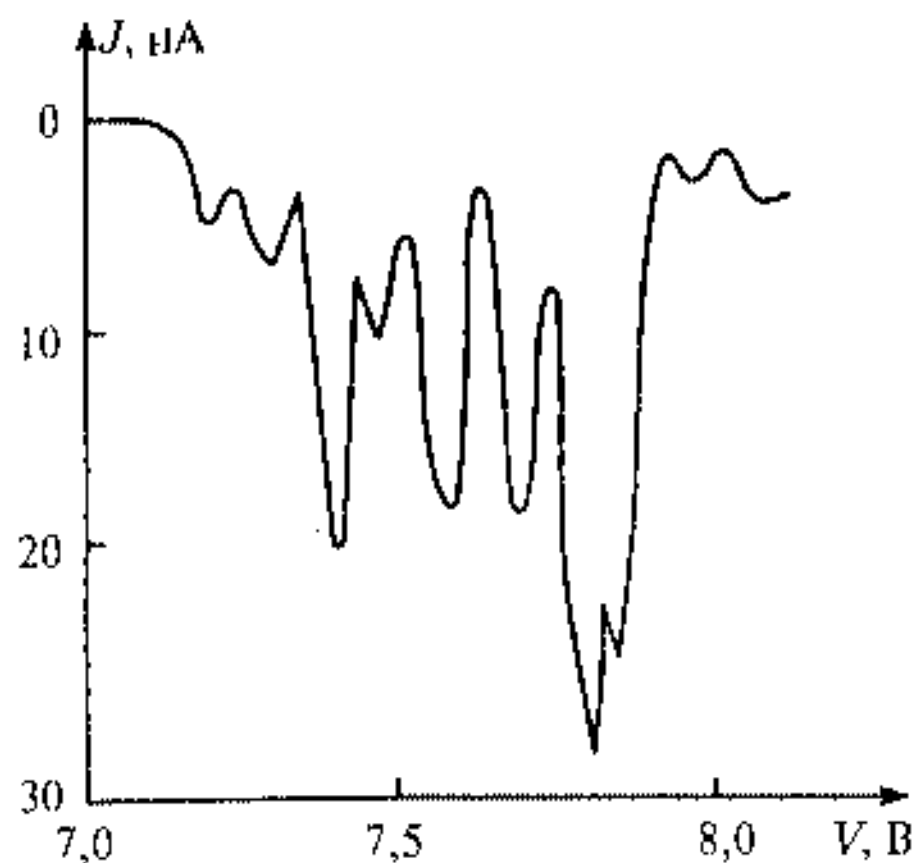


Рис. 3.12. Колебательный туннельный спектр поверхности TiO_2 ($\hbar\omega = 0,1 \text{ эВ}$) [10]

0,4 эВ, которые можно отнести к колебательным переходам в адсорбированных молекулах воды и радикалах ОН.

Атомы Со на поверхности W. Ограничение числа атомных связей на поверхности приводит к повышению их подвижности. Для количественного определения размеров атомного движения используются среднеквадратичные смещения атомов $\langle u^2 \rangle$, которые определяются, например, с помощью мессбауэровской спектроскопии из рассмотрения вероятности эффекта

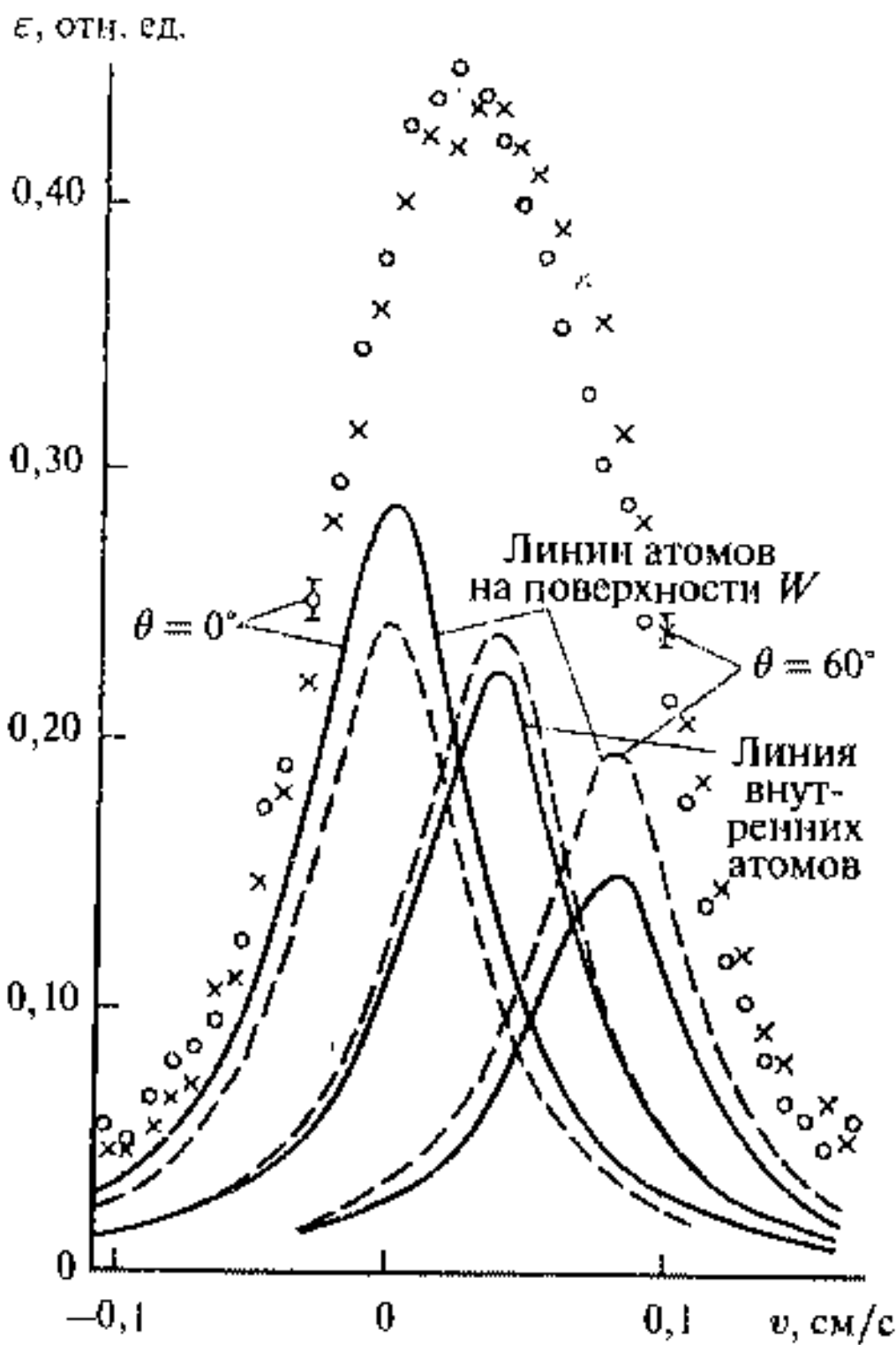


Рис. 3.13. Мессбауэровские спектры ^{57}Co на поверхности W для $\theta = 0$ и $\theta = 60^\circ$ при комнатной температуре. Поглотитель $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11]

Мессбауэра и нормированной площади под спектром. Так, для атомов ^{57}Co на поверхности вольфрама с помощью эмиссионной мессбауэровской спектроскопии было обнаружено два типа атомов: продифундировавшие внутрь и находящиеся на поверхности (см. рис. 3.13).

Получены два спектра для направлений пучка гамма-квантов перпендикулярно поверхности $\theta = 0$ и под углом $\theta = 60^\circ$. Предполагается, что каждый спектр состоит из трех линий — дублета, ответственного за атомы Со на поверхности, и синглета, соответствующего атомам Со внутри твердого тела. Дублет Со на поверхности W несимметричен, что связано с анизотропией колебаний атомов

вдоль поверхности и перпендикулярно ей. Оказалось, что $\langle u^2 \rangle$ на поверхности вольфрама возрастает по сравнению с внутренними атомами $\langle u^2 \rangle_s / \langle u^2 \rangle_v = 2,5$ и, кроме того, $\langle z^2 \rangle_s / \langle x^2 \rangle_s = 1,9$, т. е. среднеквадратичная амплитуда атомов Со перпендикулярно поверхности почти вдвое превышает эту величину для колебаний вдоль поверхности.

Подобные результаты $\langle u^2 \rangle_s / \langle u^2 \rangle_v \approx 2$ получены также методами ДМЭ при энергии электронов от 40 до 240 эВ для ряда поверхностей металлов [3], например серебра.

3.4. Поверхность металлов и оксидов металлов (электронные свойства)

Структура и свойства поверхности, включающей слой или более атомов металлов или их оксидов, значительно отличаются от отдельных атомов или атомных кластеров на поверхности. Поскольку появляется двумерная структура (а в действительности свойства поверхности распространяются вглубь твердого тела на десятки нанометров), то для характеристики свойств используются уже не отдельные атомные или молекулярные орбитали, их магнитные моменты и характеристические частоты, а электронные зоны, валентные зоны и зоны проводимости, фононные и магнетонные возбуждения. Однако поверхностные состояния имеют энергии, отличные от массивных твердых тел. Одна из причин — это нарушение трехмерной периодичности на поверхности. В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение d -уровней снимается и их энергия становится ниже энергии вырожденных d -электронов (орбитали e_g и t_{2g}) массивного оксида. Качественные оценки энергии поверхностных уровней можно сделать, например, с помощью формулы $\Delta E_s = (1 - \beta)E_g/2$ [12], которая характеризует расстояние пониженного одноэлектронного донорного уровня до зоны проводимости (или повышенного акцепторного уровня до валентной зоны).

Здесь E_g — ширина запрещенной зоны, $\beta = (\Gamma - \mu)/(1 - \mu)$, $\Gamma = M_s/M_v$ — отношение поверхностной и объемной константы Маделунга, $\mu = (I - A)2zM_v e$, I — потенциал ионизации металла, A — сродство к электрону неметалла, z — валентность, e — заряд.

Обычно берется $\beta = M_s/M_v$. Таким образом, донорный уровень находится ниже зоны проводимости (акцепторный — выше валентной зоны).

Большинство оксидов и сульфидов металлов полупроводники, в которых электронная проводимость носит активационный характер согласно формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_\sigma}{kT} \right\}, \quad (3.1)$$

где E_σ — энергия активации электропроводности. Угол наклона подобных кривых в координатах $\lg \sigma - 1/T$ дает энергию перехода от одного электронного уровня на другой. Обычно при низких температурах наблюдается небольшой наклон, соответствующий примесным уровням $E_{\text{пр}} \approx 0,01 \div 0,1$ эВ, при более высоких температурах — большой наклон, соответствующий переносу через запрещенную зону, которая для оксидов металла соответствует величинам $E_g = 2 \div 10$ эВ. Изменения ширины запрещенной зоны для оксидов переходных металлов, полученные из оптических данных, показаны на рис. 3.14.

Читатель легко найдет, что характер зависимости E_g для оксидов различных металлов подобен зависимости Q (рис. 3.6), связанной с величинами энергий связи кислорода с поверхностью тех же металлов. Такое подо-

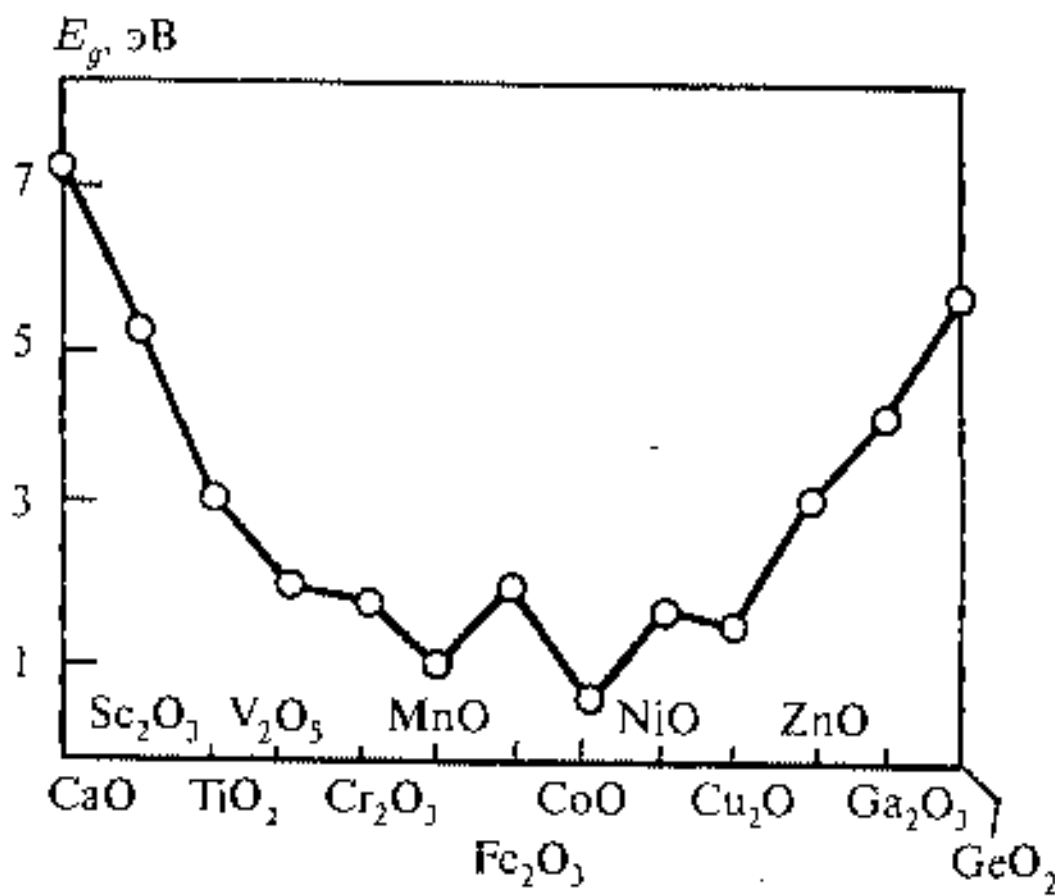


Рис. 3.14. Изменение ширины запрещенной зоны E_g для ряда оксидов переходных металлов

ми атомами теперь служат атомы металла, а не кислорода. Валентная зона и зона проводимости теперь перекрываются, что приводит к отсутствию термоактивационного характера переноса электрона и электронной проводимости. В массивных металлах длина носителей электронной проводимости составляет десятки нанометров, и, таким образом, уменьшение пленок металла до таких размеров приводит к размерной зависимости проводимости. Большое значение для определения положения электронных уровней в металле имеет работа выхода электрона с поверхности. Работа выхода электрона ϕ или работа удаления электрона с верхнего заполненного уровня (уровня Ферми) в вакуум представляет собой вообще-то объемную характеристику и определяет положение уровня Ферми в объеме металла. Тем не менее на нее влияет асимметрия потенциала на грани металл — вакуум и, таким образом, работа выхода может быть использована для исследования электронной структуры поверхности.

Нагревание поверхности металла приводит к термоэмиссии электронов с энергией $E = (1/2)mV_x^2$ (V_x — составляющая скорости, перпендикулярная поверхности), превышающей потенциальный барьер ϕ .

Плотность термоэлектронного тока

$$J = AT^2 \exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\}. \quad (3.2)$$

Построение зависимостей $\log(J/T^2)$ в функции $(1/T)$ позволяет определить работу выхода электрона с поверхности металла — ϕ . Надо отметить, что на эту величину влияет, с одной стороны, образование двойного электрического слоя, увеличивая ϕ , и, с другой стороны, действие внешнего электрического поля, перпендикулярного к поверхности,

бие представляет безусловный интерес и имеет, видимо, общую тенденцию переноса закономерности построения молекулярных орбиталей для отдельных ионов на организацию зон в поверхностных слоях оксидов металлов. Так, например, минимумы E_g и Q наблюдаются для d^3 и d^7 конфигураций, а максимумы для d^0 , d^5 и d^{10} конфигураций.

Поверхность металлов существенно отличается от оксидов как в структурном, так и электронном аспектах. Ближайшими

которое уменьшает потенциальный барьер для выхода электрона с поверхности.

Многочисленные измерения работы выхода электрона с поверхности монокристаллов показывают различие ϕ для разных граней монокристалла. Так, для W грань (110) имеет $\phi = 4,58$ эВ; грань (111) — 4,40 эВ; (110) — 4,30 эВ. Для Mo грань (100) имеет $\phi = 4,40$ эВ; грань (111) — 4,15 эВ; (110) — 5,1 эВ.

Поверхностные электронные состояния определяются также с помощью группы методов спектроскопии электронного проектора и ионного проектора (см. гл. 2). Здесь используется холодная автоэмиссия в сильных электрических полях.

На рис. 2.9 показан спектр электронов с поверхности вольфрама, причем максимум при $-0,35$ эВ соответствует высокой плотности поверхностных состояний, которая изменяется после адсорбции. Для разных граней Rh, Pd, Ir и Pt были также получены максимумы электронной плотности при 0,31 эВ. Так, для граней (100) и (110) Pt эти данные хорошо соответствуют расчетам для орбиталей, образующих t_{2g} -зону при 0,35 эВ ниже уровня Ферми. Максимум плотности поверхностных состояний наблюдается почти во всех случаях ниже уровня Ферми. Спектроскопия ионного проектора отражает состояние вакантных электронных уровней и зон на поверхности. Так, для вольфрама методом спектроскопии электронного проектора наблюдались незаполненные локализованные состояния на поверхности вольфрама до 4 эВ выше уровня Ферми.

Особый интерес представляют чистые поверхности металлов, для которых необходим вакуум 10^{-9} Торр и ниже (10^{-7} Па). Ряд поверхностей по данным ДМЭ обнаруживает периодичность поверхностного слоя, отличную от объемной, которая свидетельствует об изменении межатомных расстояний на поверхности. Такие эффекты наблюдались для Pt, Au, Ni. Интересен эффект перестройки граней, особенно с высокими индексами Миллера. Если разрезать кристалл под малыми углами ($5 \div 15^\circ$) к поверхности граней (100), (110) и (111), то они перестраиваются. Данные ДМЭ свидетельствуют о том, что образуются ступенчатые поверхности, состоящие из террас с низкими индексами, разделенными ступеньками почти моноатомной высоты. Ступенчатые поверхности термостабильны и могут сохраняться на чистых поверхностях Pt и Cu в условиях вакуума до температур близких к температурам плавления. Перестройка поверхности может носить кооперативный характер или осуществляться путем диффузии отдельных атомов. Атомарную диффузию наблюдают методами электронного или ионного проектора. Для вольфрама были получены значения энергии активации диффузии атомов по граням: (110) $E_D = 88$, (211) — 51, (321) — 84 КДж/моль. Для Rh острия были получены величины E_D — грань (111) — 15, (311) — 52, (110) — 58, (100) — 84 КДж/моль. Диффузия может носить как единичный, так и коллективный характер, как, например, для грани (111) Rh.

Применение РФЭС и УФЭС также эффективно для изучения зонной структуры поверхности переходных металлов и позволяет обнаружить по-

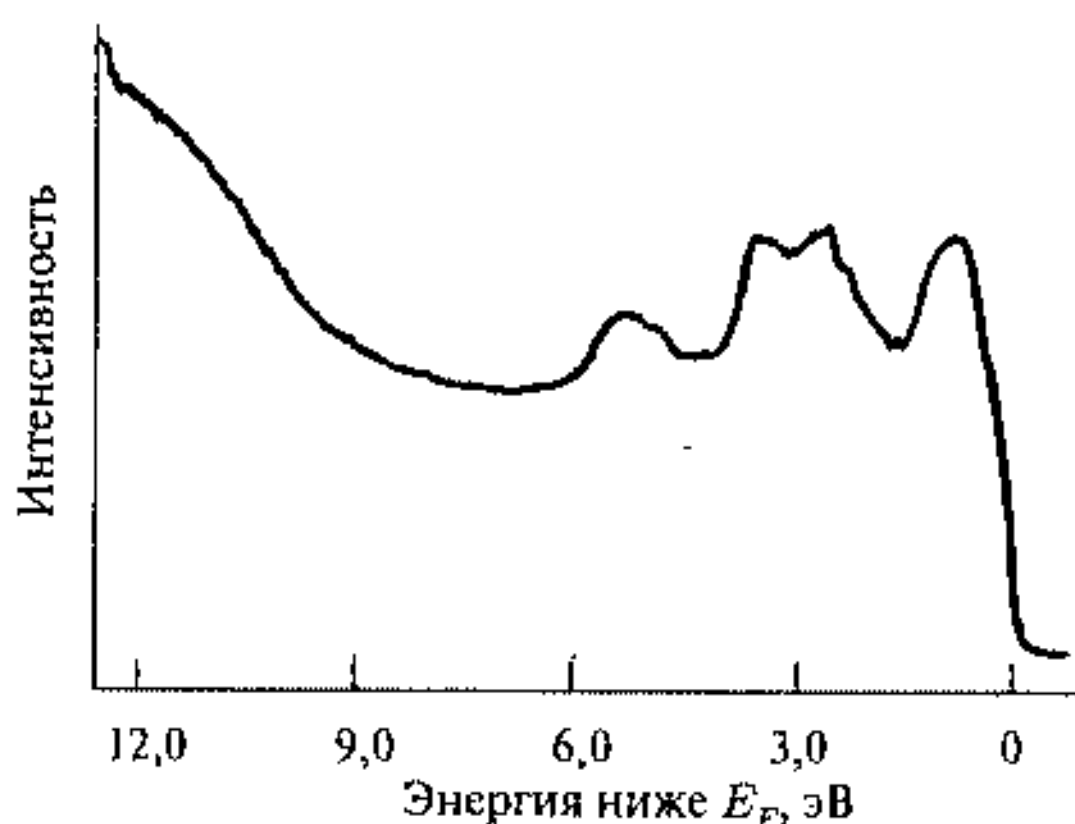


Рис. 3.15. Спектр УФЭС поверхности (100) W [13]

верхностные уровни. На рис. 3.15 показан спектр УФЭС грани (100) W. В области валентных уровней хорошо заметен максимум при $0,2 \div 0,3$ эВ ниже уровня Ферми.

Этот пик весьма чувствителен к адсорбированным атомам и практически исчезает после адсорбции H_2 или C_2H_4 на грани (100) W, что и дает возможность отнести его к поверхностным состояниям. Максимум в районе $3 \div 4$ эВ ниже E_F

принадлежит объемной d -зоне и влияние на нее адсорбции невелико. Подобные состояния, чувствительные к адсорбции, обнаружены методом УФЭС на грани (100) Pt.

3.5. Поверхность металлов и оксидов металла (магнитные свойства)

Читатель уже вероятно отметил специфику электронных свойств металлов и оксидов металлов, проявляющуюся в изменении электронной проводимости и структуре электронных зон. Электронная структура и структура зон позволяют рассмотреть также и магнитные свойства вещества. Все металлы характеризуются той или иной электропроводностью, но не все обладают магнитным упорядочением. К металлам, дающим магнитное упорядочение, относятся $3d$ и $4f$ металлы. Специфика этих металлов становится понятной из сравнения плотности состояний электронов в зонах при данной конфигурации металла.

На рис. 3.16 показано схематическое изображение плотности электронных состояний, включающих d - и s -состояния.

Для переходных $3d$ -металлов характерны узкие энергетические зоны и наличие нескомпенсированных атомных моментов. Например, Ni, Co, Fe обладают замкнутыми электронными оболочками $1s, 2s, 2p, 3s$ и $3p$, что соответствует отсутствию магнитного момента. Магнитные моменты дают только $3d$ -и $4s$ -уровни. Поскольку все состояния вплоть до уровня Ферми заполнены, то десять $3d + 4s$ -электронов Ni заполняют почти всю $3d$ -зону и часть $4s$ -зоны (рис. 3.16 а).

В связи с тем, что d -зона очень узкая, плотность электронных состояний на границе, соответствующей E_F , велика. Подобная же ситуация существует для Co с девятью электронами и Fe с восемью электронами. Совершенно другая ситуация соответствует Cu (рис. 3.16 б), где

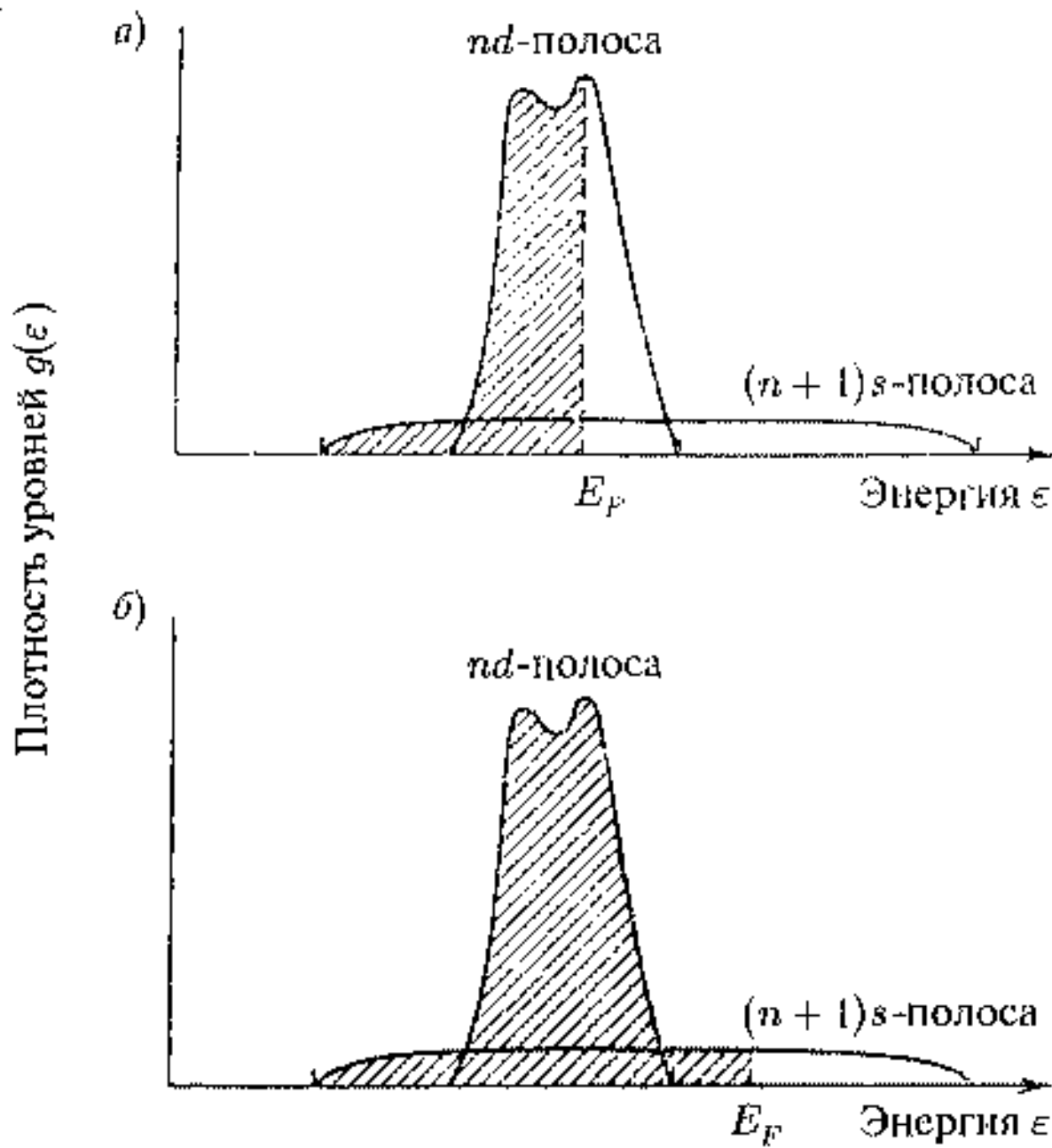


Рис. 3.16. Плотности функций электронных состояний $g(E)$ в зависимости от энергии электронов в перекрывающихся nd - и $(n+1)s$ -зонах: *a*) переходный d -металл; *б*) нормальный металл. Заштрихованная часть — уровни, занятые электронами в основном состоянии, E_F — уровень Ферми при $T = 0$ К

одиннадцать электронов соответствуют полностью заполненной d -зоне и уровень Ферми находится уже в s -зоне. Здесь плотность электронных состояний уже значительно меньше. В парамагнитном веществе эти зоны разбиваются на две подзоны со спинами, направленным в противоположные стороны, что приводит к компенсации суммарного магнитного момента. Действие внешнего магнитного поля приводит к разбалансировке магнитных моментов спинов атомов парамагнетика и к появлению суммарной намагниченности вещества. Для магнетика характерна спонтанная магнитная упорядоченность (намагниченность) ниже определенной температуры, например, температуры Кюри для ферромагнетиков. Тогда половина зоны должна обладать большим магнитным моментом, чем другая, что вызывается спонтанным переходом электронов из одного состояния в состояние с противоположным спином. Причина такого перехода связана с уменьшением суммарной энергии системы и связана с обменным взаимодействием между спинами атомов. Это коллективное взаимодействие может носить прямой характер, передаваться через электроны проводимости в металлах, например в железе, или носить характер обмена (сверх-обмена) через немагнитный атом (например, кислород)

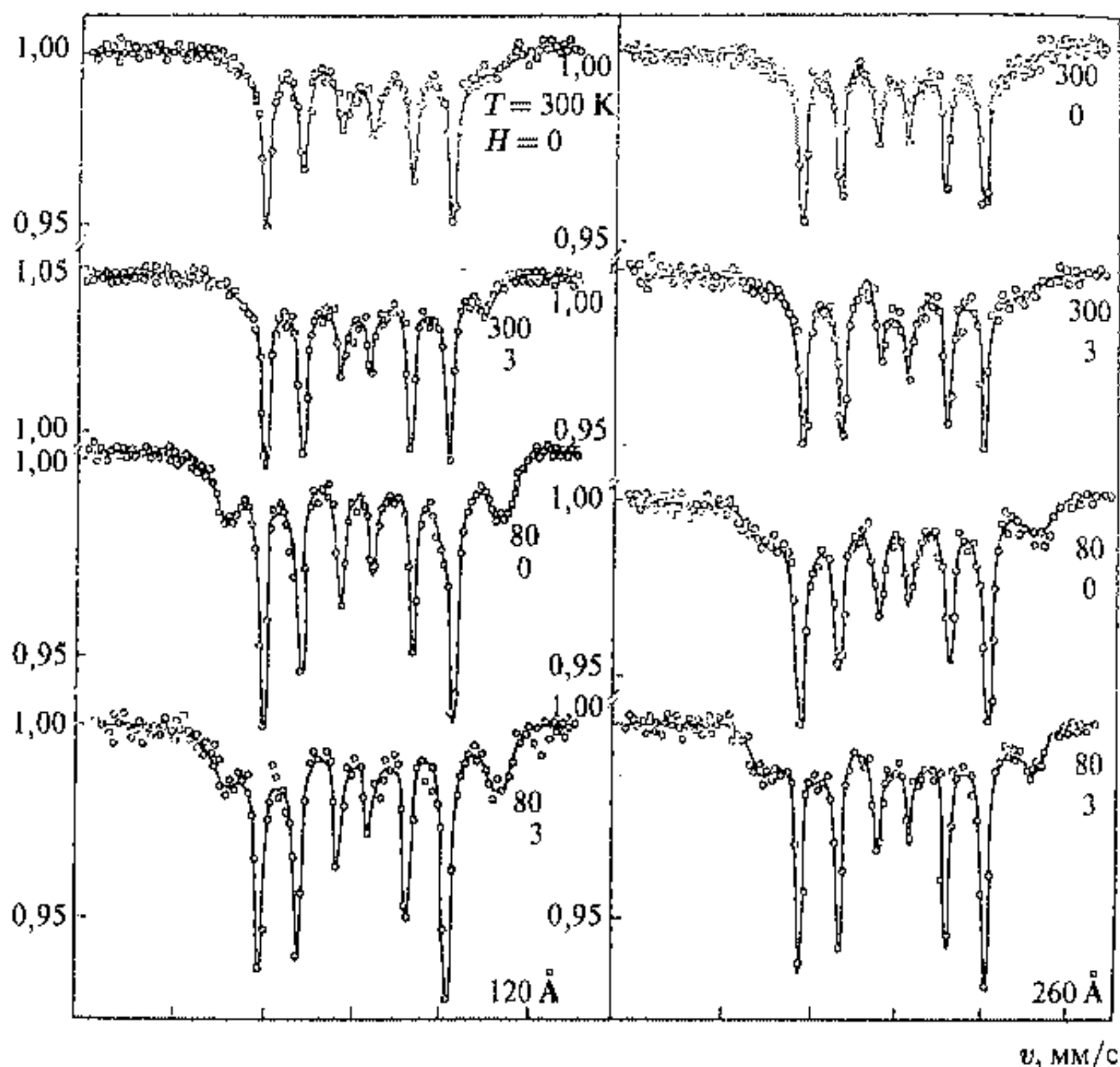
1 — ϵ , отн. ед.

Рис. 3.17. Мессбауэровские спектры нанокластеров железа с размерами 12 нм и 26 нм с оксидной пленкой на поверхности при температурах измерения $T = 80 \div 300$ К и в условиях наложения или отсутствия внешнего магнитного поля $H = 0,3$ Т

в оксидах металлов. Обменные взаимодействия вызываются перекрытием молекулярных орбиталей и зависят от числа соседей. Поскольку поверхностный слой атомов или отдельный атом на поверхности имеют меньшее число связей, чем в объеме, следует ожидать уменьшения обменных взаимодействий. Величина обменных взаимодействий может быть оценена по температуре магнитного фазового перехода из магнитного состояния в парамагнитное, что ведет к уменьшению критических температур перехода Кюри (T_C) для ферромагнетиков и Нееля (T_N) для антиферромагнетиков на поверхности. В ковалентных или ионных кристаллах с магнитным упорядочением существует, однако, переходный слой между пониженным обменным взаимодействием на поверхности и взаимодействиями, характерными для массивных твердых тел. Этот слой определяет магнитные свойства поверхности. В случае магнитных тонких пленок

$$\frac{H_{\text{эф}}(T, D)}{H_{\text{эф}}(T=0)}$$

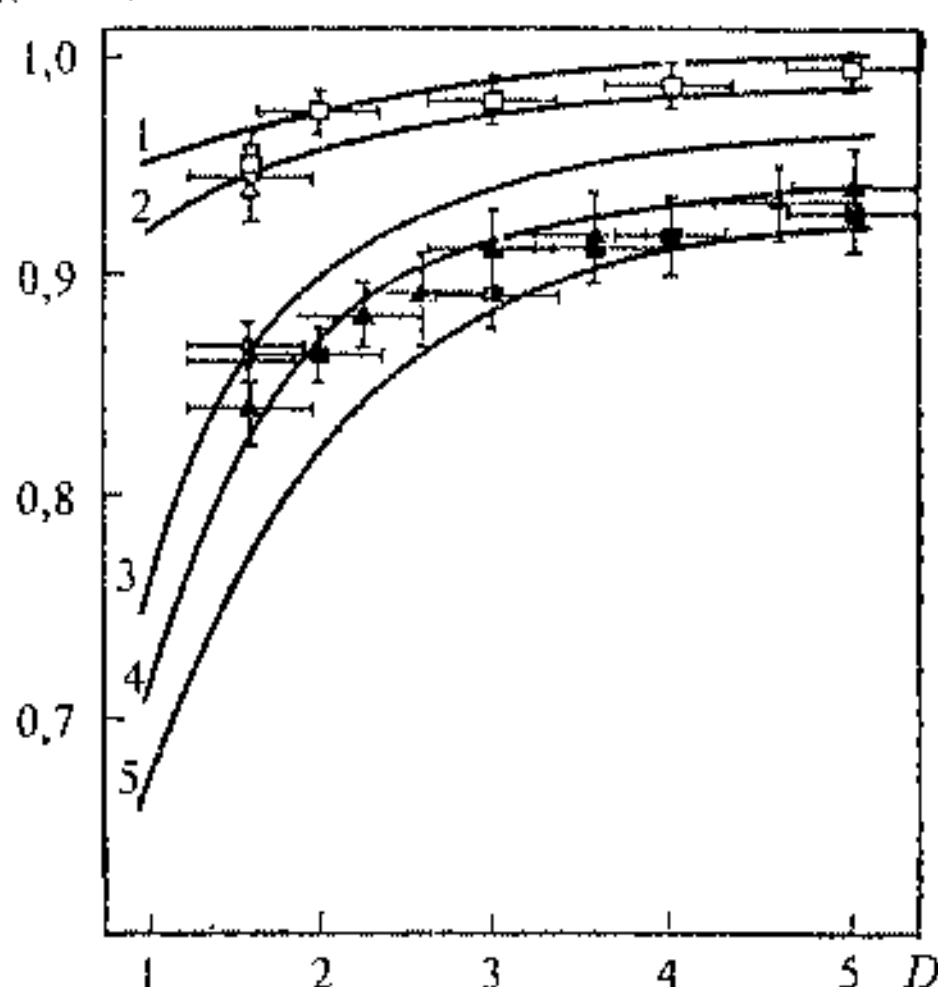


Рис. 3.18. Относительные значения эффективного магнитного поля на ядрах железа в нанопленках $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности нанокластеров железа в зависимости от числа слоев оксида железа — D . Расчетные значения — сплошные линии; 1, 2 — $T = 77$ К, $H = 1,0$ и $0,1$ Тл; 3, 4, 5 — $T = 300$ К, $H = 1,0; 0,4$ и 1 Тл

на поверхности немагнитного материала спонтанная намагниченность исчезает при толщине пленки всего 2 атомных слоя ($0,5 \div 1,0$ нм). В то же время подобные тонкие пленки на поверхности магнитных материалов обладают намагниченностью, но с меньшим магнитным моментом.

В качестве примера можно рассмотреть свойства магнитной пленки оксида железа на поверхности металлического железа, что всегда актуально из-за процессов коррозии. Объектами исследования служили окисленные по поверхности нанокластеры железа [14].

Нанокластеры железа $12 \div 26$ нм получались аэрозольным методом, затем окислялись на воздухе. Толщина оксида железа на поверхности варьировалась от 1,5 до 6 монослоев за счет изменения температуры окисления ($150 \div 200^\circ$ С) и времени выдержки на воздухе ($1 \div 1,5$ ч). На рис. 3.17 приведены мессбауэровские спектры нанокластеров при разных температурах измерения и при наложении внешних магнитных полей на образцы.

Толщина слоев оценивалась из сравнения спектральных площадей оксидной пленки и металлического нанокластера. Результаты свидетельствуют о том, что оксидный слой гамма-оксида железа толщиной $1 \div 2$ нм уже обладает магнитным упорядочением, в спектрах отсутствует компонента, соответствующая немагнитному пеществу, и, таким образом, отсутствуют немагнитные «мертвые» слои. Однако эффективное магнитное поле на 20 % меньше, чем в массивном $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ при $T = 300$ К, а с уменьшением температуры это различие уменьшается до 7 %. Наложение внешнего магнитного поля $0,3$ Тл на образец приводит к увеличению эффективного магнитного поля на ядре ^{57}Fe . Можно попытаться рассчитать с помощью микроскопической модели спиновых волн значения

намагниченности для тонких пленок и сравнить их с экспериментом. На рис. 3.18 приведены результаты расчета намагниченности методом спиновых волн с различными значениями поля анизотропии, в данном случае внешнего магнитного поля — $H = 0,1; 0,4$ и 1 Т в зависимости от числа слоев D .

$$M = N\mu \left[1 - \frac{2}{N} \sum \frac{1}{\exp \{ (E(\mathbf{q}) + 2\mu H) / (kT) \} - 1} \right]. \quad (3.3)$$

где N — число электронов с моментом μ , $E(\mathbf{q})$ — энергия спиновой волны с волновым вектором \mathbf{q} . При низких температурах наблюдается большее согласие теоретических данных с расчетными, что не удивительно для приближения спиновых волн.

3.6. Поверхностные центры кислотного и основного типа

Атомы на поверхности твердого тела и адсорбата можно характеризовать также с помощью понятий кислотно-основных связей, введенных Бренстедом и Льюисом [15].

Кислотный поверхностный центр Льюиса представляет собой центр, принимающий электронную пару с участием адсорбата, что приводит к уменьшению общей энергии системы. Основной поверхностный центр Льюиса отдает электронную пару.

Кислотный центр Бренстеда на поверхности отдает протон, а основной центр Бренстеда его принимает. Тогда сила кислоты или кислотность центра Бренстеда на поверхности твердого тела характеризуется способностью этого центра сдвигать вправо реакцию



где B — молекула основания, BH^+ — сопряженная ей кислота, H^+ — характерный для центра Бренстеда протон. Константа равновесия

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \cdot [\text{H}^+] = K \quad (3.5)$$

характеризует способность основания переходить в кислую форму.

Концентрация компонентов соответствует

$$\lg K = -pK. \quad (3.6)$$

Кислотность поверхностного центра H_0

$$H_0 = -\lg [\text{H}^+]. \quad (3.7)$$

Отношение основной и кислотной форм адсорбированного основания выражается через кислотность поверхностных центров Бренстеда.

$$\lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = H_0 - pK. \quad (3.8)$$

Аналогично определяется кислотность H_0 кислотного центра Льюиса

$$H_0 = \lg a_A, \quad (3.9)$$

где a_A — активность акцептора электронной пары. Отношение основной и кислотной форм адсорбированного основания выражается через кислотность Льюиса H_0

$$\lg \frac{[B]}{[AB]} = H_0 - pK, \quad (3.10)$$

где B — основание, AB — форма основания с обобщенной электронной парой. До сих пор рассматривались микроскопические аспекты, не связанные с процессами на поверхности твердых тел. Далее будут рассмотрены эффекты поверхности, характеризующие ее превращения под действием таких важных явлений, как адсорбция и катализ.

3.7. Адсорбция

Адсорбция атомов и молекул определяет основные свойства поверхности. Чистые монокристаллические поверхности, рассматриваемые ранее, создаются при условиях высокого вакуума. Если считать, что монослой поверхности включает 10^{15} ат/см², то монослой адсорбированных молекул создается практически мгновенно. В соответствии с кинетической теорией газов число соударений молекул газа массой M при давлении p (Па) и температуре T на поверхности площадью 1 см² за 1 с дается выражением

$$N = \frac{p}{(2\pi MkT)^{1/2}}, \quad (3.11)$$

что дает простое оценочное выражение при комнатной температуре $N = 2 \cdot 10^{19} p/M^{1/2}$ см²с⁻¹. При $p = 10^{-6}$ Па (10^{-8} Торр) поверхность покрывается монослоем газа ($M \approx 20 \div 30$) за $10^2 \div 10^3$ с. Таким образом, вакуум 10^{-9} Торр можно считать в некотором роде отсчетом, когда за реальные времена адсорбции не происходит.

Принято различать два типа адсорбции — физическую и химическую, хотя существуют и промежуточные формы. В процессе физической адсорбции молекулы связываются с поверхностью силами Ван-дер-Ваальса, при химической (хемосорбции) — силами химического взаимодействия. Физическая сорбция обратима, в то время как хемосорбция может быть и необратимой. Кроме того, значения теплот хемосорбции,

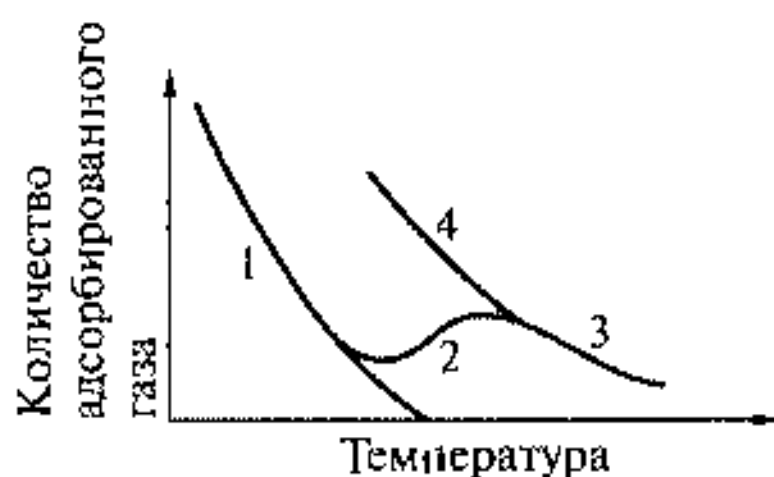


Рис. 3.19. Адсорбция молекул газа на поверхности твердого тела. Переход от физической сорбции (1) к хемосорбции (2) при повышении температуры; (3,4) — новая изобара адсорбции

характеризующие силу связи молекулы с поверхностью, значительно выше (единицы и десятки кДж/моль) по сравнению с физической сорбцией (доли и единицы кДж/моль). Повышение температуры может переводить частично физическую сорбцию в хемосорбцию, если тепловая энергия превышает энергию активации такого процесса (рис. 3.19).

При низких температурах изобара описывает физическую адсорбцию, когда количество адсорбированных молекул, например молекул H_2 на Ni , уменьшается с ростом температуры. При более высоких температурах количество адсорбированных молекул газа увеличивается в связи с началом хемосорбции, однако затем падает. Адсорбция в области 1 обратима, а в области 2 необратима, охлаждение приводит процесс десорбции из области 3 в область 4. Адсорбируемый атом может ионизоваться вследствие обмена зарядом с твердым телом (рис. 3.20).

В терминах зонной теории, если высший заполненный энергетический уровень атома лежит выше уровня Ферми в твердом теле, то электрон может перейти к твердому телу, а адсорбируемый атом становится положительным (рис. 3.20), если же незаполненный уровень адсорбированного атома лежит ниже уровня Ферми, то электрон может перейти к атому, который заряжается отрицательно. Вероятность подобных процессов определяется, естественно, высотой энергетического барьера между атомом и твердым телом.

Основной метод изучения адсорбции состоит в установлении зависимости между количеством адсорбируемого газа, температурой и давлением. На рис. 3.21 показана зависимость адсорбируемого газа от давления при постоянной температуре.

Изотерма I — изотерма адсорбции Ленгмюра с насыщением — соответствует образованию мономолекулярного слоя на поверхности. Изотерма II соответствует многослойной адсорбции, она характерна, например, для физической адсорбции. Другие типы изотерм адсорбции встречаются

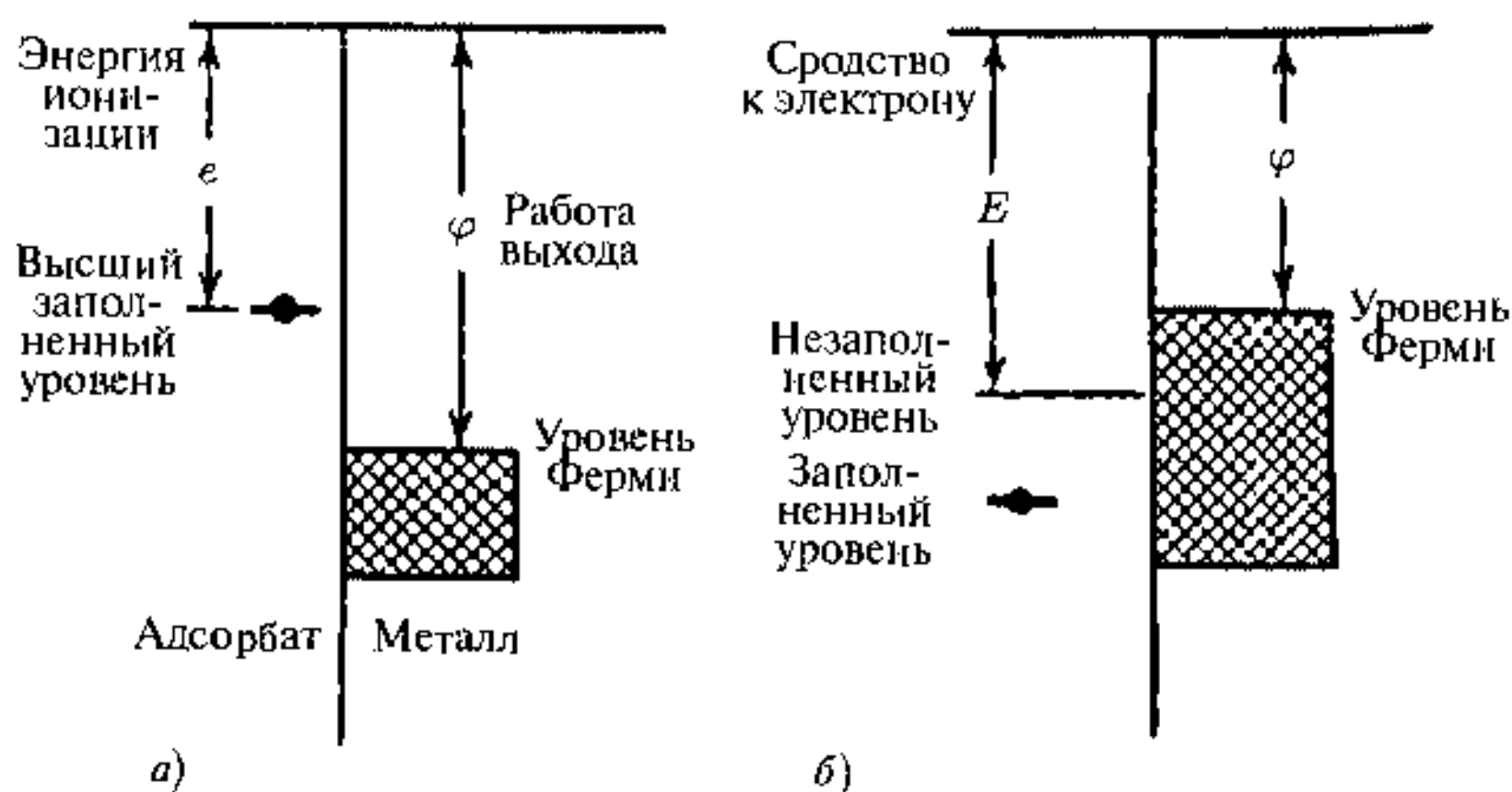


Рис. 3.20. Энергетические уровни атома или молекулы адсорбируемого газа

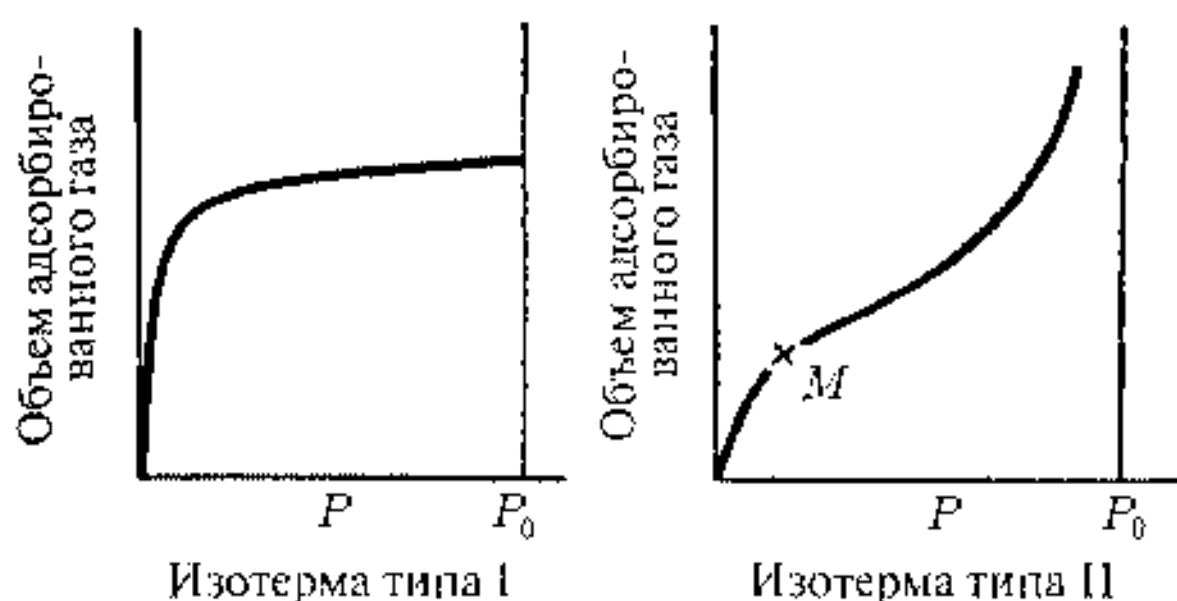


Рис. 3.21. Изотермы адсорбции для заполнения одного или нескольких слоев адсорбированных молекул

реже. Уравнение изотермы Ленгмюра легко получить, следуя кинетической теории газов. Скорость испарения с частично заполненной поверхности пропорциональна площади поверхности S' , покрытой адсорбированными частицами, а скорость конденсации пропорциональна площади свободной поверхности $S - S'$ и числу столкновений газовых молекул с поверхностью в 1 с на 1 см^2 . Поэтому в условиях равновесия

$$k_1 S' = k_2 p (S - S') \quad (3.12)$$

или

$$\frac{S'}{S} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (3.13)$$

где $b = k_2/k_1$, а k_2 и k_1 — константы скоростей. Уравнение (3.13) и есть знаменитое уравнение адсорбции Ленгмюра. При низких давлениях количество адсорбируемого газа пропорционально давлению, при высоких давлениях образуется насыщение, что соответствует условию $S'/S \approx 1$, т.е. образованию мономолекулярного слоя.

Изотерма II — изотерма многослойной адсорбции — представляет интерес главным образом при физической сорбции. Ее обычно называют изотермой БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Уравнение это выводится на основе уравнения Ленгмюра, которое применяется к каждому последующему слою. При этом предполагается, что энергия адсорбции (определяющая величину k_1) равна теплоте испарения для всех слоев выше первого. В результате получается уравнение

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (3.14)$$

где $x = p/p_0$, p_0 — давление насыщенного пара при температуре адсорбции, p — фактическое давление, v/v_m — отношение объема адсорбата к объему монослоя v_m , c — коэффициент. Это уравнение широко используется для определения площади поверхности по адсорбции инертных газов. Перегиб изотермы адсорбции свидетельствует об образовании мономолекулярного слоя (точка M на рис. 3.21). Зная объем адсорбента,

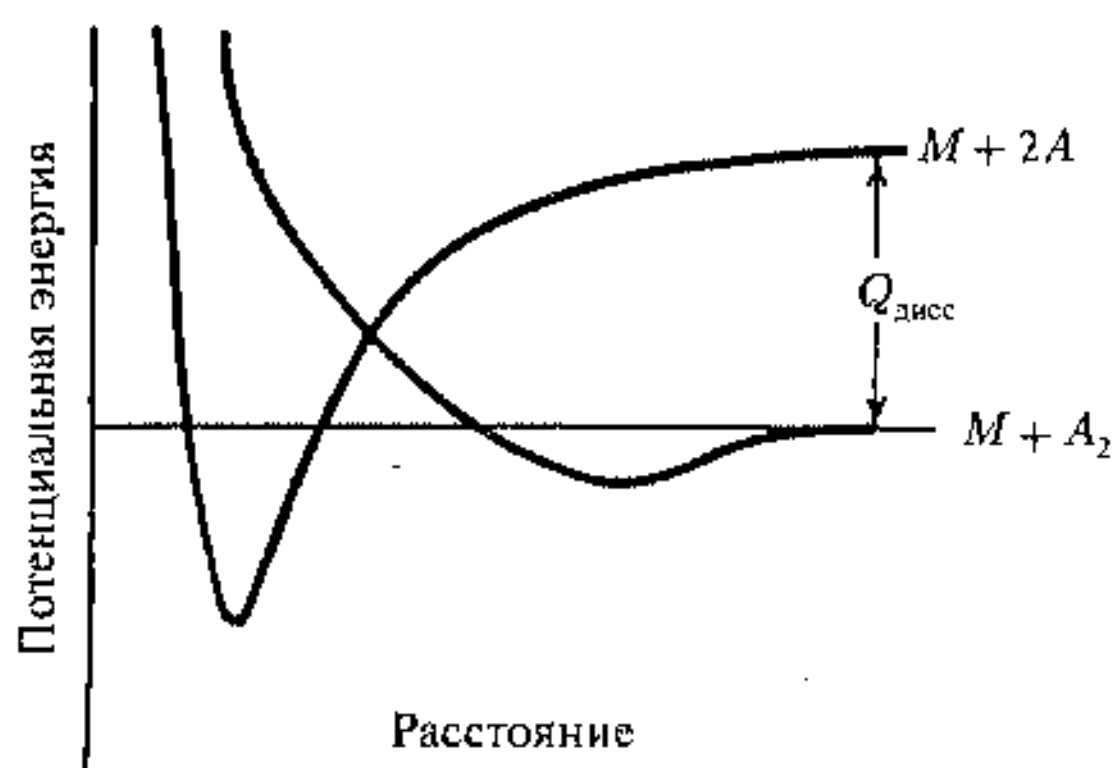


Рис. 3.22. Изменение потенциальной энергии при адсорбции

путем простого расчета определяется удельная поверхность. Недостаток модели состоит в том, что в ней не учитывается, что разные участки поверхности (например, плоскости, ребра, углы) могут быть неэквивалентны по отношению к адсорбции. Кроме того, теплоты адсорбции уменьшаются по мере заполнения поверхности, поскольку адсорбция протекает на все менее активных местах. Другие подходы к описанию процесса адсорбции учитывают возможную диссоциацию адсорбированной молекулы на атомы, характерную для катализа.

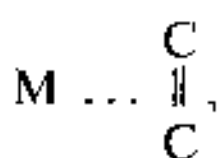
Электронные уровни и молекулярные орбитали (см. рис. 3.3 и 3.4) играют большую роль при характеристике связей адсорбированной молекулы с поверхностью. Для поверхности металлов образуются ковалентные связи с участием частично заполненной d -зоны металла. В процессе хемосорбции молекулы диссоциируют и участвуют в образовании связей уже в виде атомов, что становится возможным, когда энергия связи адсорбированного атома превышает половину энергии диссоциации молекулы адсорбата. Переход из состояния физической сорбции в хемосорбцию можно трактовать на основе диаграммы потенциальной энергии на рис. 3.22.

Кривая энергии $M + A_2$ соответствует изменению потенциальной энергии молекулы A_2 , когда она приближается к поверхности и адсорбируется за счет физической сорбции с малой энергией связи. Аналогичная зависимость $M + 2A$ относится к диссоциативной адсорбции двух атомов A . Неглубокий минимум для физической сорбции отделен от более глубокого минимума для хемосорбции двух атомов потенциальным барьером, который и ограничивает переход из физической сорбции в хемосорбцию.

3.8. Примеры адсорбции

1. Адсорбция этилена на поверхности оксидов металлов. Адсорбция этилена на поверхности оксидов происходит весьма быстро и необратимо. Однако

теплота адсорбции Q невелика, так, величина $Q = 35$ кДж/моль на поверхности NiO, на $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ такая же величина, для ZnO и некоторых цеолитов несколько выше [3]. Такая величина теплоты адсорбции может характеризовать физическую адсорбцию этилена, однако сравнение адсорбции этилена (точка кипения $-104^\circ C$) и этана (точка кипения $-89^\circ C$) показало, что при $0^\circ C$ и давлении 100 Па адсорбция этилена превосходит адсорбцию этана на два порядка величины. Однако в случае физической сорбции адсорбция этана должна была бы превалировать. К тому же теплота конденсации этилена 15 кДж/моль значительно меньше теплоты адсорбции. Тогда делается вывод о том, что адсорбция этилена представляет собой случай хемосорбции, но с образованием слабой связи. Такой связью служит π -связь атомов металла на поверхности с олефином типа



что ведет к образованию π -комплекса. Образование π -комплекса было доказано с помощью изменения полос в ИК-спектрах адсорбированных молекул этилена.

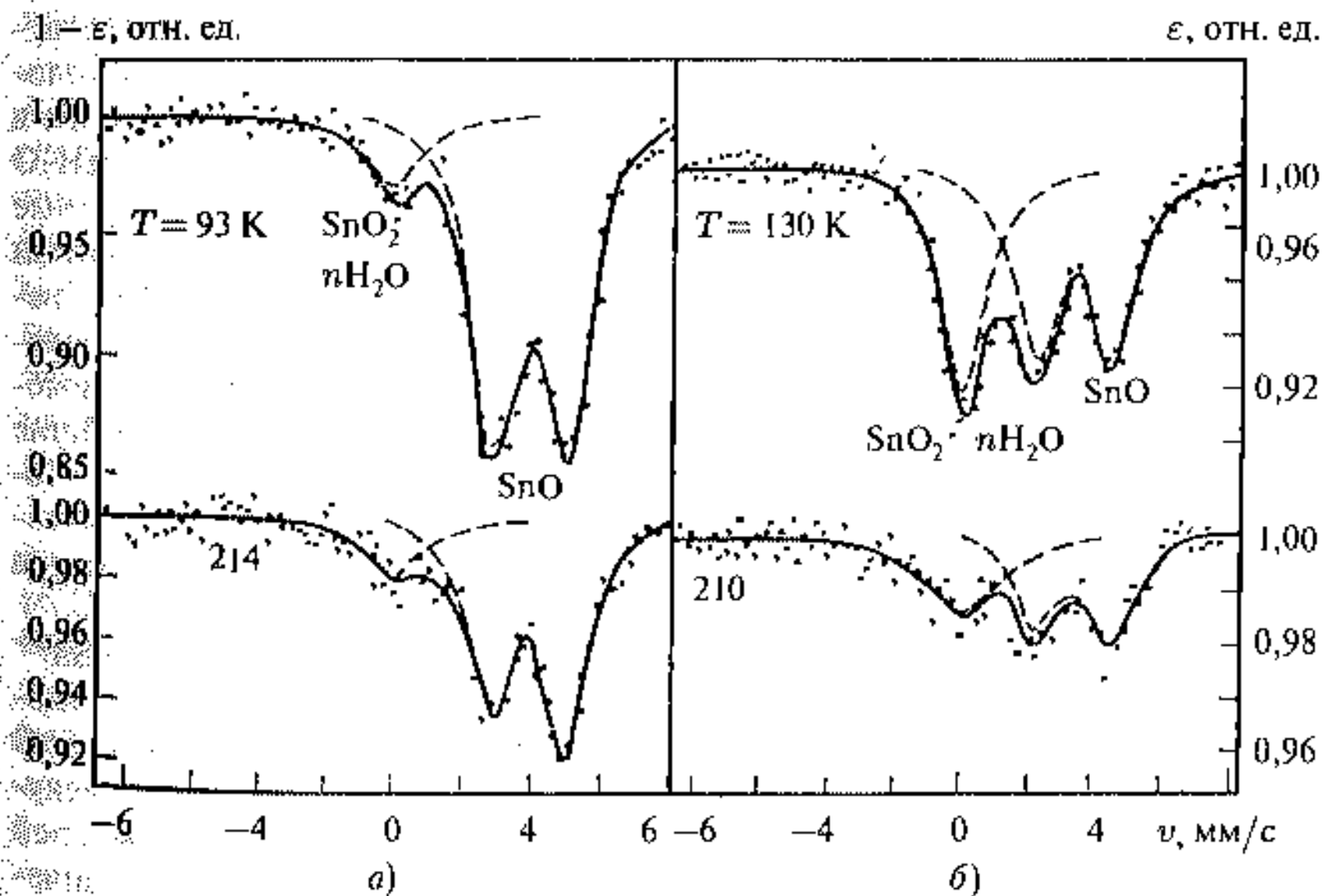


Рис. 3.23. Мессбауэровские спектры атомов олова, адсорбированного на поверхности цеолита М (а) и силикагеля (б) с диаметром пор 14 нм при разнотемпературе. Пунктиром показано разложение суммарного спектра на компоненты $SnO_2 \cdot nH_2O$ и SnO [14]

2. Адсорбция атомов олова на поверхности силикагелей и цеолитов. Электронное состояние и атомная динамика атомов олова на поверхности силикагелей с размером пор 0,4, 14 и 27 нм и цеолита М (морденита) исследовалось с помощью мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn . Мессбауэровские спектры представлены на рис. 3.23.

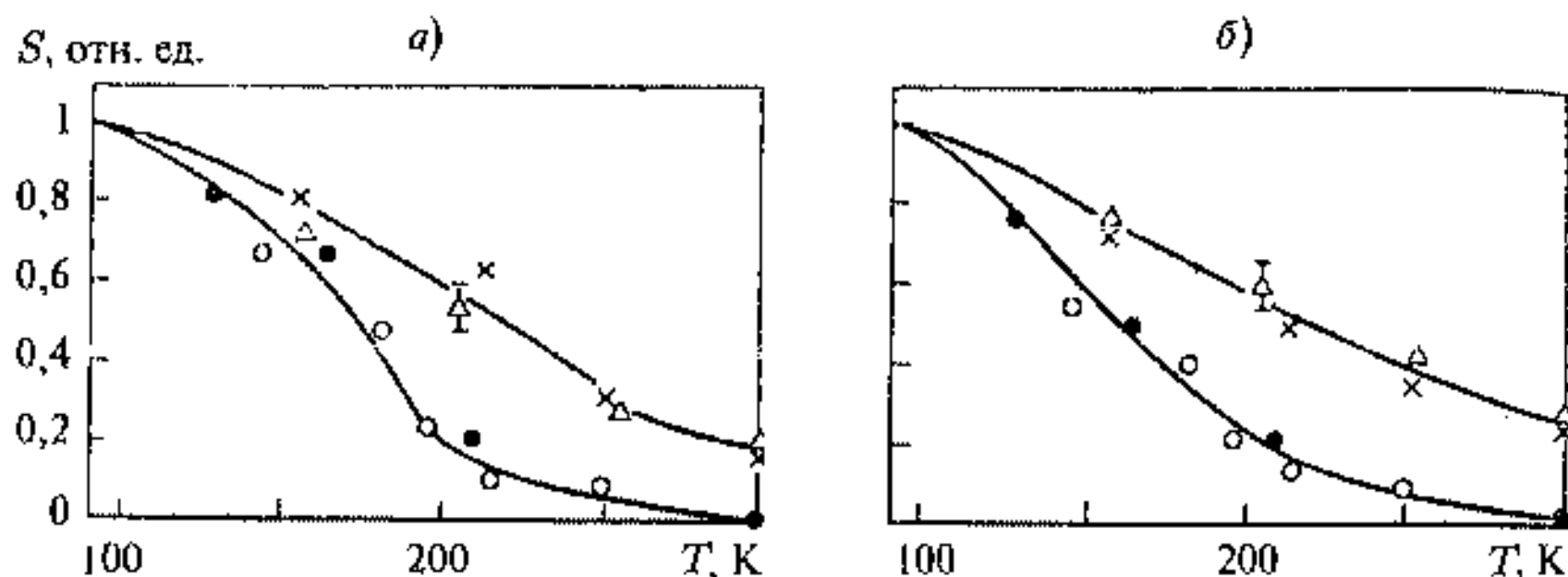


Рис. 3.24. Температурная зависимость нормированной спектральной площади S для четырехвалентного (а) и двухвалентного (б) олова на поверхности цеолита и силикагелей с различными диаметрами пор: \times , Δ — цеолиты и тонкопористые силикагели, \circ , \bullet — крупнопористые силикагели

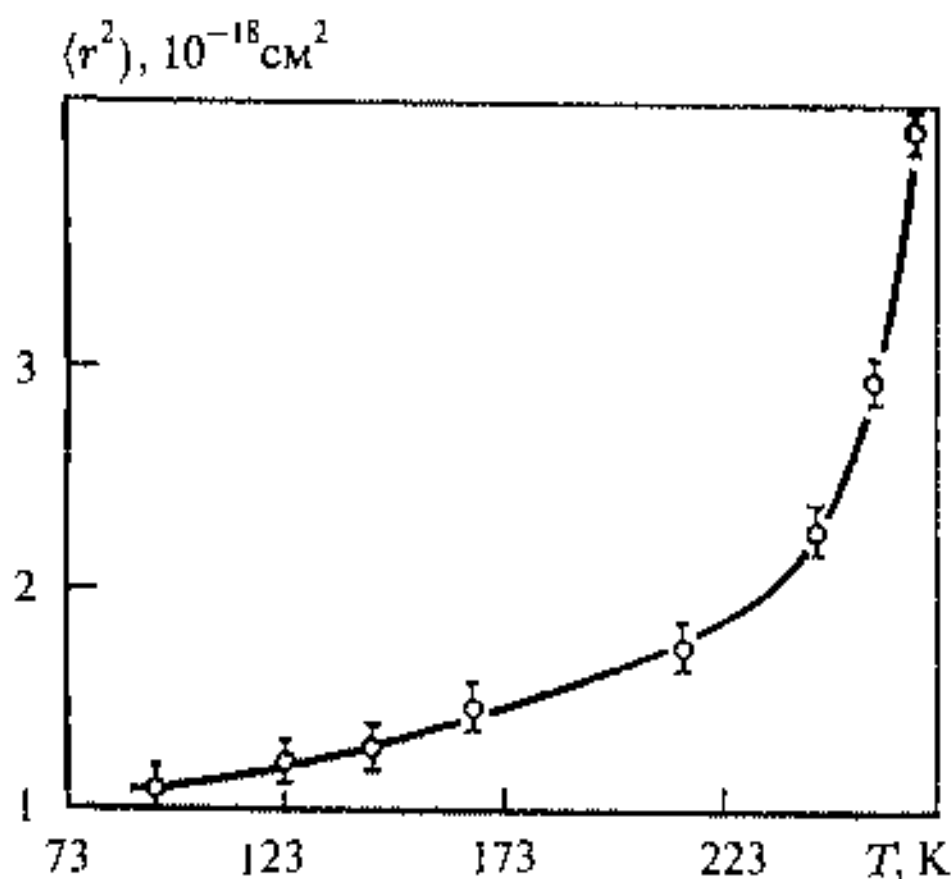


Рис. 3.25. Температурная зависимость среднеквадратичных смещений $\langle r^2 \rangle$ для Sn^{4+}

Спектры свидетельствуют о том, что атомы олова сорбируются из раствора в двух формах — $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и SnO , причем температурные зависимости нормированной площади под спектром и вероятности f_a , соответствующие этим двум формам, имеют существенное различие (рис. 3.24). Этот эффект объясняется различным характером сорбции и связи атомов олова с поверхностью.

В то время как ионы Sn^{2+} связаны с поверхностью глобулы силикагеля в виде SnO за счет хемосорбции, молекулы $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ связаны с ней

слабыми вандерваальсовыми силами, т. е. находятся в состоянии физической сорбции. Это приводит к более резкой температурной зависимости величины f_a для $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с SnO . Значения f_a определяются для этого случая смещением отдельного атома олова и смещением всей молекулы $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как целого. При низкой температуре $f_{\text{Sn}(4+)}$

определяется колебаниями атома олова в молекуле, а при высокой температуре более существенны колебания самой молекулы (рис. 3.25).

Динамика движения Sn^{2+} представляет не меньший интерес. На рис. 3.22 отчетливо различается асимметрия интенсивностей линий квадрупольного спектра, которая увеличивается с возрастанием температуры. Эта асимметрия A зависит от анизотропии колебаний атомов Sn^{2+} на поверхности. В результате расчетов величин

$$A = \frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = \frac{\int f_a(\theta)(\cos^2 \theta + 1) \sin \theta d\theta}{\int f_a(\theta)((2/3) + \sin^2 \theta) \cos \theta d\theta},$$

где θ — угол между направлением гамма-квантов и направлением колебаний атомов олова на поверхности и f_a , была найдено, что среднеквадратичная амплитуда смещений атомов Sn^{2+} перпендикулярно поверхности силикагеля $0,13 \text{ \AA}$ в полтора раза превосходит смещение в плоскости поверхности при $T = 213 \text{ K}$. При $T = 93 \text{ K}$ соответствующие величины $\langle z^2 \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$ почти не различимы. Читатель вероятно уже заинтересовался влиянием размера пор на динамику движения атома олова. Из рис. 3.24 следует, что ход температурной зависимости величины S для тонкопористых образцов (силикагеля с диаметром пор $0,4 \div 0,6 \text{ нм}$ и цеолита с диаметром пор $0,8 - 1,2 \text{ нм}$) резко отличается от ее хода для крупнопористых силикагелей с диаметром пор 14 нм и 27 нм . Возрастание S и уменьшение атомной подвижности в тонких порах связывается с увеличением числа связей по сравнению с практически плоской в атомном масштабе поверхностью крупных пор. Следует обратить также внимание на температурную зависимость величины A в спектрах Sn^{2+} для образцов с различными размерами пор, а следовательно, и с возможно различным характером анизотропии колебаний на поверхности.

На рис. 3.26 приведена экспериментальная температурная зависимость асимметрии квадрупольного спектра ионов на поверхности (в предположении положительного значения градиента электрического поля) для всех силикагелей и цеолитов, которая соответствует константе $\gamma = 0,0045 \pm 0,0005 \text{ град}^{-1}$.

Величина

$$\gamma = \langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{M} \cdot \left(\frac{1}{\omega_z^2} - \frac{1}{\omega_x^2} \right).$$

Для гармонического осциллятора $\omega^2 = \kappa/M$ и

$$\gamma = \frac{k}{\lambda^2} \cdot \left(\frac{1}{\kappa_1} - \frac{1}{\kappa_2} \right),$$

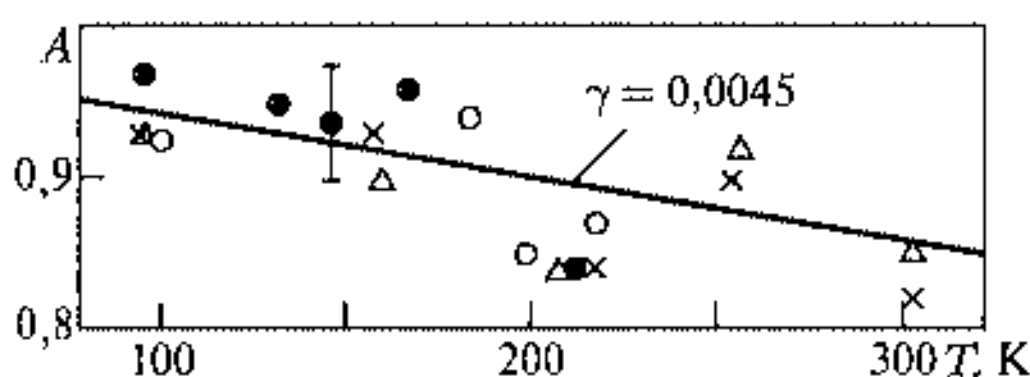


Рис. 3.26. Расчетные и экспериментальные зависимости $A = f(T)$ для определенного γ

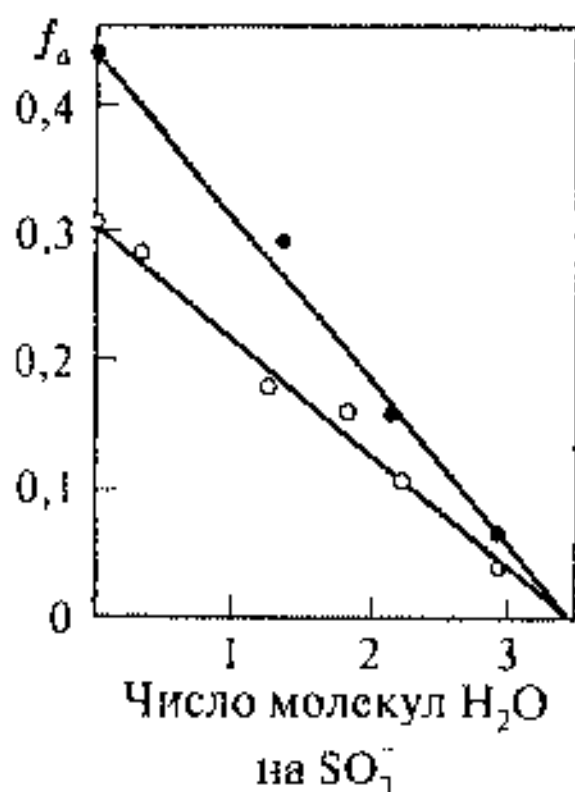


Рис. 3.27. Зависимость f_a от числа молекул воды на катион железа в ионообменной смоле КУ-2 (□) и КУ-23 (●) при комнатной температуре [14]

400 м²/г. Кроме того, размер пор в таких сорбентах можно менять, варьируя степень сшивки стирола дивинилбензолом. Гидратация смолы приводит к падению интенсивности мессбауэровских спектров ⁵⁷Fe, причем величина f_a линейно зависит от числа молекул адсорбированной воды (рис. 3.27).

Величина f_a полностью исчезает одновременно для Fe³⁺ и Fe²⁺ при весьма малой степени гидратации, одинаковой для набухающей (КУ-2) и ненабухающей смол и составляющей 4 молекулы H₂O на один обменный катион (что составляет 0,04 ÷ 0,16 от максимального количества воды в этих смолах). Уменьшение f_a связано с возрастанием величин $\langle r^2 \rangle$ для катионов железа в порах после адсорбции воды.

После замораживания сорбентов до 77 К наблюдаются интенсивные мессбауэровские спектры как в гидратированных, так и в негидратированных смолах. Повышение температуры от 77 до 300 К в негидратированных смолах приводит лишь к незначительному уменьшению величины f_a и не зависит от степени сшивки. В полностью гидратированной смоле (рис. 3.28) величина f_a резко уменьшается, начиная с 170 К, исчезает при 250 К и зависит от степени сшивки.

Если при гидратации обменные ионы равномерно распределяются по всему объему жидкой фазы внутри смолы, концентрация их увеличивается с повышением степени сшивки и составляет для данных систем 0,63; 1,0 и 2,3 г-ион/л при степенях сшивки 1, 7 и 12%. В этом случае большей степени сшивки должна, казалось бы, соответствовать более низкая температура плавления замороженной жидкости в порах и, следовательно, более низкая температура исчезновения эффекта. Однако опыт дает противоположный результат. Из этого следует, что в действи-

где κ_1 и κ_2 — силовые константы в направлениях перпендикулярном и параллельном поверхности. Эти данные позволяют сделать выводы, что, во-первых, двухвалентный ион олова можно рассматривать как гармонический осциллятор и, во-вторых, размер пор не влияет на абсолютные значения $\langle r^2 \rangle$.

3. Адсорбция молекул воды и атомная динамика атомов железа в пористых ионообменниках. Исследовалась атомная динамика ионов железа, введенных в ионообменные сульфосмолы путем ионного обмена с последующей адсорбцией молекул воды (гидратации). Эти смолы представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола, включающие функциональные группы (сульфогруппы), способные к ионному обмену. Они образуют как набухающую, гелевую структуру, так, и ненабухающую структуру с рвальной поверхностью в сотни м²/г, так например, КУ-23 имеет удельную поверхность

тельности в набухающей сульфосмоле гидратированные обменные ионы железа не распределены равномерно по всему объему жидкой среды, а концентрируются около обменных центров. Очевидно, что именно в этом случае различия в температуре исчезновения эффекта определяются структурой полимерной сетки, а не суммарной концентрацией в фазе воды: чем более открытой является структура смолы, тем более подвижны ионы и тем ниже температура исчезновения f_a . Таким образом, характер увеличения (r^2) после адсорбции воды зависит от степени сшивки полимерной структуры смолы.

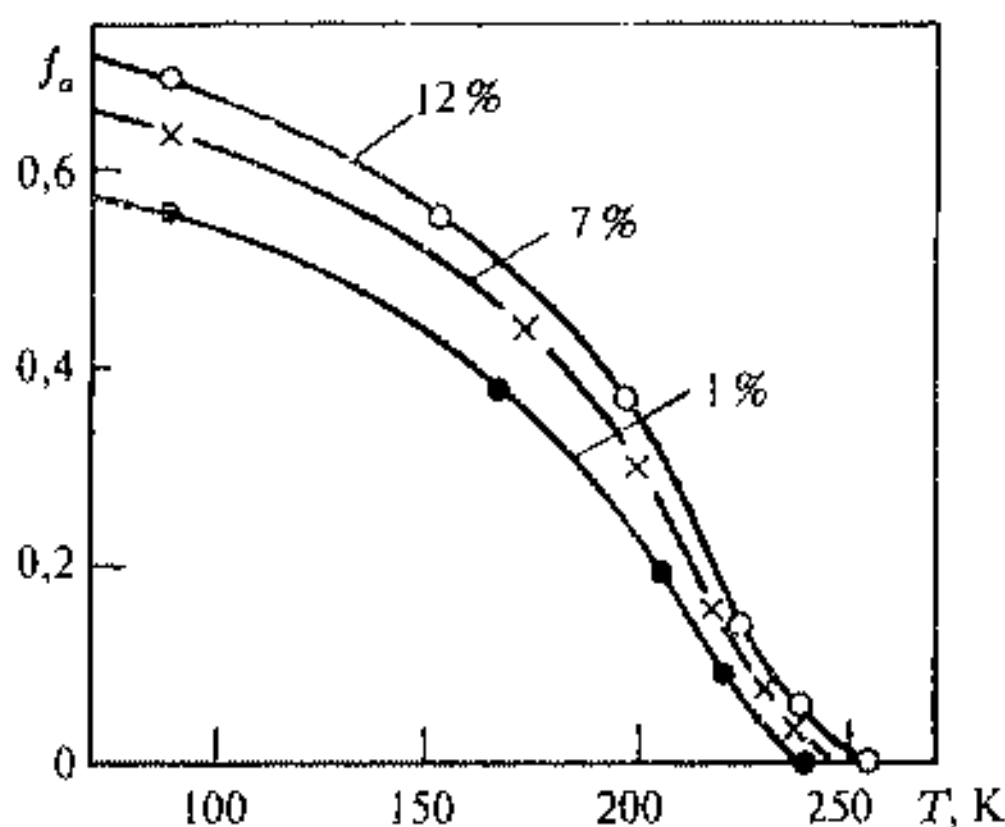


Рис. 3.28. Температурная зависимость f_a для Fe^{3+} в сульфосмолах с различными процентами сшивки

4. Адсорбция воды и динамика каастров воды и полимерной сетки. Для исследования влияния адсорбции воды в сорбентах не содержащих мессбауэровских атомов, но с применением методов мессбауэровской спектроскопии применялся метод рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения [16].

Исследовалась атомная подвижность полимерной сетки и молекул воды, включенных в полимер или сорбент. В качестве объектов исследования использовались акрилатный катионит СГК-7 на основе полиакриловой кислоты сшитой дивинилбензолом со степенью сшивки 2 мас. % и полимерный сорбент Поролас ТМ (ВНИИХТ) на основе сополимера дивинилбензола (70 %) и этилстирола (30 %). Акриловый катионит сильно набухает при гидратации, что приводит к увеличению атомной подвижности полимерной сетки. На рис. 3.29 а приведены данные РРМИ для СГК-7 при увеличении гидратации. Для дегидратированного слабосшитого образца найденная величина упругой доли РРМИ $f_R = 0,77$ достаточно велика и характерна для полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии. При гидратации сорбента интегральная величина f_R резко снижается (рис. 3.29 а).

Чтобы определить гидратационную зависимость собственно полимерной сетки катионита, необходимо учитывать вклады в интегральную величину f_R на атомах полимера и воды. Для многокомпонентной системы

$$f_R = \frac{\sum_i \left[c_i \sum_j (U_j/A_j) \cdot f_{0j}^2 \right]}{\sum_i \left[c_i \sum_j (U_j/A_j) \cdot (f_{0j}^2 + F_j) \right]}, \quad (3.15)$$

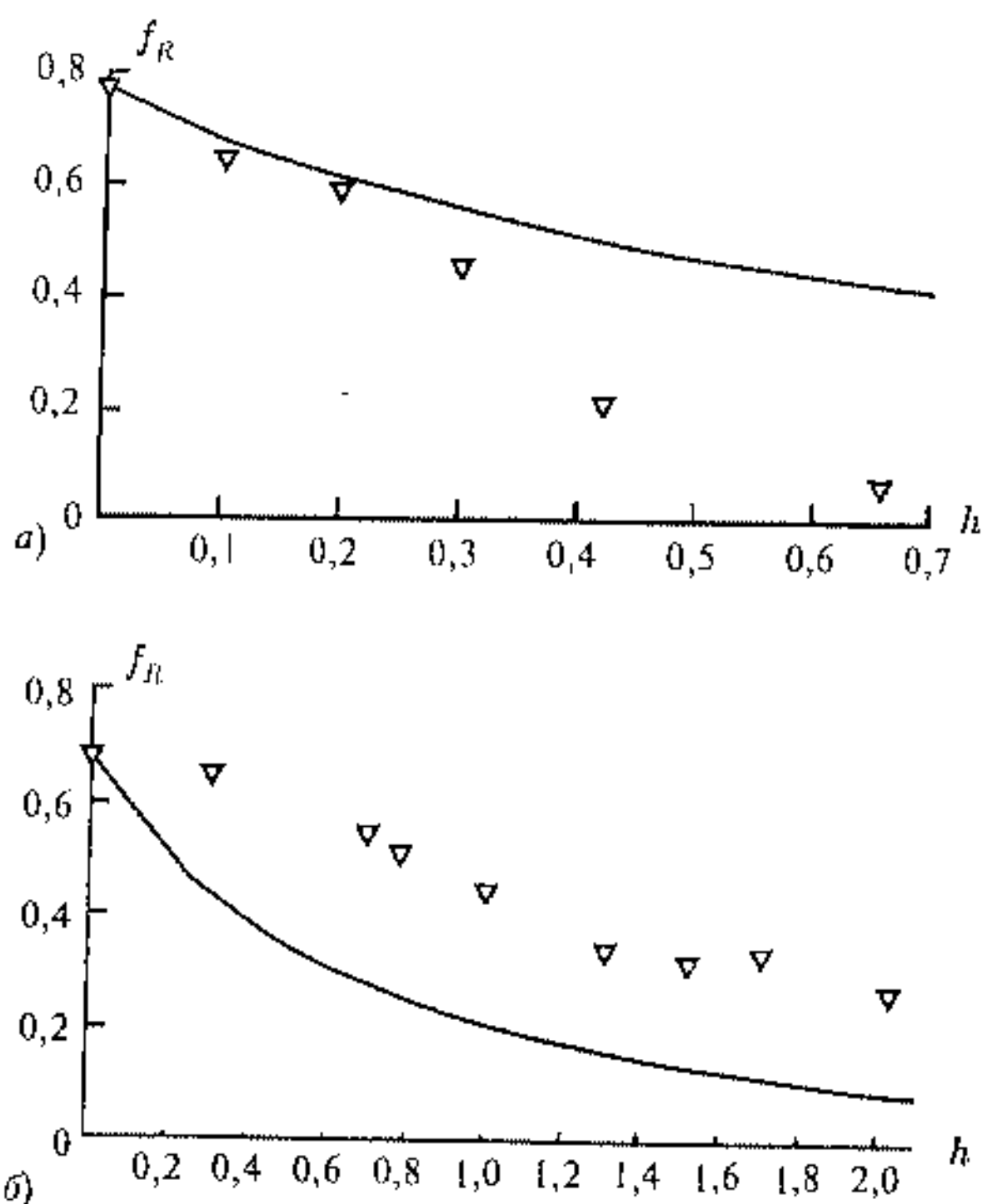


Рис. 3.29. Зависимость интегральной упругой доли РРМИ f_R от отношения масс вода/полимер (h): а) для акрилатного катионита SGK-7 (2%), точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая в предположении, что $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$, $f_R(p) = 0,77 = \text{const}$; б) для полимерного сорбента Поролас ТМ, точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая в предположении, что $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$, $f_R(p) = 0,67 = \text{const}$ [17]

где \sum_i — суммирование по всем атомам i -го компонента, имеющего атомную массу A_j , концентрацию U_j , атомный фактор рассеяния f_{0j} и амплитуду комптоновского рассеяния F_j , c_i — концентрация i -го компонента.

Как следует из рис. 3.29, экспериментальные точки $f_R(h)$ лежат значительно ниже расчетной кривой, найденной по уравнению (3.12) в предположении, что для полимера $f_R(h)$ не зависит от гидратации, а для воды в полимере $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Подобный результат наблюдается ранее при исследовании гидратационной зависимости динамики биополимеров методом РРМИ [16]. Это означает, что при гидратации величина f_R для полимерной сетки уменьшается. Из найденных значений $f_R(h)$ можно найти средний квадрат смещений атомов в виде $f_R = a \exp\{-Q^2(x^2)\}$, где $a = R/(R + C)$, R и C — интенсивности рэлеевского и комптоновского излучений, (x^2) — средний квадрат сме-

щения атомов, $Q = 1,53 \text{ \AA}^{-1}$ — волновой вектор РРМИ. В результате $\langle x^2 \rangle = 0,11 \text{ \AA}^2$ ($h = 0$) и $\langle x^2 \rangle = 0,91 \text{ \AA}^2$ ($h = 0,66$).

Для полимерного сорбента Поролас ТМ зависимость f_R совершенно другая (рис. 3.29 б). Этот сорбент гидрофобен. Надмолекулярная структура сорбента представляет собой систему жестко сшитых между собой взаимопроницающими цепями полимерных глобул размером 100 нм, причем сами глобулы обладают некоторой пористостью. По аналогии с катионитом ожидалось действие простейшей модели, включающей жесткий полимерный каркас, внутримолекулярная подвижность которого не зависит от гидратации из-за его первоначальной жесткости и слабого взаимодействия с молекулами воды ($f_R(h) = \text{const}$) и свободную воду с неограниченной подвижностью ($f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$). Результаты измерений находятся в противоречии с этой моделью. В отличие от катионита все экспериментальные точки лежат значительно выше модельной кривой. Это позволяет предположить, что $f_R(h) > 0$ по крайней мере для части молекул воды. Хорошо известно, что в жидкостях отсутствует эффект Мессбауэра из-за значительных смещений и больших диффузионных уширений в мессбауэровских спектрах. Это относится и к РРМИ. Тем не менее эффект Мессбауэра наблюдался в жидкостях, находящихся в малых порах твердого тела [18, 19].

Это может быть связано как с малым размером (несколько нанометров), так и с сильным взаимодействием молекул жидкости с твердой матрицей. В связи с этим наблюдение малоподвижной воды в наносистеме со слабым взаимодействием вода — поверхность твердого тела представляет особый интерес. Значительная часть пор пороласа имеет размеры меньше, чем в пористом стекле [18]. Именно очень малым кластерам воды, находящимся в самых малых порах (в количестве 0,7 г/г сорбента) и приписывается упругая доля РРМИ — $f_R(\text{H}_2\text{O}) > 0$. Можно предположить, что этот результат объясняется малыми размерами кластера воды, для которого уменьшается число вакансий или флуктуаций плотности, что приводит к снижению скорости самодиффузии молекул воды в пределах кластера, который как целое также малоподвижен из-за ограничения поверхности поры сорбента.

3.9. Катализ. Примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела и нанокластеров

Гетерогенный катализ состоит в ускорении химических реакций с участием поверхности твердого тела. Поверхность может выступать как центр концентрации реагентов, однако она, главным образом, снижает потенциальный барьер реакции, причем реагенты должны хорошо сорбироваться, а продукты реакции удаляться с поверхности. Специфичность каталитической реакции связывается с рядом факторов — геометрией расположения и структурой граней на поверхности и электронным строением.

Окисление Co

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления Co на катализаторе $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, включающем атом Co^{2+} на поверхности MgO. Активные центры Co имеют разную структуру при малых и больших x . При больших x образуются кластеры, включающие Co^{2+} . Окисление Co изучалось по изменению оптической плотности полос Co в ИК-спектрах при взаимодействии Co с газообразным кислородом. Наблюдалась сорбция Co по двум основным полосам ИК-спектров.

Как это следует из рис. 3.30, энергия активации E первой полосы (1875 см^{-1}) не зависит от концентрации Co^{2+} в MgO (кривая 1).

Это согласуется с предположением о том, что группа полос Co в ИК-спектрах характеризует адсорбцию Co на изолированных ионах Co^{2+} .

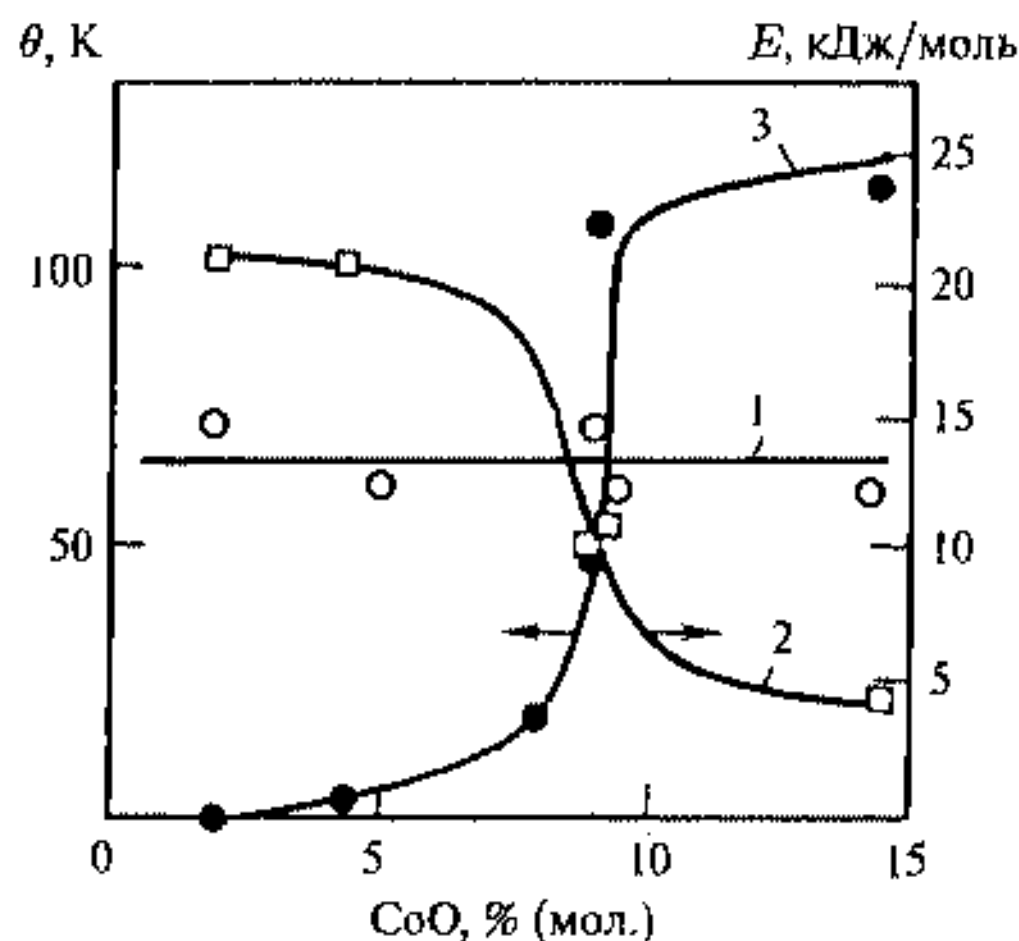


Рис. 3.30. Зависимость энергии активации окисления (E) поверхностных форм Co на $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ от концентрации Co [20]: 1 — для формы 1 (полоса 1875 см^{-1}); 2 — для формы 2 (полоса 1965 см^{-1}); 3 — зависимость константы Вейса θ

Энергия активации окисления второй формы Co (кривая 2) (1965 см^{-1}), адсорбированной на взаимодействующих ионах Co^{2+} (кластерах) уменьшается с ростом концентрации Co от 25 кДж/моль до 5 кДж/моль и коррелирует с парамагнитной константой Вейса θ (кривая 3), которая характеризует межсионное взаимодействие. Наибольшее изменение величины E для второй группы происходит в области резкого возрастания θ (кластерообразование). Изменение величины E трактуется в предположении о том, что она выше на границе кластера по сравнению с внутренними атомами. Тогда при малых x большая часть Co^{2+} существует в виде изолированных ионов или ионов на границе малых кластеров, что приводит к большим значениям E . С ростом x средний размер кластера увеличивается и соотношение внутренних атомов по сравнению с внешними возрастает и величина E уменьшается. Можно оценить размеры кластера по характеру уменьшения E с ростом x , предполагая, что на внутреннем атоме кластера E близка к нулю. Тогда $d_2/d_1 \sim E_1/E_2$, где d — линейный размер кластера. Эксперимент дает, что $E_1/E_2 \sim 3 \div 6$ при малых и больших концентрациях Co. Если d_1 соответствует $2 \div 3$ атомам Co, то линейный размер больших кластеров

уже составляет $10 \div 15$ атомов, или $4,5 \div 7$ нм. Заметим, что размер кристаллита подложки MgO ~ 20 нм.

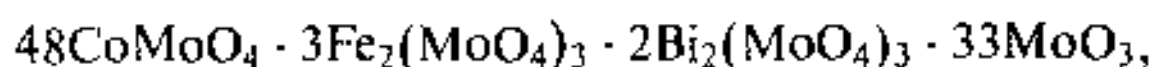
Снижение энергии активации с ростом размера кластера объясняется более легкой активацией кислорода внутри кластера. Механизм взаимодействия кислорода с адсорбированным Co можно представить в виде следующей схемы.

Ряд примеров свидетельствует о том, что катализ, по-видимому, идет на кластерах переходных металлов легче, чем на изолированных атомах. Это связано в случае окислительно-восстановительных реакций с тем, что:

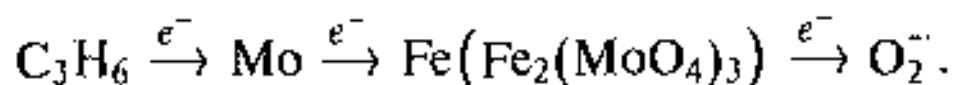
- 1) окислительно-восстановительным процессам способствует многоточечная адсорбция;
- 2) в окислительно-восстановительные реакции обычно вовлекается несколько электронов и, таким образом, участие нескольких атомов металла ускоряет катализ;
- 3) в кластерах происходит начало объединения электронных атомных уровней в будущие зоны твердого тела, в связи с этим расстояния между уровнями уменьшаются и вероятность электронных переходов, стимулирующих катализ, возрастает.

Окисление пропилена

Электронный обмен и делокализация электрона наблюдались на гетерогенных кластерных катализаторах состава



которые ведут парциальное окисление пропилена в акролеин (полное окисление предполагает превращение в CO_2). Схема электронного переноса выглядит следующим образом:



Для возможных оценок скорости электронного переноса была использована мессбауэровская спектроскопия *in situ* с помощью мессбауэровских каталитических реакторов [16, 21].

Схема безградиентного мессбауэровского каталитического реактора (БМКР) показана на рис. 3.31.

БМКР позволял получать мессбауэровские спектры непосредственно в ходе каталитической реакции при разных соотношениях смеси пропилен и кислорода.

Исходный спектр представлял собой плохо разрешенный дублет молибдата трехвалентного железа. Во время реакции появлялись или увеличивали свою интенсивность линии дублетов Fe^{2+} в двух положениях (рис. 3.32), соответствующим двум позициям атомов железа в FeMoO_4 , что составляет до 10 % от суммарной площади под спектром.

Остановка реакции приводила к исходному состоянию железа и первоначальному спектру. Выше 680 К интенсивность этих дублетов возрастает до 35 % от суммарной площади, однако при этом наносистема претерпевает необратимые изменения и сохраняет линии Fe^{2+} в спектре и после

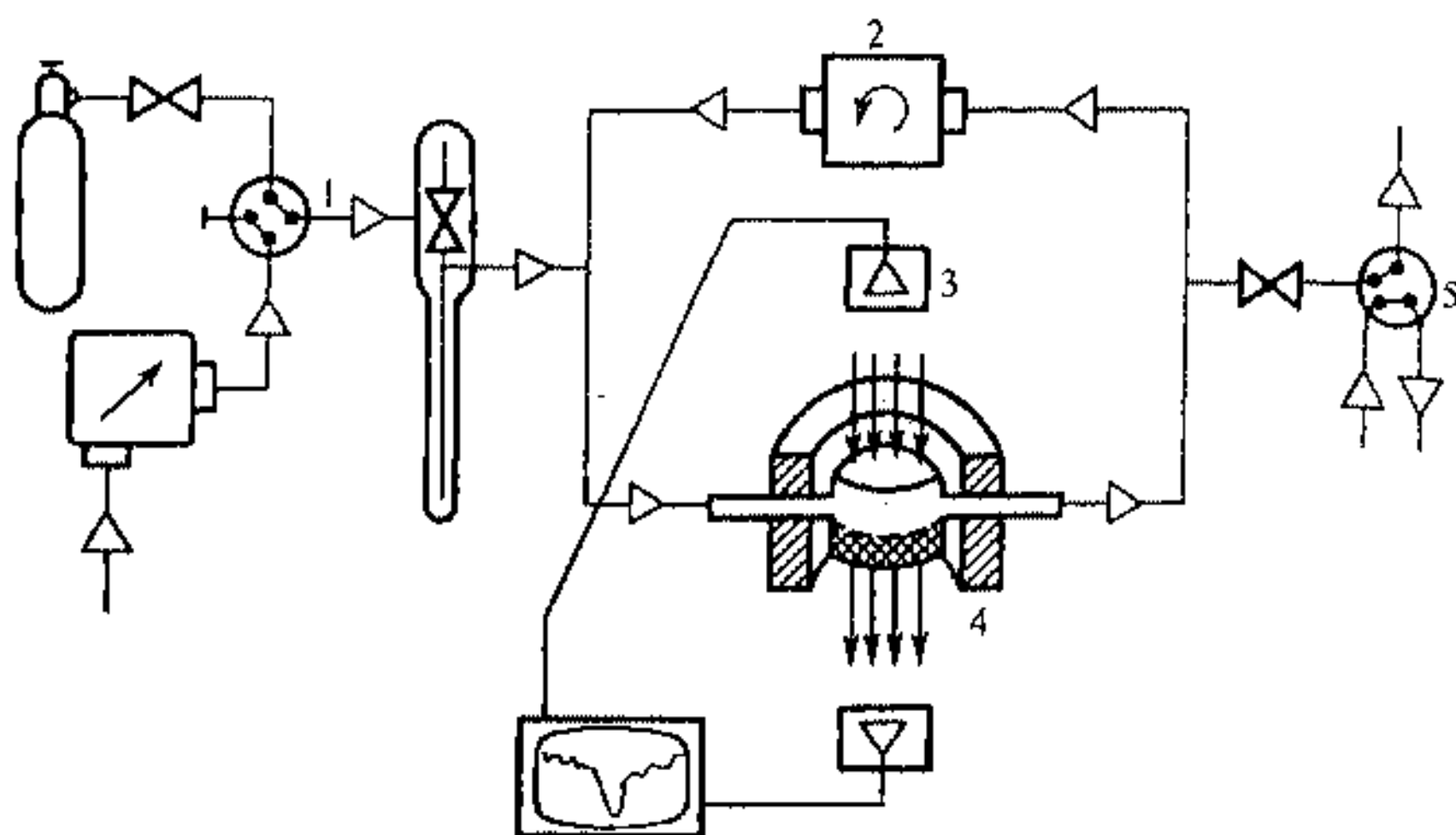


Рис. 3.31. Схема работы мессбауэровского каталитического реактора: 1 — участок подготовки реакционной смеси; 2 — насос; 3 — зона спектрометрирования; 4 — реактор; 5 — отбор продуктов реакции на хроматографический анализ

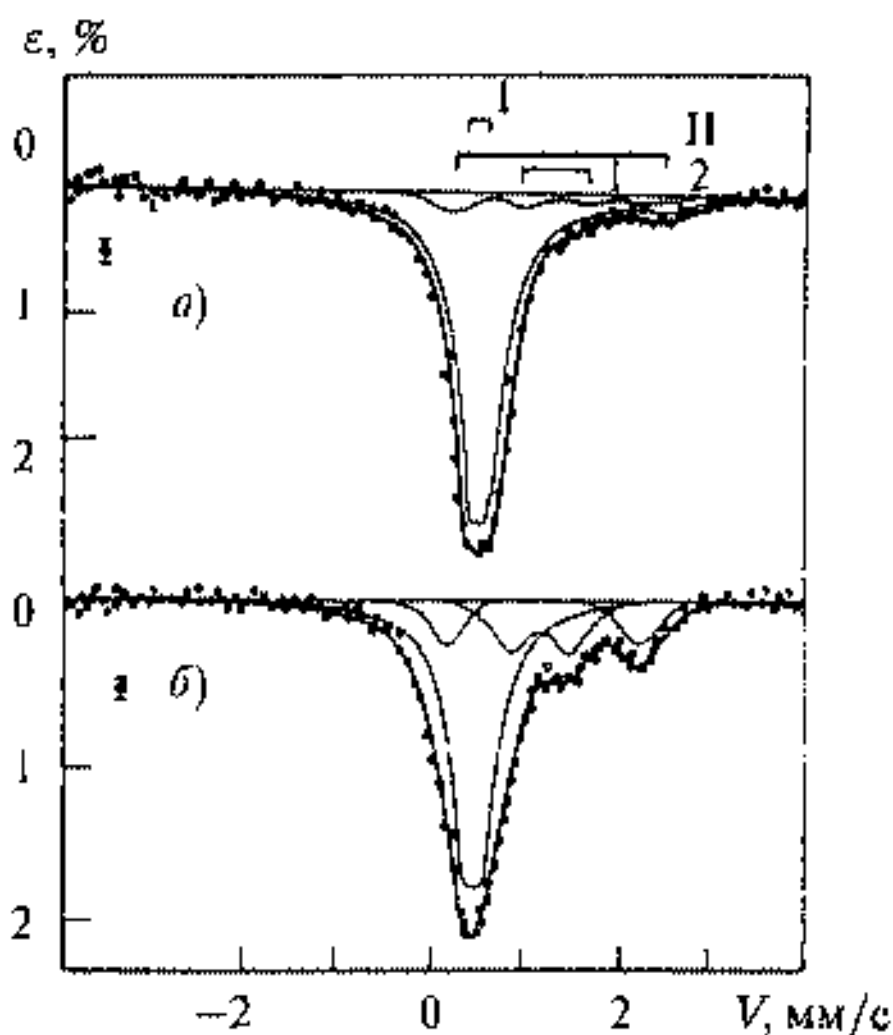


Рис. 3.32. Мессбауэровские спектры Fe—Mo-катализатора парциального окисления пропилена *in situ* при 583 К (а) и 750 К (б): I — $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2$; II — βFeMoO_4 (1 — позиция Fe_1 , 2 — позиция Fe_2)

прекращения реакции. Появление линий Fe^{2+} во время реакции в спектрах *in situ* сопряжено с электронным переносом во время реакции, причем время локализации электрона на атоме Fe^{2+} больше 10^{-7} с (время жизни мессбауэровского уровня ^{57}Fe), поскольку линии Fe^{2+} не смещены относительно положения, соответствующего Fe^{2+} в октаэдрической координации. Свойства Fe^{3+} *in situ* также обладают рядом особенностей. На рис. 3.33 представлены температурные зависимости величины изомерного сдвига δ мессбауэровского спектра Fe^{3+} для разных условий, эффективной скорости реакций w и величины τ , характеризующей отношение площадей под спектром Fe^{2+} к суммарной площади под спектром.

Более наглядны процессы диффузии решеточного кислорода во время реакции парциального окисления пропилена.

Величина δ уменьшается с возрастанием температуры катализатора за счет эффекта Доплера второго порядка, причем при $T \gg \theta_D/3$ линейно, так что $\delta_T \sim -k_B T / (mc^2)$. В статических условиях, т. е. в отсутствии реакции, на воздухе действительно происходит линейное изменение δ . Однако при нагревании образца выше 680 К в нем происходят необратимые химические изменения и при повторном нагреве или охлаждении образца зависимость $\delta = f(T)$ имеет более слабый наклон (рис. 3.33, кривая 3). Во время реакции *in situ* выше 530 К наблюдается отклонение δ от линейного закона и при 680 К увеличение изо-

мерного сдвига по сравнению с обычным состоянием Fe^{3+} для данной температуры достигает $\Delta\delta \sim 0,1$ мм/с. Эта достаточно большая величина не может быть объяснена очевидными причинами, например тепловым расширением образца, и, вероятно, связана с делокализацией добавочной электронной плотности по всему нанокристаллиту, которая переносится на атом Fe^{3+} при окислении пропилена. Время делокализации при этом меньше 10^{-10} с, поскольку спектр Fe^{3+} остается неуширенным, но сдвигается на величину $\Delta\delta$. Если принять, что крайние состояния Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом комплексе различаются примерно на величину $\Delta\delta = 0,7 \div 0,8$ мм/с, то активный кластер, участвующий в переносе электронов, должен содержать $7 \div 8$ атомов Fe^{3+} . С учетом двухэлектронного переноса при окислении C_3H_6 количество атомов железа, включенных в этот процесс, может быть удвоено.

Таким образом, экспериментально наблюдается среднее зарядовое состояние атома железа $Fe^{2,85+}$. Расчет такого состояния по время реакции со скоростью $w = 28 \cdot 10^{-7}$ моль/(мл·с), с учетом количества атомов железа в образце, дал близкую величину. Необходимо отметить, что реакция парциального окисления пропилена сопровождается диффузией атомов кислорода решетки, который принимает на себя электрон в реакции окисления:

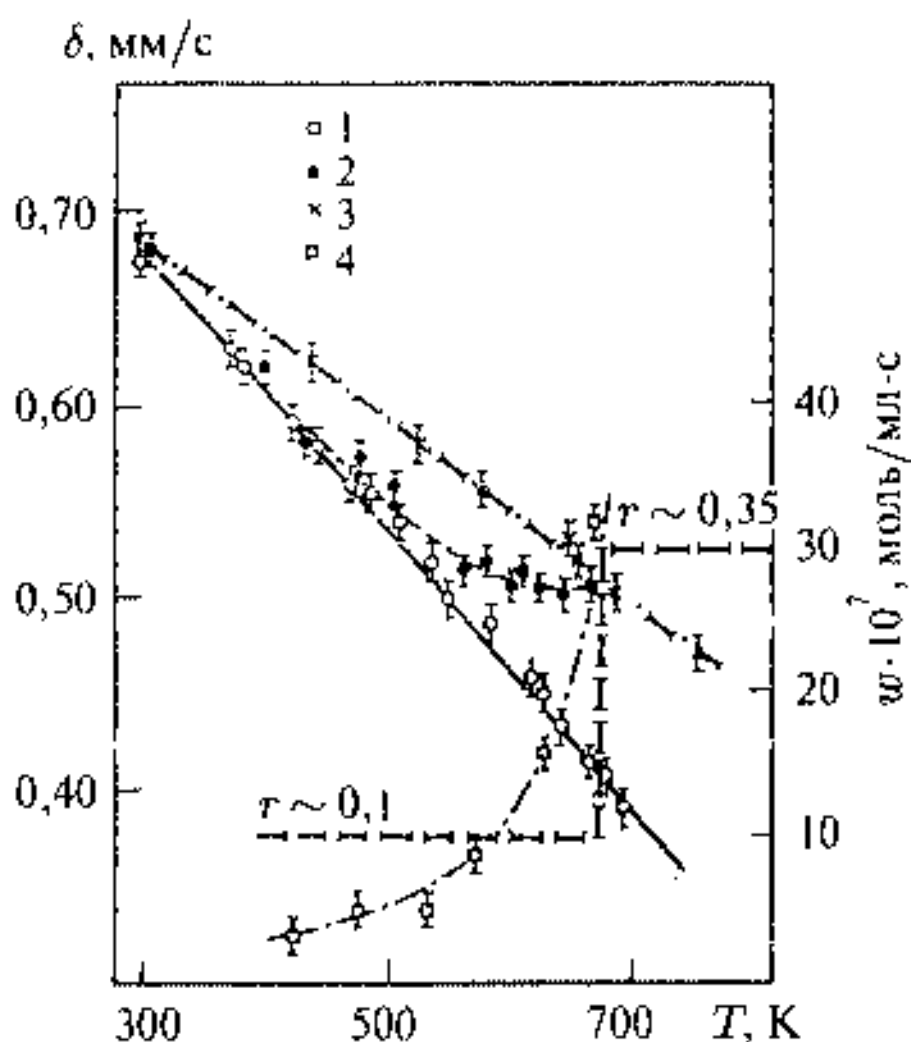


Рис. 3.33. Температурная зависимость δ , w и $r = S_{Fe^{2+}}/S_{\Sigma Fe}$ для Fe—Mo-катализатора: 1 — статический режим с продувом воздуха; 2 — катализатор *in situ*; 3 — *in situ* после опытов при 680 К; 4 — эффективная скорость реакции (w)

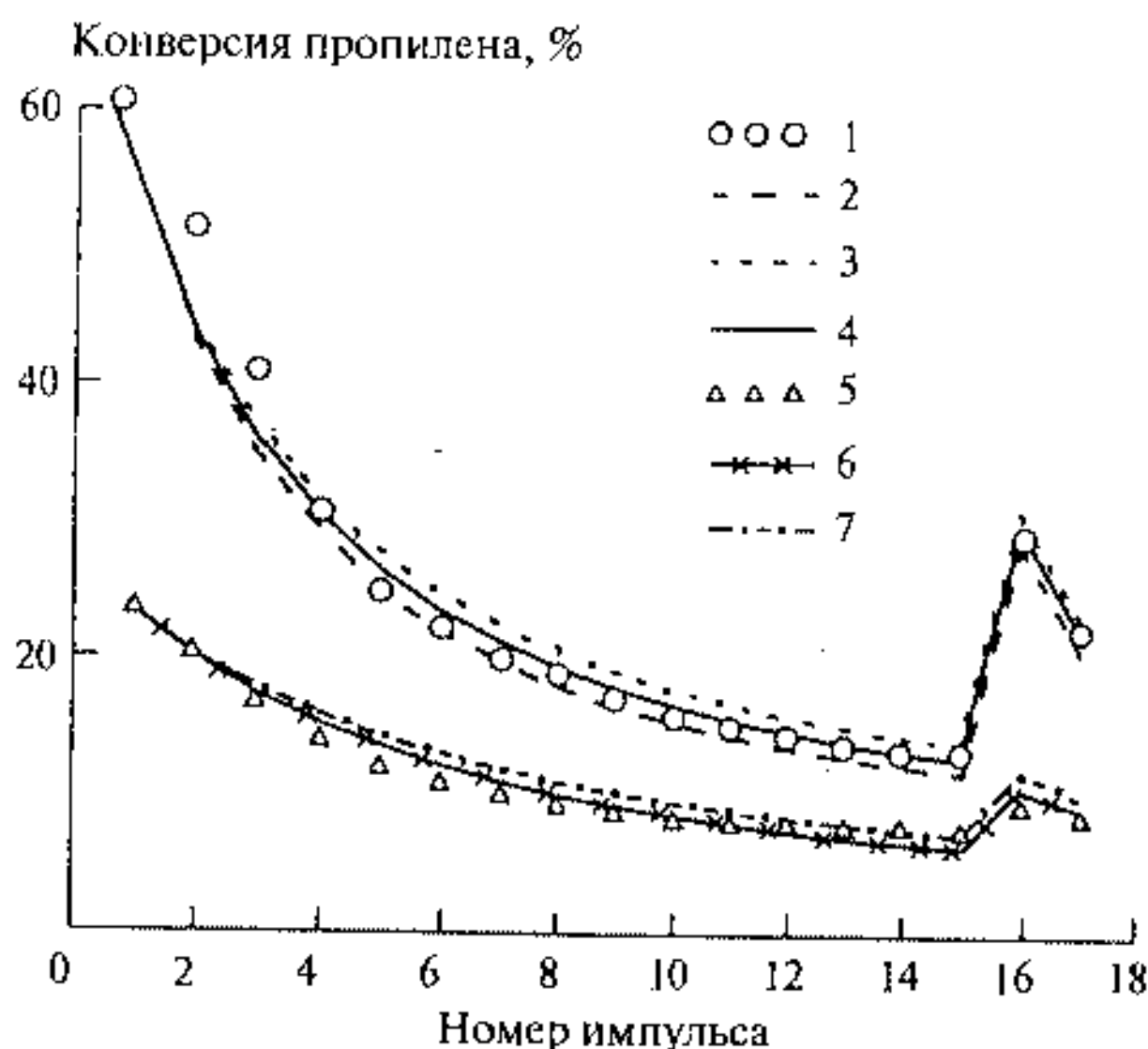


Рис. 3.34. Экспериментальные (1, 5) и расчетные (2–4, 6, 7) данные о конверсии пропилена на катализаторах I (1–4) и II (5–7) при значениях $D \times 10^{17}$, 5 (2); 7 (3); 6 (4); 1,0 (6) и 1,5 $\text{см}^2/\text{с}$ (7) соответственно, $T = 340^\circ \text{C}$ [22]

Роль атмосферного кислорода сводится к заполнению анионных вакансий катализатора, которые возникли после диффузии решеточного кислорода к месту реакции. Оценки скорости диффузии кислорода, исходя из скорости реакции $w = 28 \cdot 10^{-7}$ моль/(мл·с), дали $D \approx 6 \cdot 10^{-11}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Это позволяет оценить время локализации O_{lat} при его перескоках по вакансиям на расстоянии 2 \AA — $\tau_{\text{lat}} \sim 1 \cdot 10^{-6}$ с. Это время значительно больше времени 10^{-7} с, характерного для мессбауэровской спектроскопии, поэтому диффузия O_{lat} не приводит к уширению линии спектра.

Более наглядно процессы диффузии решеточного кислорода во время реакции парциального окисления пропилена в акролеин наблюдались для смешанных оксидных кластерных катализаторов I и II примерного состава $\text{Co}_8\text{Mo}_{12}\text{V}_{10,75}\text{Fe}_3\text{Sb}_{0,3}\text{K}_{0,3}\text{O}_m$ ($m \approx 40 \div 50$), количество сурьмы в катализаторе II было больше. Для измерения количества кислорода решетки твердого тела, участвующего в окислении углеводородов, использовались два метода. В первом проводилось окисление пропилена кислородом катализатора (восстановление катализатора) в импульсном каталитическом реакторе при разных температурах (310, 340 и 370°C), используя импульсы пропилена 0,2 мл через каждые 5 мин с последующим анализом продуктов. Во втором методе количество активного кислорода решетки определялось с помощью мессбауэровской спектроскопии. На рис. 3.34 приведены результаты конверсии в результате последовательных импульсов пропилена.

Хорошо заметно, что конверсия падает, демонстрируя обеднение поверхности катализатора кислородом. Диффузия решеточного кислорода из объема катализатора к поверхности изучается по эффекту «отдыха». Для этого после 15 последовательных импульсов пропилена катализатор остается при температуре опыта в атмосфере гелия на более длительное время (45 мин), а затем подвергается воздействию вторичных импульсов кислорода (импульсы 16 и 17). Конверсия пропилена на обоих катализаторах после «отдыха» возрастает по сравнению с 15 импульсом в 15 раз. По окончании восстановления при каждой температуре подводится баланс по кислороду. Восстановленные после 17 импульса образцы исследовались с помощью мессбауэровской спектроскопии для определения содержания восстановленных форм молибдата железа. На рис. 3.35 приведены мессбауэровские спектры катализатора в исходном состоянии и после 17 импульсов.

Спектры включают, как и ранее, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и компоненту, соответствующую деформационно нагруженному $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. После воздействия

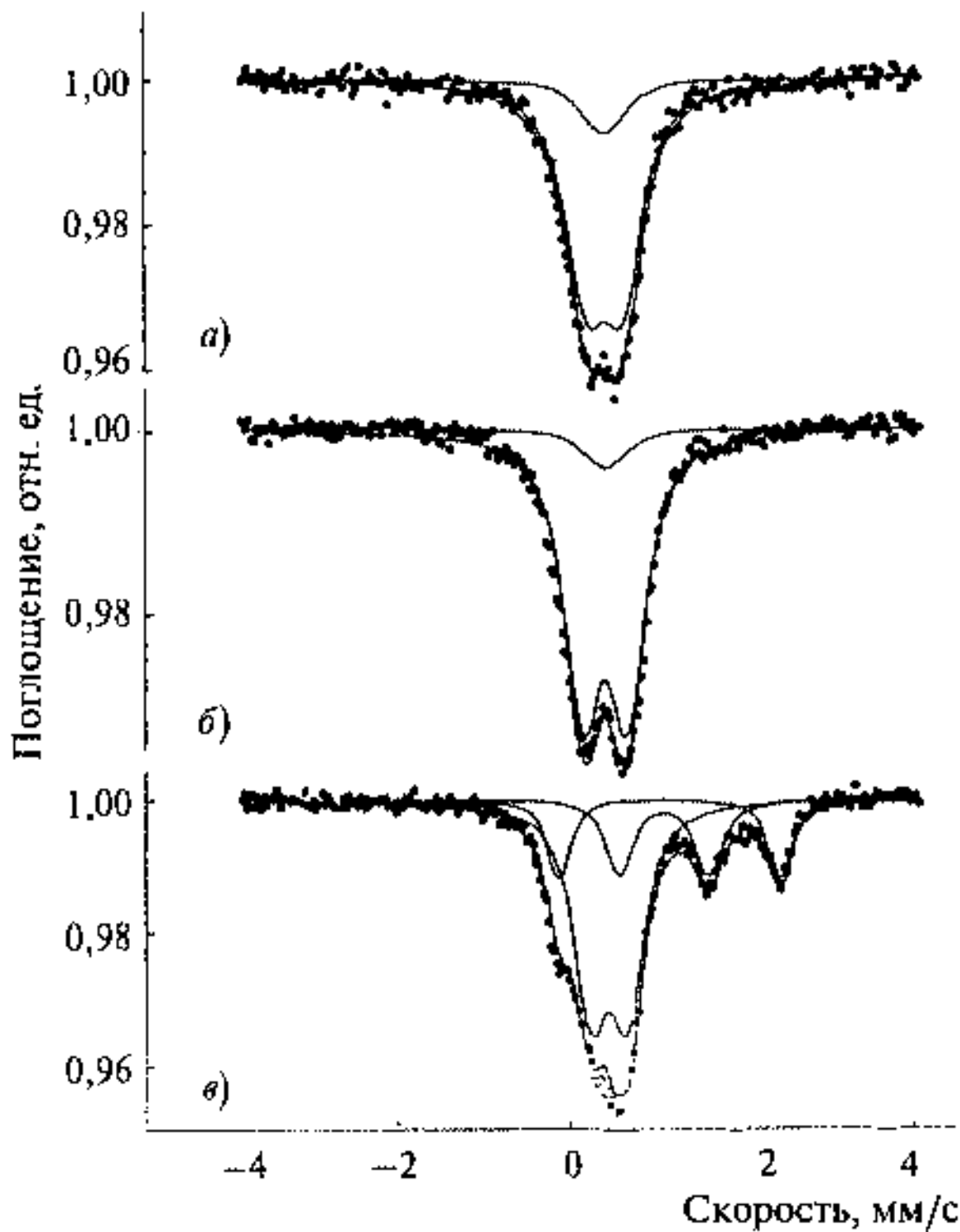
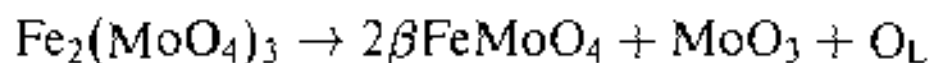


Рис. 3.35. Мессбауэровские спектры при комнатной температуре катализатора I (а) и II (б) в исходном состоянии и катализатора II после восстановления 17 импульсами пропилена при 370°C (в)

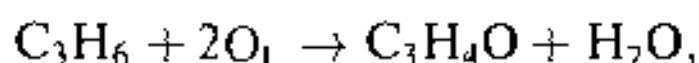
17 импульсов в спектре наряду с дублетом $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ присутствуют четыре новые линии от двух структурно-неэквивалентных позиций атомов железа в высокотемпературной модификации молибдата двухвалентного железа $\beta\text{-FeMoO}_4$.

Эти данные позволяют определить глубину восстановления по соотношению площадей спектров $r = S_{\text{Fe}^{2+}}/S_{\Sigma}$ в соответствии со схемой



где O_L — решеточный кислород.

При взаимодействии пропилена с поверхностью многокомпонентного катализатора протекает ряд относительно быстрых реакций адсорбции, поверхностных взаимодействий и десорбции продуктов реакции. Если предположить, что сложный процесс окисления пропилена в акролеин описывается суммарной реакцией



то скорость реакции можно представить как $W = k[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{O}_L}$. Поскольку размер нанокристаллита в молибдате железа $\sim 180 \div 250$ нм, можно оценить величину активной поверхности молибдата железа S_M . Для активного слоя поверхности глубиной 0,5 нм рассчитывается изменение концентрации O_L , варьируя коэффициент диффузии O_L . Наилучшее согласие с опытом получается при значениях $k = 6 \div 8$ л·моль⁻¹с⁻¹ и $D = 1,5 \div 6 \cdot 10^{17}$ см²/с. Энергия активации для реакции окисления, а также энергия активации диффузии O_L составила 135 и 88 кДж/моль (образец I) и 120 и 154 кДж/моль (образец II) соответственно. Введение дополнительной сурьмы в катализатор ведет к искажению кристаллической решетки и замедлению диффузии кислорода.

Таким образом, пропилен окисляется решеточным кислородом, а образующиеся анионные вакансии катализатора залечиваются кислородом газовой фазы. Для получения оптимального соотношения активности и селективности катализатора необходима оптимальная подвижность кислорода решетки. Увеличение подвижности кислорода решетки приводит к снижению процесса окисления пропилена в акролеин (идет глубокое окисление в CO_2). Селективность окисления пропилена коррелирует также со степенью деформации нанокристаллита молибдата трехвалентного железа: чем меньше степень аксиальных искажений локального полиэдра FeO_6 , тем ниже показатель селективности. Менее деформируемая кристаллическая решетка обеспечивает большую подвижность решеточного кислорода и большую суммарную конверсию.

Литература к главе 3

1. Ордел Л. Е. Введение в химию переходных металлов. М.: Мир, 1964.
2. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.
3. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981.

4. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990.
5. Грибов Л. А., Муштакова С. П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999.
6. Баресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 7.
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
8. Artesar E. L., Chudinov M. G., Alekseev A. M. et al // Reaction Kinetics and Catalysis Letter. 1974, Vol. 1. P. 493.
9. Карягин С. Н., Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф. // Вестн. МГУ. Сер. физ. 1975. Т. 2. С. 236.
10. Далидчик Ф. И., Гришин М. В., Ковалевский С. А., Колченко Н. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. С. 306.
11. Burton I. W., Godwin R. P. // Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 218–228.
12. Mark P. // Catalysis Rev. 1965. V. 8. P. 166.
13. Bradshaw A. M., Menzel D., Steinkilberg M. // Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2. 1974. P. 841.
14. Суздаев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1997.
15. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
16. Суздаев И. П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. М.: Наука, 1988.
17. Суздаев И. П. // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 591.
18. Burger K., Vertes A. // Nature. 1983. Vol. 306. N. 5941. P. 353.
19. Nietaniemi J., Ikonen E., Katila T. // Eur. Lett. 1992. Vol. 18. P. 373.
20. Матышак В. А., Халиф А. А., Кадушин А. А. и др. // Кин. и кат. 1977. Т. 18. С. 715.
21. Максимов Ю. В., Зурмухташвили М. Ш., Суздаев И. П. и др. // Кин. и Кат. 1984. Т. 25. С. 948.
22. Фирсова А. А., Максимов Ю. В., Бычков В. Ю. и др. // Кин и Кат. 2000. Т. 41. С. 131.

Глава 4

Термодинамические аспекты поверхности

Мы все закипаем при разных температурах.

Ральф Эмерсон

В этой главе свойства поверхности твердого тела и ее превращения рассматриваются с помощью применения термодинамических потенциалов и связанных с ними величин. Такой подход позволяет характеризовать поверхность и нанокластеры на языке значений энергии и энтропии, не прибегая к атомно-молекулярной детализации, как это было сделано в предыдущей главе.

4.1. Химический потенциал

Значение химического потенциала для поверхности и ее превращений может быть оценено путем сравнения с динамикой движения в физике. Динамические изменения в движении происходят под действием силы, понятие которой ввел в свое время Ньютон. Эта фундаментальная величина определяет все основные законы движения. Что же представляет собой движущая сила химических превращений, что определяет ход химических реакций, их начало и их окончание?

Какая фундаментальная величина, подобно силе в физике движения, может количественно проследить за химическими превращениями и соответствовать определению химического сродства?

В основе определения движущей силы химической реакции лежит понятие химического потенциала — одной из наиболее основных и плодотворных величин термодинамики, введенной американским физиком-теоретиком Гиббсом (1839–1903). История этого открытия весьма необычна и поучительна. В 1875 и 1878 гг. Гиббс опубликовал в местном, малоизвестном американском журнале «Transactions of the Connecticut Academy of Sciences» статьи под названием «О равновесии гетерогенных веществ», в которых впервые ввел понятие химического потенциала. Эти статьи стали известны мировой научной общественности только после перевода их на немецкий язык Оствальдом в 1892 г., а на французский — де Шателье в 1899 г. [1].

Гиббс рассмотрел гетерогенную систему, в которой происходят химические превращения, состоящую из нескольких гомогенных частей,

каждая из которых содержит различные вещества s_1, s_2, \dots, s_n с массами m_1, m_2, \dots, m_n . Первоначально Гиббс не учитывал возможные химические реакции между этими веществами, принимался во внимание только обмен веществом между различными гомогенными частями системы. Изменение энергии некоторой гомогенной части dU при этом должно быть пропорционально изменениям масс вещества dm_1, dm_2, \dots, dm_n

$$dU = T dS - p dV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n. \quad (4.1)$$

Коэффициенты μ_k были названы химическими потенциалами. Здесь величинами T, S, p и V обозначены температура, энтропия, давление и объем системы соответственно. Это выражение соответствует равновесным состояниям. Химические превращения удобнее записывать в мольном виде, когда фиксируются превращения не массы веществ, а их молей. Тогда

$$dU = T dS - p dV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n$$

и

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_k dN_k. \quad (4.2)$$

4.2. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца

Предыдущее рассмотрение и введение химического потенциала носили, в некотором роде, исторический характер. Можно подойти к этой величине со стороны законов термодинамики [2, 3].

Первый закон термодинамики записывается в виде

$$\Delta U = Q - A,$$

т.е. изменение внутренней энергии системы в ходе какого-либо процесса равно разности между сообщенной теплотой и совершенной работой. Если понимать работу как величину, включающую изменение объема при постоянном давлении и работу по выполнению химического процесса, то первый закон термодинамики записывается в виде

$$\Delta U = Q - p\Delta V - A_{\text{ch}}. \quad (4.3)$$

Второй закон термодинамики определяет, что для обратимого процесса $Q = T\Delta S$, тогда

$$-A_{\text{ch}} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \quad (4.4)$$

Таким образом, величина A_{ch} характеризует часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу при постоянном давлении и температуре. Она называется свободной энергией Гиббса — G (изобарно-изотермический потенциал). Заметим, что величина $T\Delta S$ соответствует связанной энергии, которую нельзя перевести в работу. В общем случае свободная энергия Гиббса записывается в виде

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad (4.5)$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T, \quad (4.6)$$

где $H = U + pV$ — энтальпия системы, которая при неизменном объеме совпадает с внутренней энергией системы. Для процессов в тепловом равновесии с окружающей средой (при постоянной температуре)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.7)$$

Критерием для самопроизвольно протекающего процесса служит отрицательное значение энергии Гиббса, т.е. уменьшение G .

Для процессов при постоянном объеме используется энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)

$$F = U - TS. \quad (4.8)$$

Если процессы идут в конденсированной фазе или постоянном объеме, то изменения энергии Гиббса и Гельмгольца совпадают.

Увеличение энтропии в ряде процессов, например при эндотермическом растворении веществ, ведет к уменьшению G и соответствует самопроизвольности подобных процессов.

Характер изменения свободной энергии Гиббса зависит от полноты или степени превращения вещества и определяет обратимость или необратимость процесса. Если производная потенциала Гиббса по степени превращения вещества после ее уменьшения обращается в нуль — $\Delta G = 0$, а затем начинает расти, то любые колебания состава приводят к увеличению энергии, что должно возвращать систему в исходное состояние. Это случай для обратимых превращений. Если же процессы необратимы, т.е. при $Q > T\Delta S$ получается, что $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V < 0$ и энергия в данном процессе все время убывает и не имеет минимума. В этом смысле уместно еще раз напомнить об определении G и F как свободных энергий Гиббса и Гельмгольца для совершения работы в необратимом процессе.

Минимизация свободной энергии Гиббса или Гельмгольца распространенный метод исследования химических процессов, которым мы далее будем активно пользоваться. Именно такой подход позволяет исследовать и понять многие интересные явления, такие как фазовые переходы и образование зародышей и процессы нуклеации.

Применяемые для описания свободной энергии Гиббса и Гельмгольца параметры делятся на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные параметры определяются количеством вещества в системе, например объемом или массой, и могут быть непосредственно измерены. Интенсивные параметры, например температура, давление, могут быть определены лишь опосредованно — через некоторую экстенсивную величину. Таким образом, любой вид работы можно представить как произведение двух параметров — интенсивного и экстенсивного, например давления и объема или силы на пройденный путь. Как отмечалось ранее (4.3), (4.4), для химической системы с измененным компонентом реакции экстенсивным параметром будет количество вещества, а в качестве интенсивного

параметра появляется химический потенциал, введенный Гиббсом. Для реакции при постоянной температуре и давлении

$$-A_{\text{ch}} = \Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \sum \mu_i \Delta n_i. \quad (4.9)$$

При постоянной температуре и объеме

$$-A_{\text{ch}} = \Delta F = \Delta U - T\Delta S = \sum \mu_i \Delta n_i. \quad (4.10)$$

Производная (4.9) по количеству i -компонента представляет собой химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p,T}. \quad (4.11)$$

Таким образом, химический потенциал компонента системы характеризует изменение свободной энергии системы при добавлении этого компонента при постоянных давлении, температуре и количестве других веществ. Аналогично

$$\mu_i = \left(\frac{dF}{dn_i} \right)_{V,T}. \quad (4.12)$$

Химический потенциал может равняться также при определенных условиях изменению энтальпии или внутренней энергии. Для индивидуального вещества химический потенциал определяется как мольное изменение свободной энергии Гиббса при постоянном давлении и температуре.

В химических процессах обычно происходит изменение количеств нескольких веществ с соответствующими соотношениями. При этом суммарную работу или свободную энергию процесса можно представить в виде

$$\Delta G = \sum (\nu_i G_i), \quad (4.13)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты реакции. С учетом (4.11) можно получить

$$dG_i = \mu_i dn_i \quad (4.14)$$

или

$$dG = \sum (\mu_i dn_i) = dn_k \sum (\mu_j d\nu_j), \quad (4.15)$$

где $d\nu_j$ — соотношение стехиометрических коэффициентов веществ j и k . Производная энергии Гиббса по давлению дает

$$\frac{dG}{dp} = V \quad (4.16)$$

и для идеального газа, используя формулу Клайперона — Менделеева

$$pV = nRT, \quad (4.17)$$

получаем

$$G(p_2) = G(p_1) + \int V dp = G(p_1) + \int \frac{nRT}{p} dp = G(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.18)$$

Для моля идеального газа

$$\mu(p_2) = \mu(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.19)$$

и для стандартной величины давления в одну атмосферу

$$\mu(p) = \mu(1) + RT \ln \frac{p}{1} = \mu(p_2) = \mu^0 + RT \ln p, \quad (4.20)$$

где давление p — давление в атмосферах (безразмерная величина).

Важно получить также значение химического потенциала через молярную концентрацию. В этом случае из уравнения Клапейрона—Менделеева

$$p = \left(\frac{m}{M} \right) \frac{RT}{V} = cRT. \quad (4.21)$$

Подстановка (4.21) в соотношение (4.19) дает

$$\mu(c_2) = \mu(c_1) + RT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right). \quad (4.22)$$

Для стандартной величины μ с единичной концентрацией

$$\mu(c) = \mu^0 + RT \ln (c). \quad (4.23)$$

Последнее выражение — некий итог всех предыдущих рассуждений и будет часто использоваться далее.

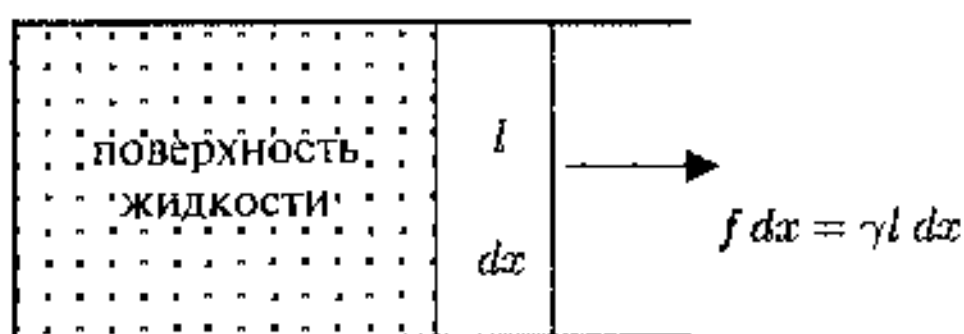
4.3. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела

Атомы на поверхности раздела твердого тела или жидкости обладают окружением, отличным от окружения в объеме. Читатель, наверно, уже обратил внимание, что в главе 3 приводилось это утверждение, однако здесь речь пойдет о характеристике и свойствах поверхности и межфазных границ на языке термодинамических параметров. Появление поверхности или поверхностей раздела ведет к увеличению энергии системы. Ранее был введен важнейший параметр — химический потенциал, который характеризует химические превращения вещества, в том числе на поверхности. В этом пункте вводится другой параметр, специфичный для поверхности, — поверхностное натяжение. Здесь опять целесообразно начать рассмотрение с аналогии силы в механике.

Можно рассмотреть схему на рис. 4.1, на которой изображена петля из материала, включающего жидкость.

Для увеличения поверхности вдоль координаты x на расстояние dx необходимо приложить силу f , предполагая, что жидкость ведет себя как упругая пленка. Совершенная работа $f dx$ равна приращению поверхностной энергии $\gamma dA = \gamma l dx$, где l — размер поверхности раздела, перпендикулярный направлению действия силы. Тогда величина $f/l = \gamma$

Рис. 4.1. Схема увеличения площади поверхности жидкости в петле под влиянием силы f . Направление действия силы указано стрелкой



представляет собой силу, приходящуюся на единицу длины и называется поверхностным натяжением.

Таким образом, поверхностное натяжение определяется как обратимая работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на единичную площадь

$$dw_r = \gamma dA. \quad (4.24)$$

Для термодинамической трактовки рассматривается двухкомпонентная система, в которой согласно предыдущему рассмотрению в п. 4.2, в соответствии с первым и вторым началом термодинамики, изменение внутренней энергии и свободной энергии Гиббса записывается в виде

$$dE = T dS - p dV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i, \quad (4.25)$$

$$dG = -S dT + V dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i. \quad (4.26)$$

Тогда поверхностное натяжение определяется как

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i}, \quad (4.27)$$

где индексы относятся к параметрам, которые должны оставаться постоянными при увеличении поверхности на единичную величину.

Это уравнение может применяться и для системы, включающей твердую фазу.

Поверхностное натяжение γ для твердых тел определяется как обратимая работа по созданию новой поверхности путем добавления других атомов на поверхности. Это работа необходима, чтобы деформировать поверхность твердого тела и представляет собой меру искажений поверхности, которая может быть как за счет сжатия, так и растяжения твердого тела. Для жидкости поверхностное растяжение и сжатие равны, а для твердого тела — могут отличаться.

Читателю, вероятно, известно, что наиболее наглядно действие поверхностного натяжения проявляется в образовании сферических капель воды, мыльных пузырей и т. д., что связано с минимизацией площади поверхности и поверхностной энергии.

Образование поверхности сопровождается увеличением свободной энергии. Для постоянных p , T и n_i

$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA = \gamma(A_2 - A_1). \quad (4.28)$$

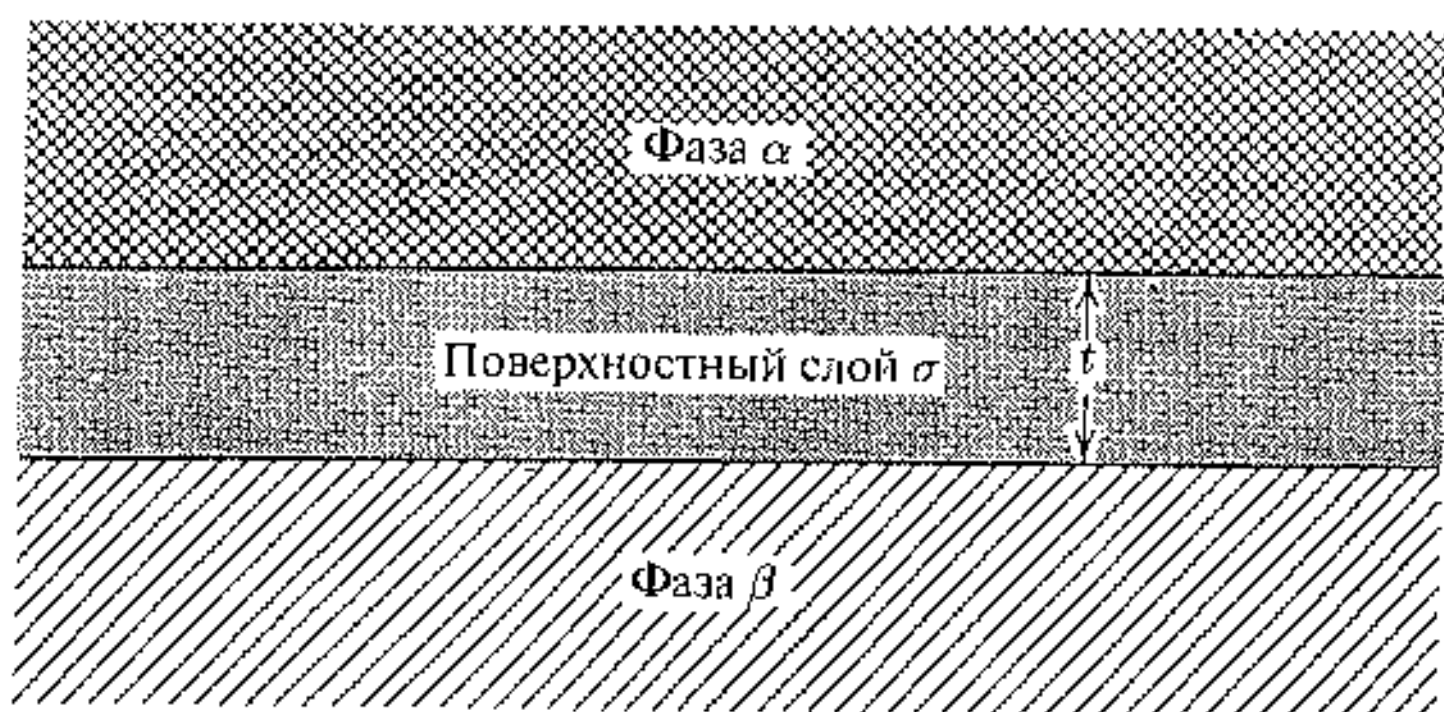


Рис. 4.2. Поверхностный слой толщиной l между двумя фазами

Для кристаллов $\gamma = f(\theta)$ зависит от кристаллических направлений.

Аналогичное рассмотрение применимо для поверхностей, включающих интерфейсный слой, изображенный, например, на рис. 4.2, где вместо общей системы рассматриваются параметры поверхности интерфейсного слоя (избыточные параметры) [4].

$$dE = T dS + \gamma dA - p dV + \sum \mu_i n_i, \quad (4.29)$$

где dV — объем интерфейсного слоя ($l \times dA$), dS — избыточная энтропия интерфейса, избыточное количество n_i -компонента атомов на границе. После интегрирования

$$E = TS + \gamma A - pV + \sum \mu_i n_i \quad (4.30)$$

и

$$\gamma = \frac{1}{A} \cdot \left(E - TS + pV - \sum \mu_i n_i \right). \quad (4.31)$$

Таким образом, поверхностное натяжение плоской поверхности представляет собой избыточную энергию Гиббса на единицу поверхности. После дифференцирования (4.30) и сравнения с (4.29) получается

$$A d\gamma = -S dT + V dp - \sum n_i d\mu_i. \quad (4.32)$$

И на единичную площадь

$$d\gamma = -s dT + v dp - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (4.33)$$

где Γ_i — избыточное количество молей i -го компонента на единицу поверхности межфазного слоя, а s и v — избыточная энтропия и объем на единицу поверхности. При постоянных температуре и давлении

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (4.34)$$

Для двух компонент

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (4.35)$$

однако $d\mu_1$ и $d\mu_2$ не являются независимыми величинами, а связаны между собой уравнением Гиббса—Дюгема

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad (4.36)$$

где x_1 и x_2 — мольные фракции двух компонент. Следовательно

$$-d\gamma = \left[\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \Gamma_1 \right] d\mu_2. \quad (4.37)$$

Теперь можно воспользоваться (4.21), (4.23) и записать следующее важное уравнение, которое может иметь отношение также и к адсорбции,

$$-d\gamma = \Gamma_{2(1)} d\mu_2 \approx \Gamma_{2(1)} RT d \ln c_2, \quad (4.38)$$

где

$$\Gamma_{2(1)} = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \Gamma_1 \right), \quad (4.39)$$

а c_2 — концентрация компоненты 2. Предполагается также, что коэффициент активности a_2 не меняется при низкой концентрации. При этом возникает избыточная компонента 2 на межфазной границе и

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \approx -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2}, \quad (4.40)$$

Таким образом, распределение нескольких сортов атомов на границе определяется суммарным понижением свободной энергии и характеризуется сильным влиянием малых количеств веществ с низким поверхностным натяжением. Эти вещества имеют тенденцию концентрироваться в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение. Для компонент с высоким поверхностным натяжением добавление в поверхностный слой с более низкой поверхностной энергией ведет к уменьшению их концентрации на поверхности и оказывает весьма слабое влияние на поверхностное натяжение. Следовательно поверхностная энергия не меняется линейно при перераспределении содержания того или иного компонента. Этот факт демонстрируется на рис. 4.3.

При низкой концентрации Γ_2 может быть измерена в координатах $\gamma - \ln c_2$ по наклону зависимости. Наклон может оставаться постоянным в некотором интервале с высокой поверхностной активностью, соответствующем, например, образованию монослоя на поверхности. Для веществ с высокой поверхностной энергией, таких как металлы, влияние поверхностных примесных атомов очень велико. Например, кислород и сера могут понизить поверхностное натяжение жидкого железа от 1,84 н/м до 1,2 н/м при добавлении всего 0,05%. То же самое справедливо и для поверхностей твердых металлов, карбидов и нитридов.

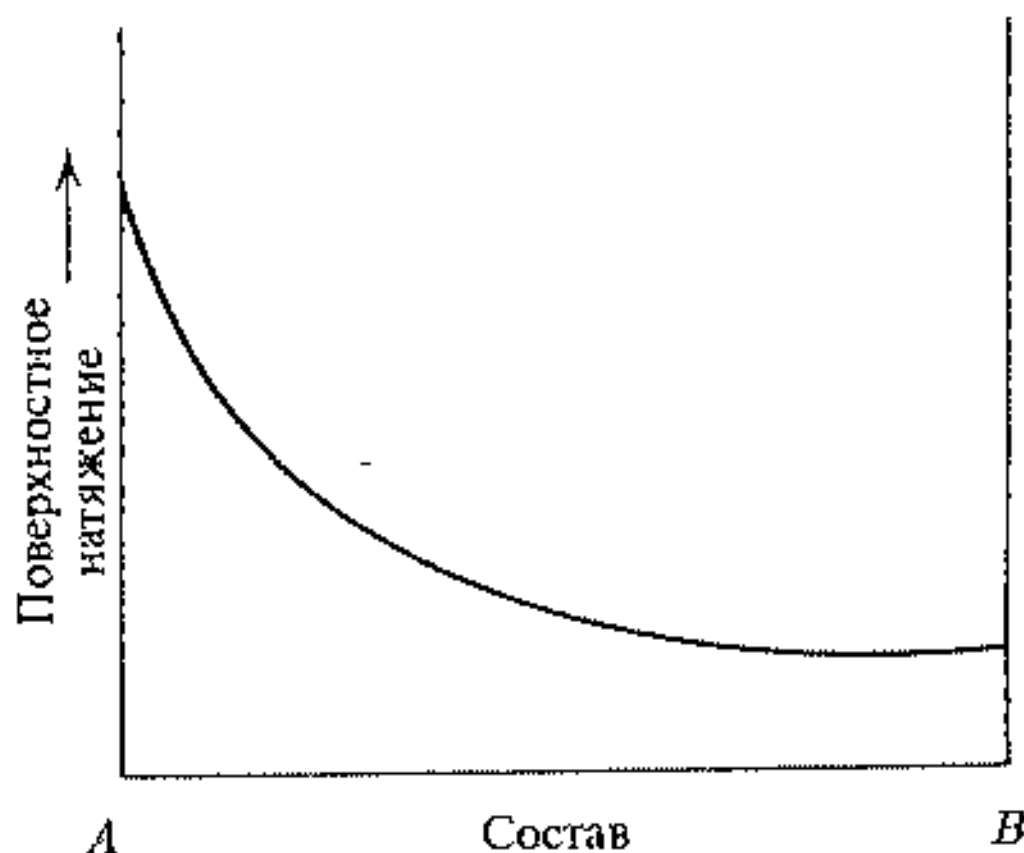


Рис. 4.3. Изменение поверхностного натяжения в двухкомпонентной системе

Значения рассмотренной поверхностной энергии изменяются в очень широких пределах от $0,072 \text{ Дж/м}^2$ для воды до нескольких единиц для алмаза и карбида кремния. В качестве примеров приведем данные [4]: медь (твердая) — 1,43, серебро (твердое) — 1,14, платина (жидкая) — 1,86, поваренная соль (кристалл (100)) — 0,30, оксид железа (жидкий) — 0,59, оксид алюминия (твердый) — 0,91, карбид титана (твердый) $1,19 \text{ Дж/м}^2$. В целом поверхностная энергия для твердых веществ может превышать аналогичные значения для жидкости на $15 \div 25 \%$.

Избыточная поверхностная энергия для материалов с развитой поверхностью достаточна для обеспечения многих процессов на поверхности, например спекания нанокластеров, как это будет показано далее.

4.4. Термодинамика криволинейной поверхности

Искривление поверхности приводит к новым эффектам. Простейшая схема на рис. 4.4 позволяет определить поверхностное давление жидкой капли.

Для капилляра, погруженного в жидкость с пузырьком газа на конце, основная причина ограничения расширения пузырька это увеличение поверхности и увеличение суммарной энергии. При равновесии работа по расширению уравнивается увеличением поверхностной энергии γdA и

$$\Delta p dV = \gamma dA. \quad (4.41)$$

При

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{и} \quad dA = 8\pi R dR, \quad (4.42)$$

$$\Delta p = \gamma \frac{dA}{dV} = \gamma \left(\frac{2}{r} \right) \quad (4.43)$$

получается знаменитая формула Лапласа.

Для отличной от сферы формы

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4.44)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны.

Другой эффект кривизны поверхности — это поднятие жидкости по капилляру за счет давления, обусловленного поверхностным натяжением. На рис. 4.5 представлена схема поднятия жидкости по капилляру.

Если избыточное давление

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{2}{r} \right) = \gamma \left(\frac{2 \cos \theta}{R} \right) = \rho g h, \quad (4.45)$$

то

$$\gamma = \frac{R \rho g h}{2 \cos \theta}, \quad (4.46)$$

где θ — контактный угол.

Таким образом, поверхностное натяжение можно определить по высоте подъема столба жидкости в капилляре и измерению угла смачивания.

Давление пара над искривленной поверхностью и растворимость увеличиваются по сравнению с плоской поверхностью. Увеличение давления

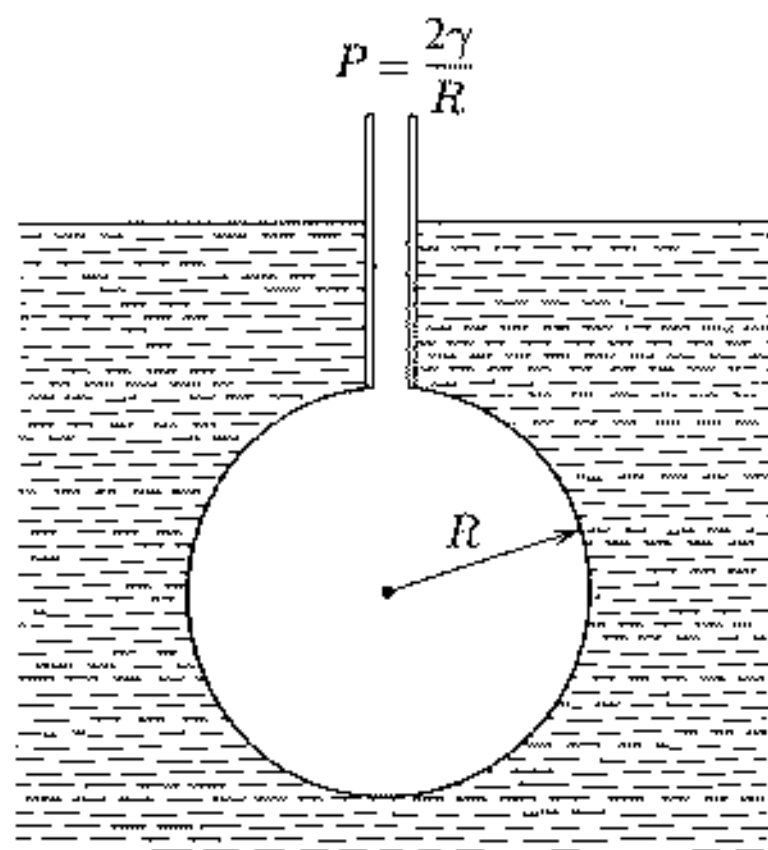
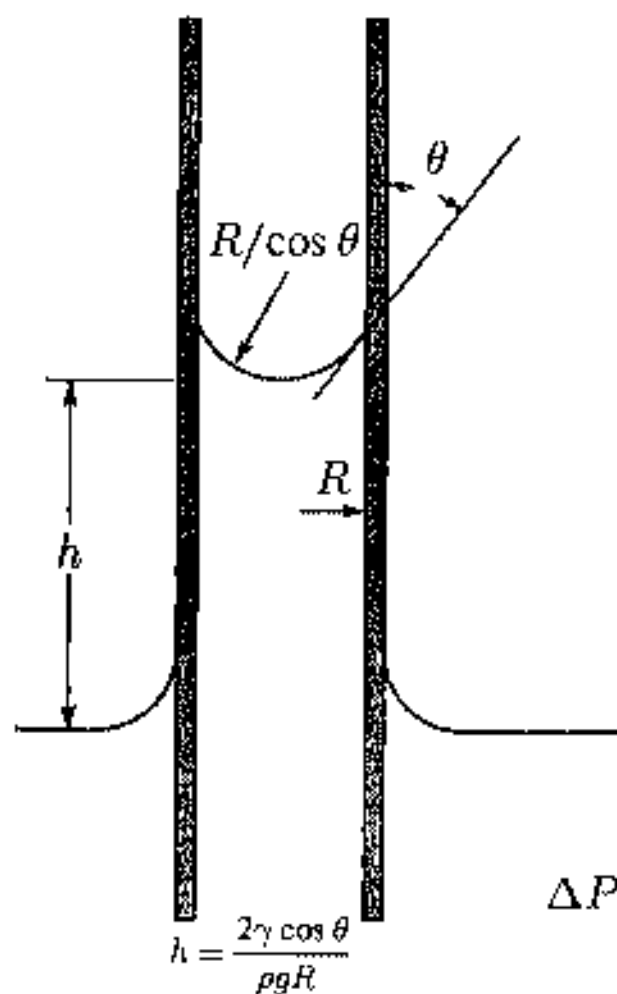


Рис. 4.4. Схема определения избыточного давления пузырька воздуха в жидкой капле



$$\Delta P = \gamma \left(\frac{2}{r} \right) = \gamma \left(\frac{2 \cos \theta}{R} \right) = \rho g h$$

$$\gamma = \frac{R \rho g h}{2 \cos \theta}$$

Рис. 4.5. Поднятие жидкости по капилляру с радиусом R и углом смачивания θ

пара благодаря приложенному давлению Δp соответствует

$$V \Delta p = RT \ln \frac{p}{p_0} = V \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4.47)$$

где V — молярный объем, p — давление пара над искривленной поверхностью, p_0 — давление пара над плоской поверхностью.

Тогда

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V \gamma}{RT} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M \gamma}{\rho RT} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4.48)$$

где R — газовая постоянная, T — температура, M — молекулярный вес, ρ — плотность.

Аналогичное выражение можно получить, рассматривая перенос одной молекулы материала из плоской поверхности через фазу пара на сферическую поверхность. Прделанная работа должна быть равна поверхностной энергии и изменению площади поверхности. Это дает

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \gamma dA = \gamma 8\pi r dr. \quad (4.49)$$

Поскольку изменение объема соответствует $dv = 4\pi r^2 dr$, изменение радиуса при переносе одного моля $dr = V/(4\pi r^2)$ и

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V \gamma}{RT} \cdot \left(\frac{2}{r} \right). \quad (4.50)$$

Увеличение давления паров над искривленной поверхностью может быть существенным для нанокластеров. Так, для твердых нанокластеров окиси алюминия с размерами 100 нм при 1850°С давление превышает 2%, а для 10 нм — уже 20% [4].

Этот эффект очень важен для прохождения реакции в твердом теле с участием наночастиц, в частности при спекании.

Большой фундаментальный и прикладной интерес представляют также эффекты смачивания поверхности. Для равновесной конфигурации жидкой фазы на поверхности твердого тела естественно ожидать поверхностной формы для жидкости, отвечающей минимуму энергии. Если энергия поверхности раздела «твердое тело — жидкость» (γ_{sl}) велика, жидкость на твердой поверхности будет формировать сферу с минимальной поверхностью (рис. 4.6 а). Если же велика энергия межфазной границы «твердое тело — пар» (γ_{sv}), то жидкость будет растекаться по твердой поверхности (рис. 4.6 в). Промежуточный случай изображен на рис. 4.6 б.

Угол между твердой поверхностью и касательной к поверхности жидкости в точке пересечения — контактный угол — может изменяться от 0 до 180°. Этот угол определяет условия минимума энергии согласно

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (4.51)$$

где γ_{sv} , γ_{sl} и γ_{lv} — энергии межфазных границ. Можно определить угол $\theta = 90^\circ$ как граничный угол между несмачиваемостью ($\theta > 90^\circ$, жидкость

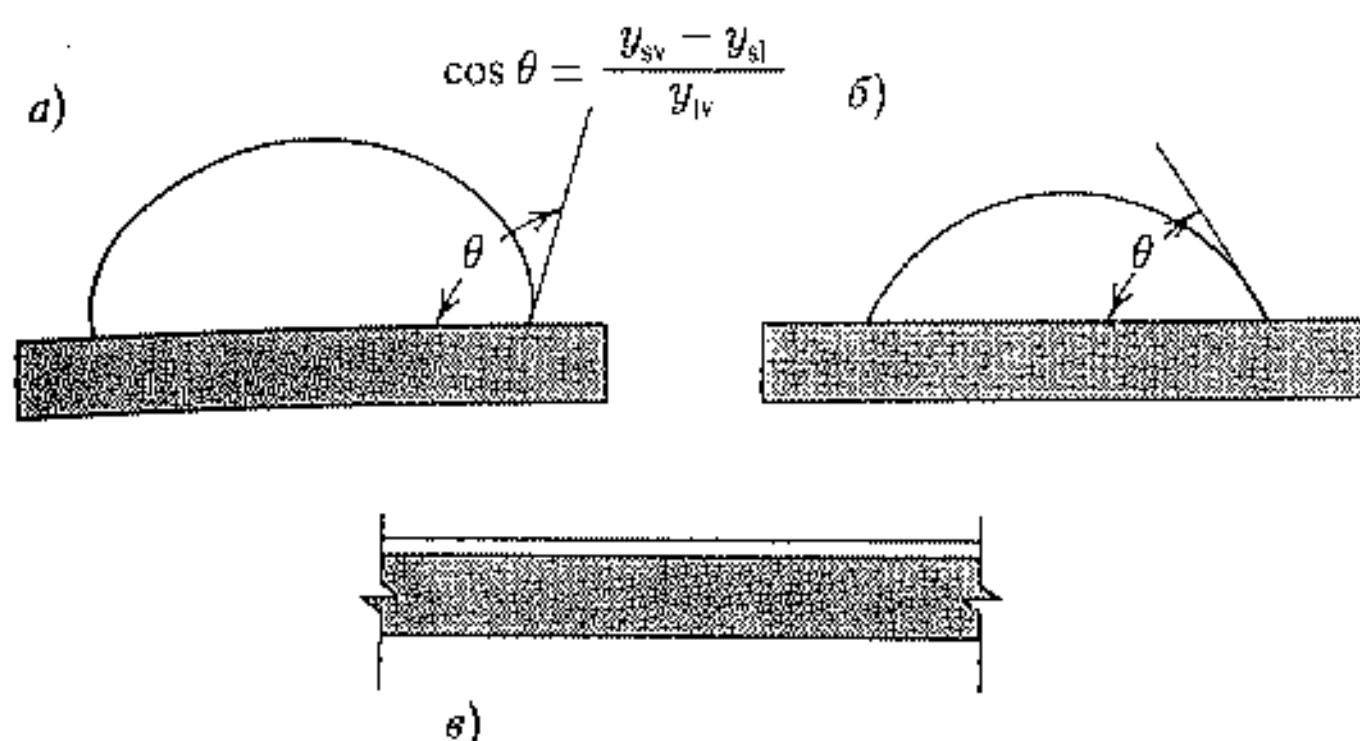


Рис. 4.6. а) несмачиваемая поверхность $\theta > 90^\circ$; б) смачиваемая поверхность $\theta < 90^\circ$; в) растекание жидкости по поверхности твердого тела $\theta = 0^\circ$

опускается в капилляре, рис. 4.3 а) и смачиваемостью ($\theta < 90^\circ$, жидкость поднимается в капилляре, рис. 4.3 б). Растекание соответствует условию, когда жидкость полностью покрывает поверхность ($\theta = 0^\circ$, рис. 4.3 в). Для определения тенденции к смачиванию поверхности вводится коэффициент растекания

$$S_{\text{Is}} = \gamma_{\text{sv}} - (\gamma_{\text{lv}} + \gamma_{\text{sl}}). \quad (4.52)$$

Тогда для растекания жидкости на твердой поверхности величина S_{Is} должна быть положительна. В частности, должно быть $\gamma_{\text{lv}} < \gamma_{\text{sv}}$. Это условие имеет практический интерес для создания разного рода покрытий на поверхности.

Необходимо отметить также зависимость угла смачивания от состояния одной и той же поверхности, в частности от грани монокристалла. Так, для кристаллографических граней поверхности $\text{MgO} - (100), (110), (111)$ наблюдаются следующие углы смачивания для Fe ($T = 1600^\circ \text{C}$): $\theta = 59, 110, 90^\circ$ соответственно, а для Co ($T = 1600^\circ \text{C}$): $\theta = 114, 153, 144^\circ$ соответственно [4].

Смачивание твердых поверхностей, естественно, намного более сложный процесс, чем это следует из уравнений (4.51), (4.52), поскольку композиция фаз меняется в процессе синтеза и можно говорить о начальных и конечных коэффициентах смачивания. Однако именно промежуточные коэффициенты важны для определения условий возникновения покрытий поверхности. Так, энергии всех межфазных границ могут меняться при изменении общей композиции и могут иметь место как задержка, так и увеличение скорости растекания. Кроме того, уравнение (4.51) привязывает величины поверхностных энергий межфазных границ к изменению времени измерения. Часто наблюдается значительное различие в углах, при которых жидкость увеличивает площадь смачивания и при которых происходит ее отток от первоначально смоченной поверхности. Эти различия могут возникать в результате загрязнений поверхности

или необратимых изменений при смачивании. Обычно угол смачивания для удаления жидкости меньше, чем для ее продвижения и поверхность имеет тенденцию оставаться смоченной. Для оксидных глазурных покрытий поверхности оксидов наблюдается смачивание, хотя оно может быть и неравномерным, особенно при увеличении контактного угла. Это ведет во многих случаях к трудности определения смачивания. Даже в случае, когда глазурь смачивает поверхность оксида, упругое сопротивление ее распространению по поверхности может предотвратить смачивание, если температуры обработки невелики.

Жидкости оксидов обладают более низкими поверхностными энергиями, и следовательно оксидные слои смачивают поверхность металлов, при этом контактные углы меняются от 0 до 50° . Это означает, например, что фарфоровые покрытия текут по поверхности железа или меди. Наоборот, жидкие металлы обладают более высокими поверхностными энергиями, чем большинство оксидов, и не смачивают поверхность оксидов без применения специальных приемов. Используются два основных приема, например, для металлических припоев и оксидов. Один с применением активных металлов Zn и Ti , которые эффективно понижают энергию межфазных границ и увеличивают смачивание. Другой — использование $Mb-Mn$ композиции, которая ведет к химической реакции, далее на межфазной границе формируется жидкий оксид, который смачивает как слой металла, так и лежащий под ним оксид. Такой способ дает металлизированные покрытия и приводит к возможности работы с металлическими припоями.

Эффекты смачивания поверхности могут играть роль и при формировании межфазных границ. Аналогично тому, как в твердо-жидкой системе поверхностные энергии компонент приводят к равновесной конфигурации, межфазная граница на границе двух твердых фаз также формируется за определенное время за счет атомной подвижности или пара той фазы, минерал которой переносится. Равновесие между поверхностями двух фаз показано на рис. 4.7 а.

При равновесии

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\psi}{2} \quad (4.53)$$

Канавки этого сорта образуются с помощью нагревания поликристаллических образцов, что сопровождается термическим травлением. Соотношение между поверхностными энергиями границ может быть определено путем измерения угла термического травления. Подобно этому, для поверхности твердого тела и жидкости в отсутствие паровой фазы равновесие приводит к появлению биедрального угла (рис. 4.7 б)

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos \frac{\phi}{2}, \quad (4.54)$$

где ϕ — биедральный угол.

Эти соотношения важны в процессах, происходящих во время спекания и компактирования частиц. Если присутствует жидкая фаза, то

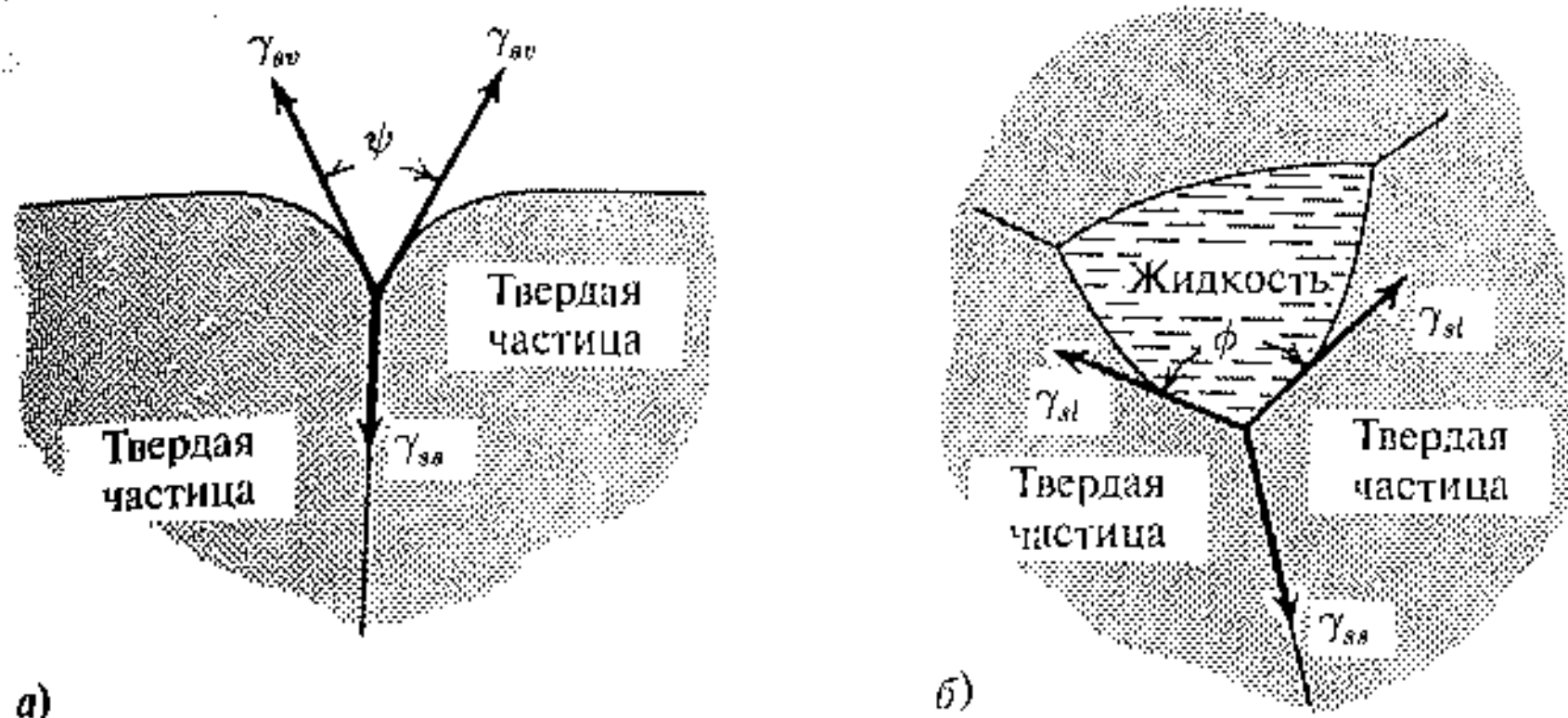


Рис. 4.7. Изображение равновесной двухфазной границы: а) угол термического травления; б) бидраальный угол твердое тело — твердое тело — жидкость

для ускорения процессов компактирования необходимо, чтобы ϕ было равно нулю, так что две твердые частицы должны быть разделены жидкой пленкой. Это происходит, например, при добавлении малых количеств слоистых материалов, таких как тальк, каолин. Эти соотношения также важны при определении свойств конечных композиций, на которые влияет распределение фаз.

4.5. Структура поверхности и межфазных границ

Как уже обсуждалось ранее, поверхность фазы или межфазных границ имеет повышенную энергию по сравнению с внутренней частью твердого тела. Для образования системы с минимальной избыточной свободной энергией поверхность перестраивается. Растворенные вещества, которые понижают поверхностную энергию, имеют тенденцию концентрироваться на поверхности, точно так же ориентируются и диполи, чтобы соответствовать минимальной энергии.

Структура поверхности зависит от условий формирования и последующей обработки. Например, известно, что свежесколотые поверхности оксидов имеют большую энергию и большую химическую реакционную способность по сравнению с теми же поверхностями после выдерживания на воздухе или нагреве при высоких температурах. Свежесколотая поверхность слюды в условиях вакуума обладает энергией, значительно превышающей энергию той же поверхности, но сколотой на воздухе. Подобно этому, брусок железа, сломанный под поверхностью ртути, серебрится, в то время как тот же брусок, сломанный на воздухе, а затем сразу же погруженный внутрь ртутной ванны, не серебрится. Свежесколотая поверхность окиси кремния также сильный окислительный агент, но эти свойства пропадают со временем. Эти эффекты показывают тенденцию поверхности

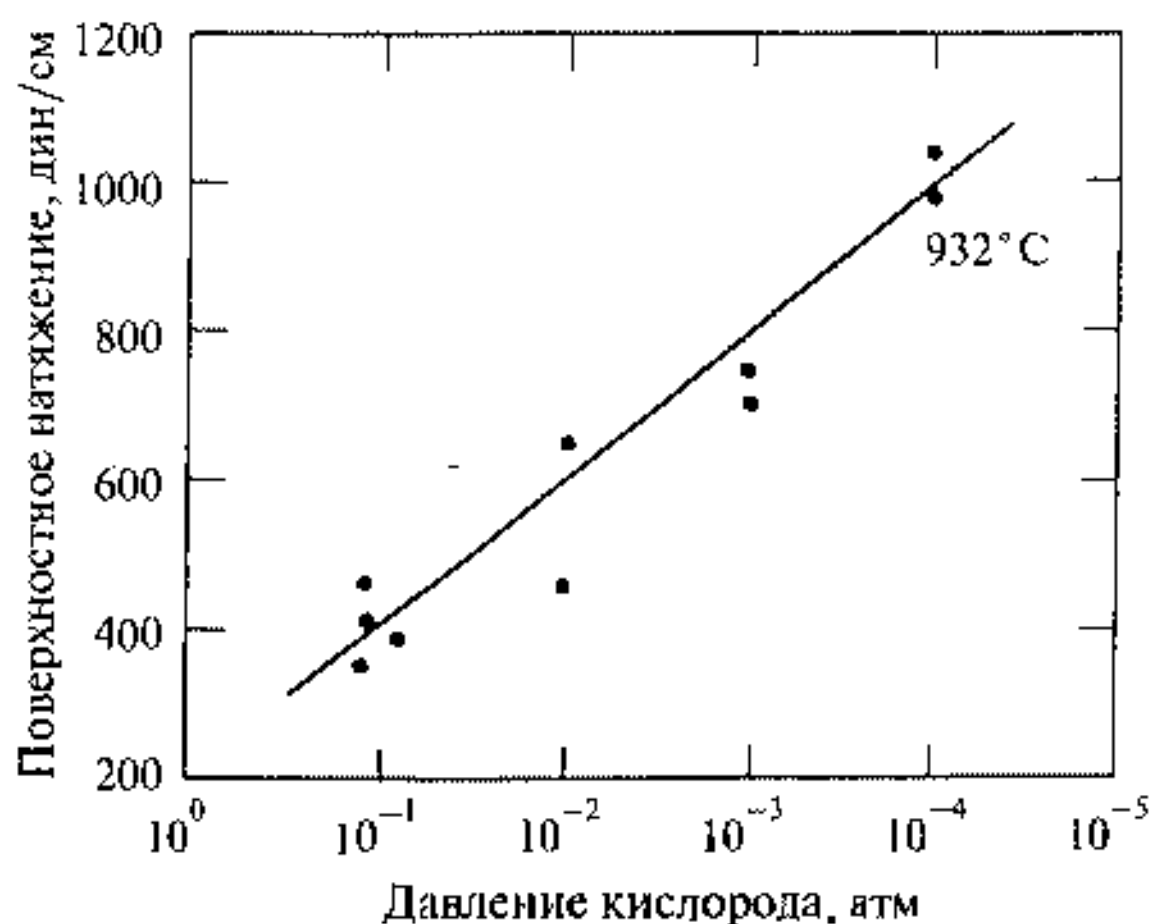


Рис. 4.8. Влияние адсорбции кислорода на поверхностное натяжение твердого серебра

перестраивать свою структуру, чтобы понизить энергию либо за счет миграции атомов, либо за счет адсорбции добавочных компонент. Ионы могут организовывать поверхность с низкой энергией, если они поляризуют свои электронные оболочки, причем число катионов равно числу анионов.

Когда оксиды, например окись кремния, раскалываются при низких температурах, скол не следует по определенным кристаллографическим ориентациям, а просто рвется большое число Si—O связей, образуя ионы Si^{4+} и O^{2-} . Образуется высокоэнергетическая и реакционно способная поверхность, которая адсорбирует кислород из воздуха с понижением энергии поверхности. Подобная адсорбция кислорода также происходит на поверхности металлов и карбидов металлов. После легкого и быстрого формирования оксидного слоя удвление кислорода — дело гораздо более трудное. Даже системы, не обладающие сильным сродством к электрону, сорбируют кислород на поверхности (см. рис. 4.8).

В атмосфере, содержащей кислород, поверхностная энергия понижается с увеличением адсорбции кислорода. Подобный, но более заметный эффект отмечен для более высокоэнергетической поверхности жидкого железа (см. рис. 4.9).

Добавление кислорода или серы формирует монослой, который приводит к понижению энергии. Для меньших ионов, таких как углерод или азот, этот эффект весьма мал или вообще отсутствует.

Поверхностная энергия оксида кремния составляет $0,3 \text{ Дж/м}^2$, и его поверхность уже покрыта ионами кислорода, и добавление различных примесей не столь эффективно, как для металлов. Более существенный эффект наблюдается при добавлении жидких оксидов, имеющих большую поверхностную энергию, например оксида железа или оксида кальция.

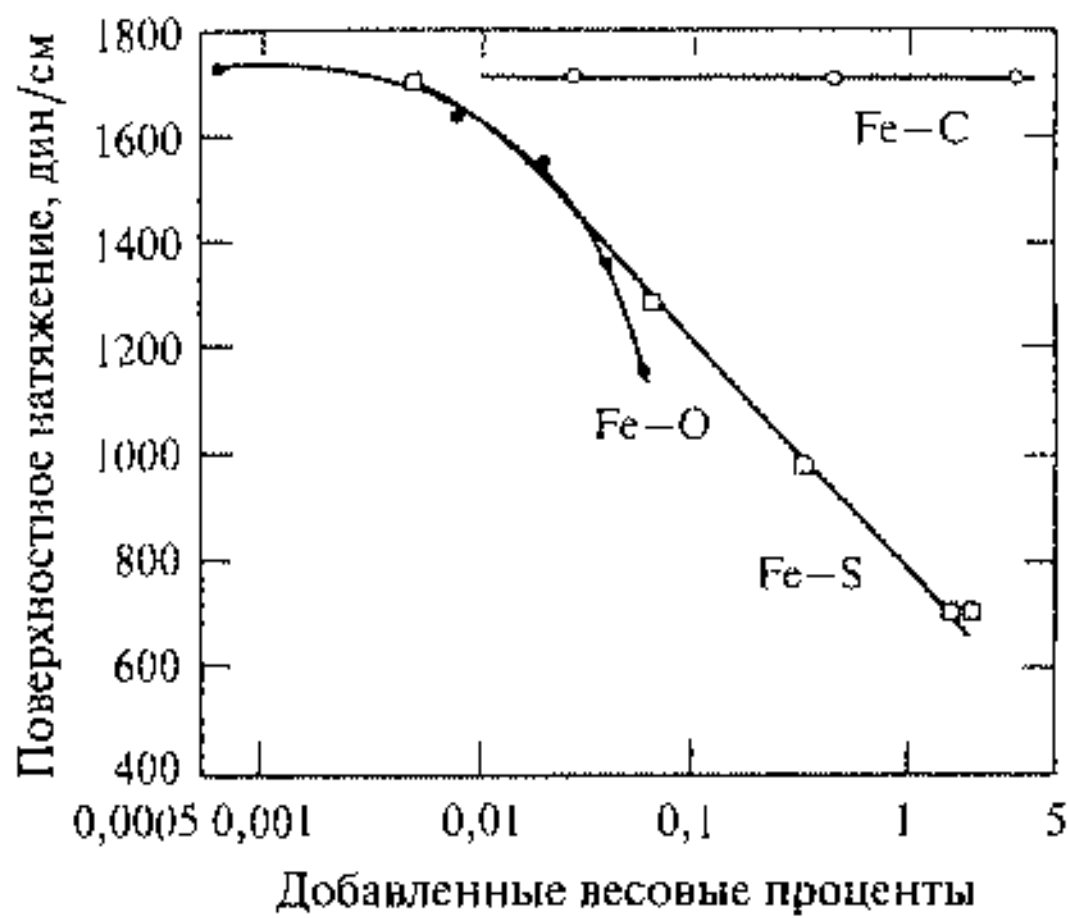


Рис. 4.9. Влияние различных добавок на поверхностное натяжение жидкого железа [4]

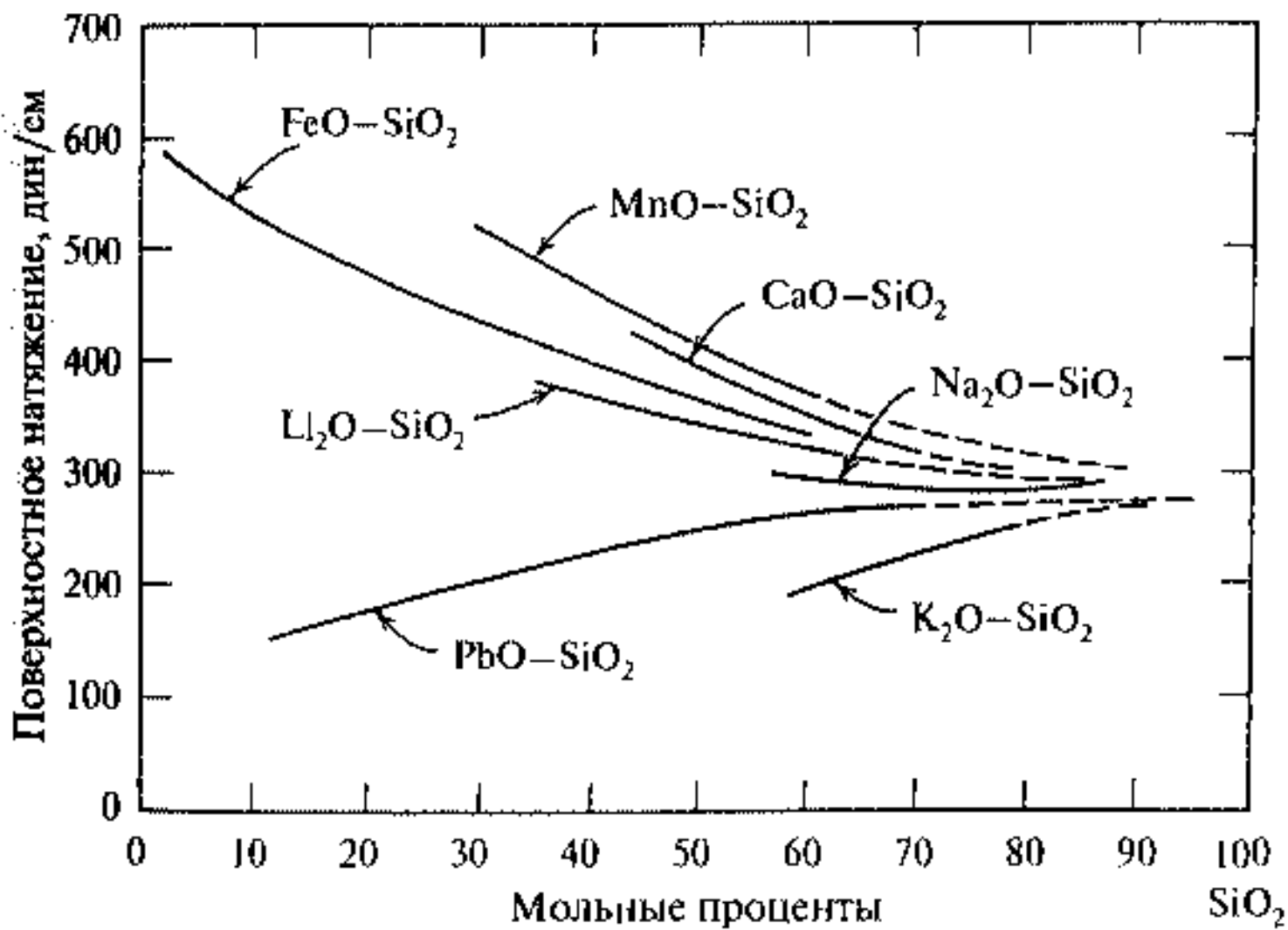


Рис. 4.10. Поверхностное натяжение в ряде силикатных систем

Изменения поверхностной энергии для двухкомпонентных систем приведены на рис. 4.10.

Подобно свободным поверхностям и границам между двумя зернами одного и того же материала, межфазные границы твердое тело — твердое тело, жидкость — жидкость, твердое тело — жидкость и жидкость — пар характеризуются энергией межфазных границ, необходимой

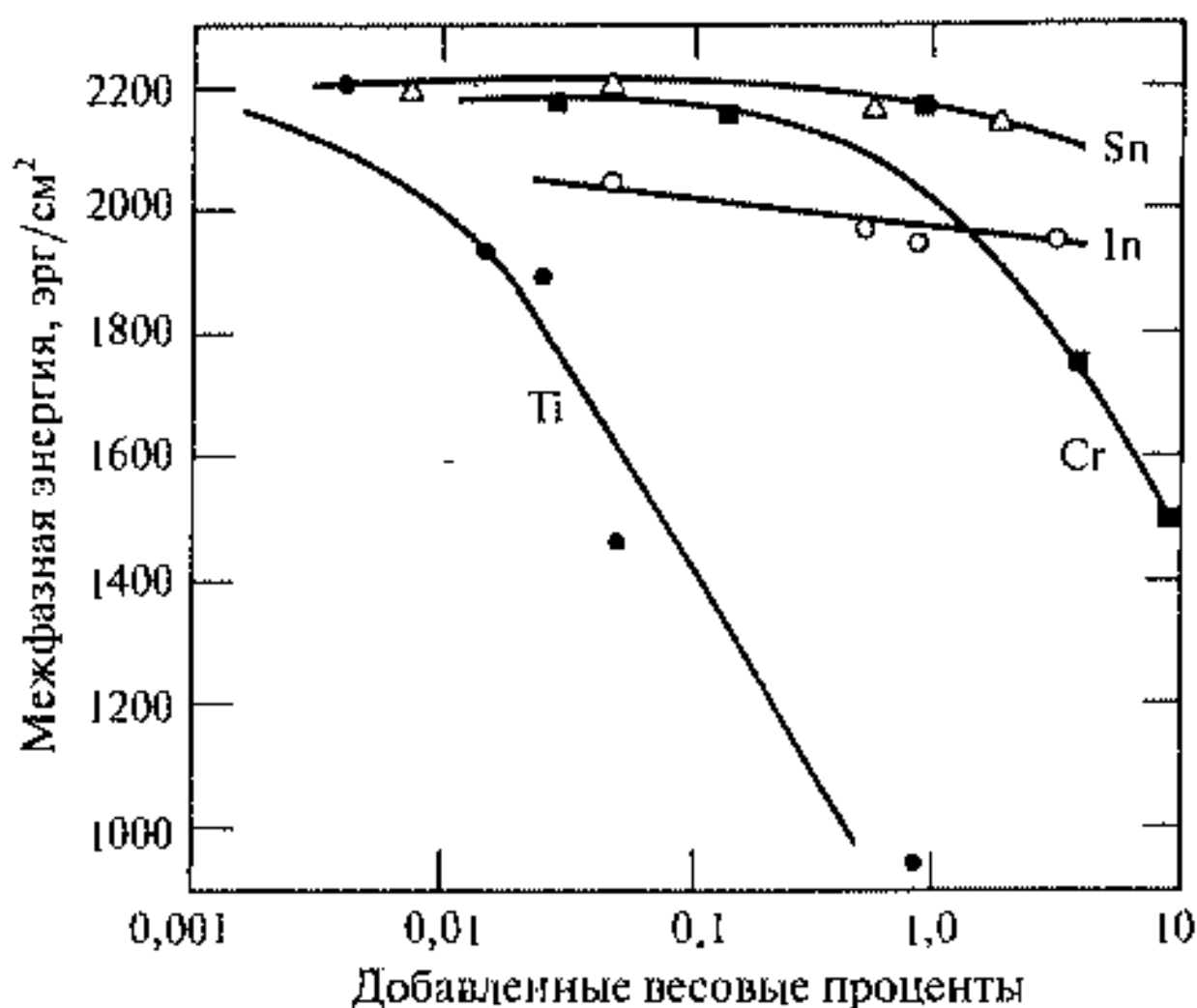


Рис. 4.11. Влияние добавок Ti, Cr, In, Sn на энергию межфазной границы Ni—Al₂O₃ при 1475°С

для формирования новой единицы поверхности в интерфейсной системе. Эта энергия интерфейса всегда меньше, чем сумма отдельных энергий двух фаз за счет существования энергии притяжения между фазами. Фактически силы притяжения ведут к трудности в определении энергии, поскольку существует химическое взаимодействие и взаимное растворение межфазных границ. Адсорбция происходит на межфазных границах подобно адсорбции на поверхности. Смачивающие компоненты для металлов на поверхности оксидов используются для понижения межфазной энергии. На рис. 4.11 приведено изменение энергии межфазных границ жидкого никеля на поверхности оксида алюминия при добавлении титана.

Титан сильно взаимодействует с кислородом поверхности и концентрируется на оксидной поверхности. Действие других компонент — хрома, индия и олова гораздо слабее.

Итак, термодинамический подход позволяет рассматривать многие поверхностные явления, такие как химические реакции на поверхности, поверхностная перестройка атомов, формирование поверхности, адсорбция на языке свободной энергии, химического потенциала и поверхностного натяжения. Следующие пункты этой главы включают применение этих понятий к проблеме нуклеации и образования нанокластеров.

4.6. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества

Нуклеация и рост нанокластеров из отдельных атомов представляет собой известную и активно развиваемую область применения химической

термодинамики. Здесь сходятся параметры плоской и искривленной поверхности, а также изменения концентрации и химического потенциала.

Нуклеация может проходить в порах и на поверхности адсорбентов и пористых систем, например оксидов кремния и алюминия, цеолитов, в порах полимеров, ионообменных смол и полисорбов, в пористых углях. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе.

Образование нанокластеров или зародышей из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в бесконечном объеме широко исследовалось и обсуждалось, в том числе в термодинамическом аспекте [2, 5–7] (в книге [5] также учитывалась конечность объема).

Эти эффекты так или иначе связаны с гетерогенными процессами, с взаимодействием жидкой и твердой фазы и играют большую роль не только при кристаллизации и замораживании системы, но и во многих других процессах — в электрохимии, адсорбции, гетерогенном катализе, ферментативных реакциях и т. д. Рассмотрим нуклеацию и рост нанокластеров в поре из раствора с переменной концентрацией атомов, из которых происходит нуклеация [8, 9].

Для пересыщенного раствора и переохлажденной жидкости свободная энергия Гиббса имеет выражение

$$\Delta G = 4\pi\alpha R^2 - \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \Delta\mu, \quad (4.55)$$

где α — плотность свободной поверхностной энергии образования кластера с радиусом R , ρ — плотность кластера, $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала, связанное с образованием объема радиусом R . Рассмотрение растворов с конечной концентрацией $c = n_0/N$, где n_0 — число атомов растворенного вещества, например железа, N — число атомов растворителя, дает

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln\left(\frac{n_0}{N}\right). \quad (4.56)$$

При переходе к замкнутой поре, в которой образуется кластер из n атомов, например железа, величина $\Delta\mu$ записывается в виде

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln\left[\frac{n_0 - n}{N}\right], \quad (4.57)$$

где $\Delta\mu^0 = \mu_l - \mu_s$ — разность химических потенциалов жидкого и твердого состояния вещества. Если плотность вещества, образующего кластер, обозначить через ρ , то $n = 4\pi R^3 \rho / 3$ и свободная энергия Гиббса для кластера в замкнутой поре имеет вид

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3}\rho R^3 \left[\frac{3\alpha}{\rho R} - \left(\Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right], \quad (4.58)$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln\left(\frac{n_0}{N}\right). \quad (4.59)$$

Вид $\Delta G(n)$ показан на рис. 4.12. Для бесконечного объема кривые 1, 2 имеют особенности в точке n_{\min} , что соответствует критическому размеру зародыша кластера. Для пересыщенного раствора или переохлажденного расплава величина n_{\min} определяется кривой (1). Уменьшение исходной концентрации n_0/N сдвигает $n_{\min 2}$ в сторону больших n (кривая 2), поскольку $n_0/N \leq 1$.

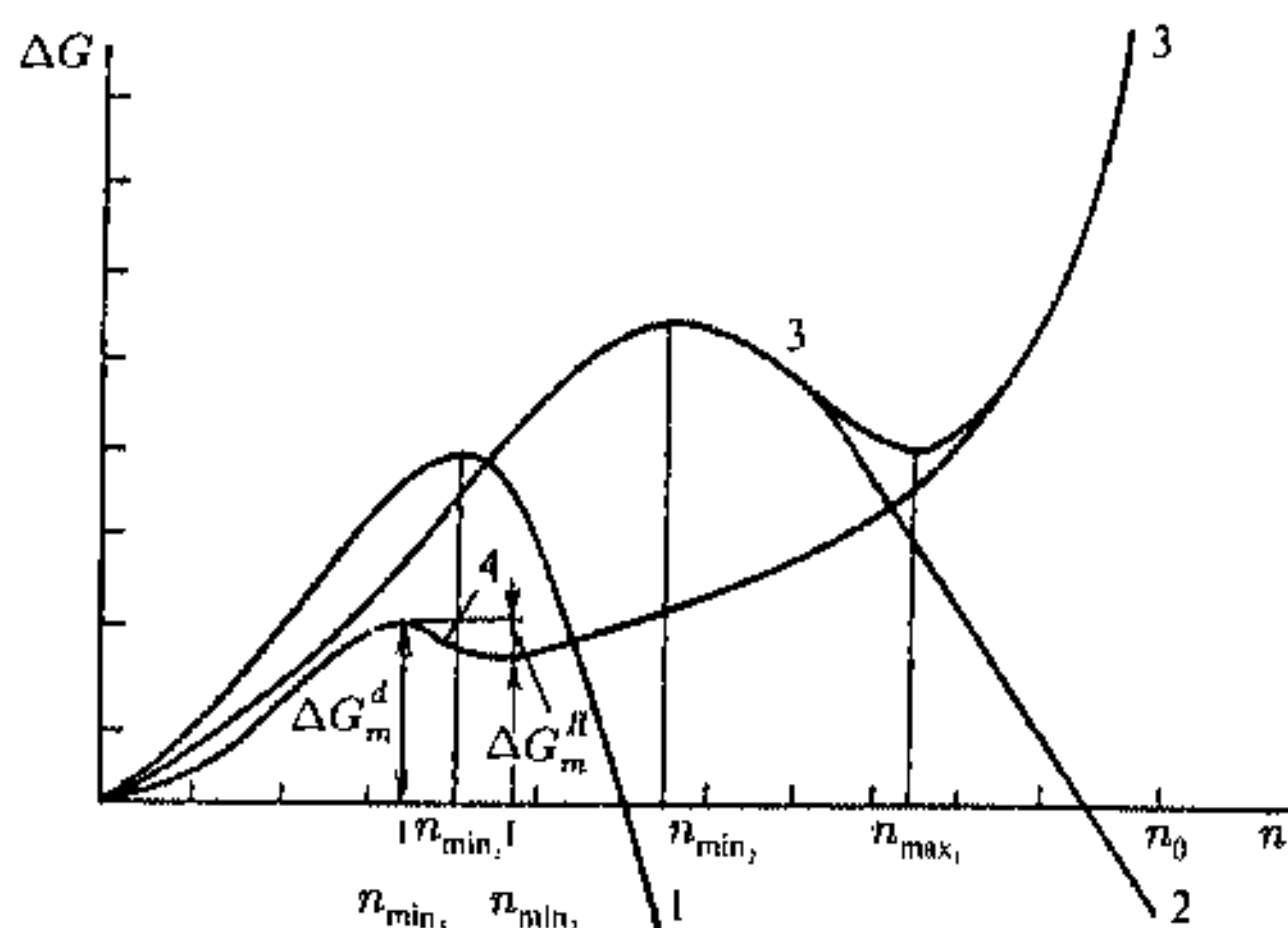


Рис. 4.12. Вид функции $\Delta G = f(n)$, характеризующей рост кластера с объемом n : 1 — $\Delta G = f(n)$ в пересыщенном растворе макрообъема; 2 — $\Delta G = f(n)$ в растворе с конечной концентрацией c ; 3 — $\Delta G = f(n)$ в поре; 4 — $\Delta G = f(n)$ в поре с учетом фактора гетерогенности $K(\alpha)$

Образование кластера в замкнутой поре иллюстрируется зависимостями 3, 4. Ограниченный запас материала, например атомов железа, в растворе внутри поры приводит к существованию предельного размера n_{\max} , начиная с которого энергетически невыгоден рост кластеров, и поэтому дальнейшее увеличение размера кластера в поре прекращается. Вторым важным обстоятельством алияния поры на образование и рост кластеров является ее гетерогенность. Гетерогенность меняет условия образования кластеров, снижая работу образования критического размера кластера [7] на фактор

$$K(\alpha) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2,$$

где θ — контактный угол между образующимся кластером и поверхностью поры и $\Delta G_{\text{гег}} = \Delta G K(\alpha)$ (рис. 4.12, 4). По аналогии со смачивающейся и несмачивающейся поверхностью для смачивающейся поверхности

($\theta < \pi$) величина $K < 1$, что приводит к уменьшению критического размера зародыша в гетерогенной системе. Оценка величин n_{\min} и n_{\max} производится с помощью минимизации свободной энергии (4.58)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G}{\partial R} &= 8\pi\alpha R - 4\pi\rho R^2 \Delta\mu^0 - 4\pi\rho R^2 \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] + \frac{4\pi}{3} \rho R^3 \cdot \frac{n}{n_0 - n} = \\ &= 4\pi\rho R^2 \left(\frac{2\alpha R}{\rho R} - \Delta\mu^0 - \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] + \frac{n}{n_0 - n} \right) = \\ &= 4\pi\rho R^2 \left(\frac{2\alpha R}{\rho R} - \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0}{n_0 - n} \right] + \frac{n}{n_0 - n} \right) = 0, \end{aligned}$$

что дает следующие результаты.

1. Область $n \ll n_0$,

$$R_{\text{crit}2} = \frac{2\alpha}{\rho\Delta\mu_0}, \quad (4.60)$$

где $\Delta\mu_0$ определяется формулой (4.59), а

$$n_{\min} = \frac{32\alpha^3}{3\rho^2\Delta\mu_0^3}. \quad (4.61)$$

Отсюда немедленно следует, что с увеличением концентрации c критический размер кластера уменьшается (см. 4.58). При этом высота энергетического барьера образования устойчивого кластера составляет

$$\Delta G_{\text{max}} = \frac{16\pi\alpha^3}{3\rho^2\Delta\mu_0^2}. \quad (4.62)$$

2. Область $n \gg n_{\min}$ ($\Delta\mu > 2\alpha/(\rho R)$) и $n < n_0$:

$$-\Delta\mu + \ln \left[\frac{n_0}{n_0 - n} \right] + \frac{n}{n_0 - n} = -\Delta\mu + \ln \left[1 + \frac{n}{n_0 - n} \right] + \frac{n}{n_0 - n} = 0,$$

что дает

$$n_{\max} = n_0 \frac{\Delta\mu_0}{2 + \Delta\mu_0}. \quad (4.63)$$

Таким образом, максимальный размер кластеров в поре n_{\max} всегда меньше n_0 и возрастает с увеличением размера поры при постоянной концентрации. Для $\Delta\mu \gg 2$ $n \approx n_0$ (объем исходных атомов). Для $\Delta\mu_0 < 2$

$$n_{\max} \approx n_0 \left[1 - \frac{2}{2 + \Delta\mu_0} \right].$$

При оценке n_{\max} следует, однако, учесть влияние фактора гетерогенности, приводящего к уменьшению n_{\max} , а также тот факт, что с увеличением размера поры в области 10 ÷ 100 нм и более возрастает вероятность образования нескольких кластеров в одной поре, что приводит, естественно, к уменьшению n_{\max} и тогда $n_{\max} \ll n_0$ в крупных порах.

Энергетический барьер образования кластера с учетом гетерогенности понижается. При этом можно рассматривать ΔG_{\max} как для образования — ΔG_{\max}^d , так и для обратного распада кластеров — ΔG_{\max}^r . С учетом фактора гетерогенности $K < 1$

$$\Delta G_{\max}^d = \frac{16\pi\alpha^3 K}{3\rho^2 \Delta\mu_0^2} \quad (4.64)$$

и влияние поры понижает ΔG_{\max}^r . В результате при уменьшении n_{\max} (особенно для пор ~ 10 нм) $\Delta G_{\max}^r < \Delta G_{\max}^d$. Поверхность и объем поры влияет также на скорость образования кластеров, приводя к увеличению скорости образования кластеров за счет понижения энергетического барьера и фактора гетерогенности.

Скорость роста кластеров в поре R может быть представлена в виде

$$R = f_{n \min} n_i. \quad (4.65)$$

Здесь $f_{n \min}$ — скорость роста критического размера кластера

$$f_{n \min} = an^{2/3} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left\{ -\frac{\Delta G_a}{RT} \right\}, \quad (4.66)$$

где $an^{2/3}$ — число атомов железа в растворе в контакте с поверхностью кластера, $k_B T/h$ — частота перехода для атома границы «раствор — кластер», ΔG_a — энергия активации этого процесса, n_i — число кластеров с размером i на единицу объема в стабильном состоянии

$$n_i = Z n_l \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{\max}}{RT} \right\}, \quad (4.67)$$

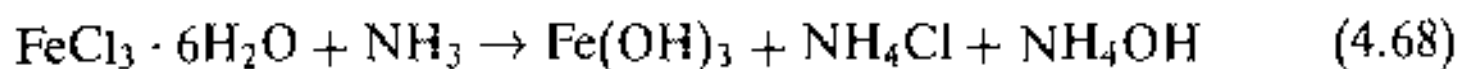
где n_l — число атомов жидкости на единицу объема, Z — фактор Зельдовича, который определяет отношение числа кластеров в стабильном состоянии к числу кластеров, соответствующих искусственно созданному в данный момент равновесию.

Анализ формул (4.65)–(4.67) свидетельствует о том, что гетерогенность поры влияет как на преэкспонент, так и на барьер нуклеации, однако влияние $f_{n \min}$ незначительно [7]. Основной вклад в увеличение скорости образования кластера в поре вносит уменьшение ΔG_{\max} за счет $K(\alpha)$. Вторым фактором, определяющим скорость нуклеации, является размер поры, связанный с n_0 .

4.7. Нуклеация и рост кластеров гидроксида железа в нанопорах (экспериментальное приложение термодинамических параметров)

Образование кластеров ферригидрата железа исследовалось в органических сорбентах-сополимерах стирола и дивинилбензола (полисорбах) с удельной поверхностью до сотен $\text{м}^2/\text{г}$ и размером пор от 7 нм

до $50 \div 100$ нм [8, 9]. Поверхности полисорбов не содержат функциональных групп, поэтому влияние хемосорбции на образование кластеров не рассматривалось, и подобная наносистема позволяет рассматривать слабо взаимодействующие между собой и с матрицей кластеры ферригидрата и проследить применение всех термодинамических параметров предыдущего п. 4.6. Полисорбы пропитывались растворами хлорного железа с различной концентрацией и продувались воздухом, содержащим примесь аммиака (0,08 – 0,008 %). В результате в поре проходила необратимая химическая реакция типа



и образовывались отдельные молекулы гидроксида железа. Для изучения превращений атомов железа в порах применялась мессбауэровская спектроскопия. Изучалось изменение спектральной интенсивности ϵ мессбауэровских спектров для кластеров ферригидрата в порах различного размера при различной концентрации аммиака в воздухе — 0,08 и 0,008 % (рис. 4.13) и при различной концентрации хлорного железа для поры постоянного размера при комнатной температуре (рис. 4.14).

Процесс образования кластеров в порах читатель может представить себе следующим образом. Первоначально пора заполнена раствором, содержащим FeCl_3 , в котором ионы Fe^{3+} входят в координационную сферу, включающую атомы хлора и молекулы воды. После поплзания внутрь поры молекул аммиака идет химическое превращение типа (4.68), при этом меняется pH среды, что в свою очередь инициирует образование нерастворимой гидроксида железа и выпадение кластеров $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора. В результате возникают мессбауэровские спектры, отсутствующие ранее для раствора в порах при комнатной температуре. Отметим различие зависимостей 1, 2 на рис. 4.13, связанное с изменением исходной концентрации инициатора реакции — аммиак в воздухе. Это различие, вероятно, связано с тем, что кластерообразование не идет одновременно во всех порах. Увеличение концентрации аммиака приводит к увеличению числа пор, в которых прошло образование кластеров из раствора, к суммарному увеличению числа кластеров и, следовательно, к увеличению величины ϵ .

В процессе нуклеации инициатором образования и роста кластеров служит поверхность поры. Действительно, частица $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с размера-

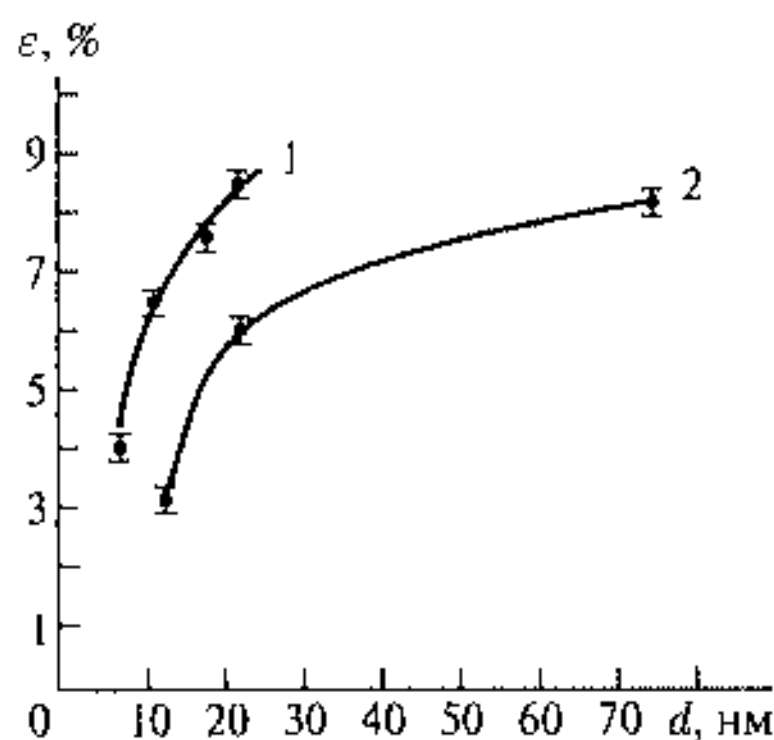


Рис. 4.13. Зависимости интенсивности линий мессбауэровских спектров ϵ от диаметра пор полисорба при комнатной температуре: 1 — концентрация аммиака в воздухе 0,08 %; 2 — концентрация аммиака в воздухе 0,008 %. Для поры с диаметром $50 \div 100$ нм взят средний размер 75 нм

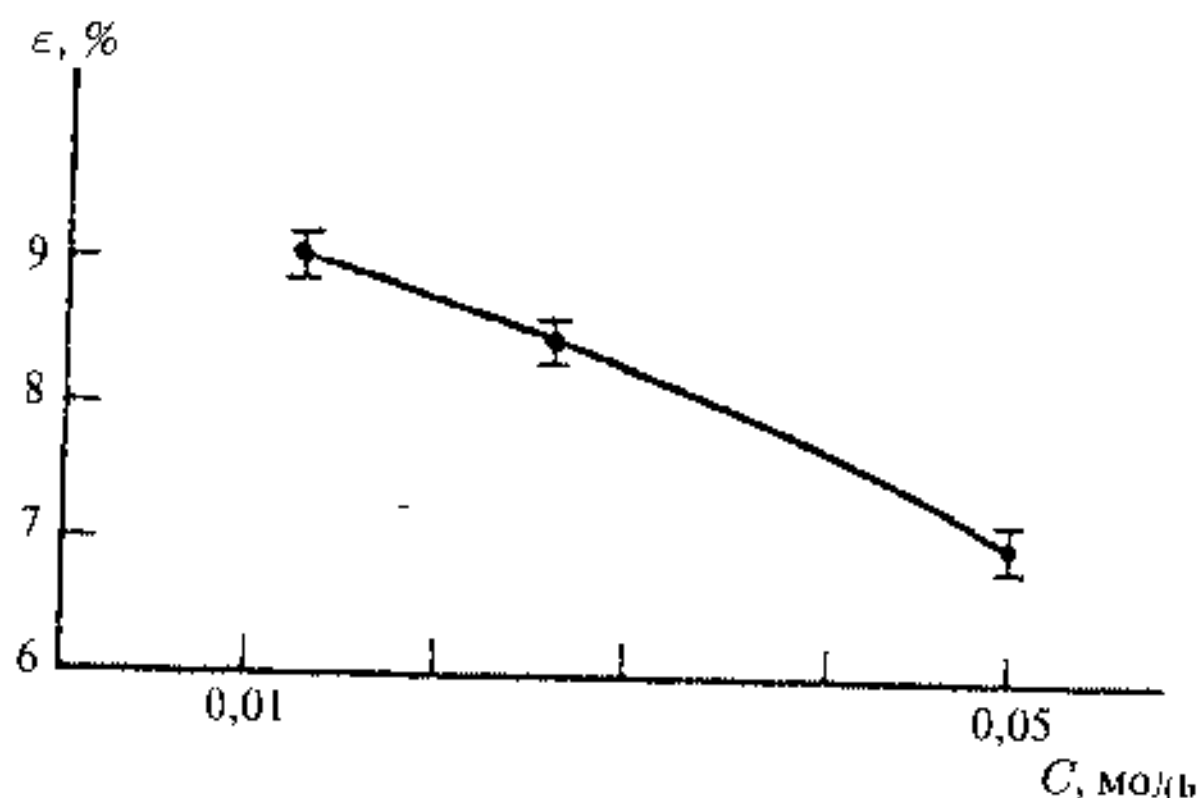


Рис. 4.14. Зависимость величины ϵ от концентрации хлорного железа в растворе для поры с диаметром 22 нм при комнатной температуре

ми ~ 10 нм содержит около 10^4 атомов Fe, что соответствует энергии отдачи кластера в свободном состоянии при испускании гамма-кванта $E_R = E_\gamma^2 / (2Mc^2) \approx 2 \cdot 10^{-7}$ эВ, где $E_\gamma = 14,4$ кэВ — энергия мессбауэровского излучения, $M = 10^4 m_{Fe}$ — масса 10^4 атомов Fe. Величина E_R на порядок превосходит естественную ширину линии $\Gamma_\gamma = 4,5 \cdot 10^{-9}$ эВ и резонанс невозможен. Наблюдение мессбауэровских спектров ультрамалых кластеров, размер которых меньше чем 10 нм, является следствием того, что образование кластера начинается на поверхности поры и дальнейший его рост происходит в условиях взаимодействия кластера с поверхностью поры. Заметим также, что диффузионные движения кластера наблюдаются на расстояния меньших чем $\langle x^2 \rangle = 0,1 \text{ \AA}^2$ и за времена, большие 10^{-7} с, поскольку в мессбауэровских спектрах при комнатной температуре наблюдаются неуширенные линии. При этом скорость диффузии кластера должна быть менее $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Итак, наблюдается гетерогенная нуклеация кластеров в поре.

Уменьшение размера поры приводит к падению величины ϵ (рис. 4.13). Этот результат трудно объяснить увлечением гетерогенности или удельной поверхности в смысле увеличения числа атомов железа, образующих $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так как в этом случае следует ожидать увеличения ϵ . Не может он быть связан и с изменением сопротивления прохождения через полисорб воздуха с примесью аммиака, поскольку для диапазона $5 \div 100$ нм размеров пор, называемых мезопорами, это сопротивление для полисорбов мало меняется. Таким образом, уменьшение ϵ связывается с уменьшением размера кластеров гидроокиси железа. Связь величины ϵ со свойствами кластеров будет обсуждаться далее в других пунктах книги, здесь же надо проследить связь размера поры и размера кластера, исходя из предыдущих термодинамических рассмотрений. Размер поры должен оказывать двойное влияние на образование и рост кластеров (4.58)–(4.64) — через величины n_{\min} и n_{\max} . Уменьшение размера поры

должно приводить к уменьшению критического объема кластера, если фактор гетерогенности $K(\alpha)$ и контактный угол α уменьшаются с размером поры. Этот результат может быть понят, если представить себе, что образовавшийся кластер имеет форму выпукло-вогнутого сегмента, фиксированного на каком-то участке поверхностной поры (рис. 4.15 а).

Тогда с увеличением кривизны поверхности угол α уменьшается. Для более крупной поры $50 \div 100$ нм кластер может иметь двойко-выпуклую форму (рис. 4.15 б).

С уменьшением размера поры уменьшается также и величина n_{\max} . Размер кластеров гидроксида железа можно оценить из первоначальной концентрации железа в поре. Так, при $c = 0,025$ М в поре с размером 10 нм кластер содержит 10 атомов железа ($n_0 = 10$), а увеличение размера поры до $20 \div 25$ нм ведет к $n_0 = 10^2$. Это количество атомов железа образует, по-видимому, по одному кластеру гидроксида железа в поре и соответствует размерам кластера от 1 нм до $2 \div 3$ нм. Размер кластеров в более крупных

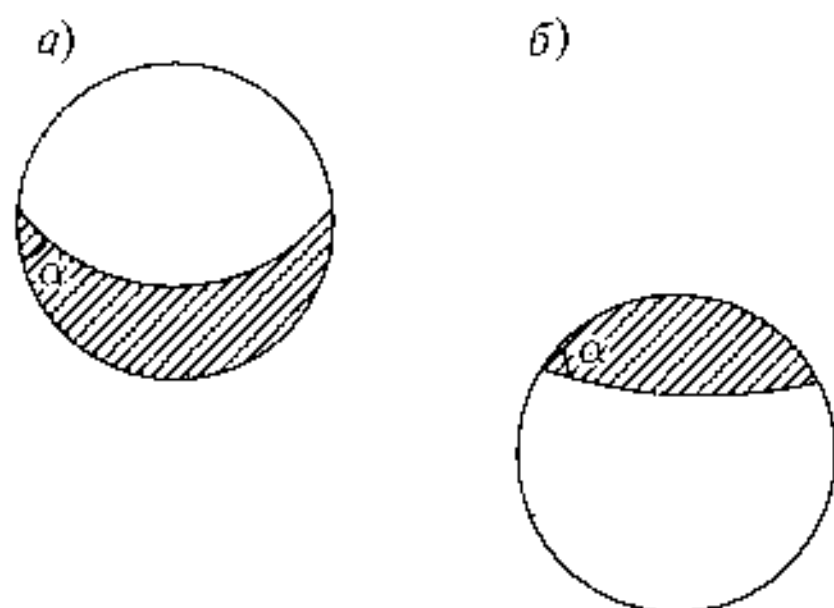


Рис. 4.15. Форма кластеров гидроксида железа в порах размерами: а) 10 нм; б) $50 \div 100$ нм

порах $50 \div 100$ нм был оценен из изменений мессбауэровских спектров при низких температурах измерения ($4,2 \div 80$ К) с помощью изучения суперпарамагнитного поведения магнитного момента кластера гидроксида железа. Переход от магнитной сверхтонкой структуре к парамагнитному дублету в диапазоне температур $35 \div 40$ К позволяет оценить средний размер кластера в крупных порах на уровне $4 \div 5$ нм. Этот размер соответствует уже 10^3 атомам железа и обеспечивается концентрацией $0,025$ М в поре 50 нм. Что же касается пор с размерами 100 нм, то в них могут образовываться кластеры с размерами 10 нм, мессбауэровские спектры которых должны включать магнитную СТС при 80 К. Подобные спектры, однако, не наблюдались. Это свидетельствует о том, что в порах 100 нм и более крупного размера происходит уже конкурирующее образование нескольких кластеров гидроксида железа, что оказывает влияние на конечную величину $n_{\max}(d_{\max})$.

Экспериментальные данные по определению критического объема n_{\min} для макроскопического объема можно оценить из данных [2] на уровне $3 \div 4$ нм, что также позволяет сделать вывод об уменьшении величин n_{\min} , n_{\max} в нанопорах вещества. Как следует из данных рис. 4.14, величина ϵ уменьшается с увеличением концентрации железа. Для открытого макроскопического объема это, на первый взгляд, парадоксальный результат, однако он находится в рамках предыдущих термодинамических соображений. С увеличением концентрации железа величина n_{\min} уменьшается, что в свою очередь влияет на уменьшение n_{\max} и величину ϵ .

С другой стороны, величина n_{\max} должна расти с увеличением n_0 , что должно было бы вызвать рост ϵ . Однако уже в поре 22 нм минимум свободной энергии с увеличением концентрации диктует процесс образования нескольких кластеров, что и сопровождается уменьшением n_{\max} и ϵ .

Кроме уменьшения критических размеров кластера, при перенесении реакции нуклеации в пору возрастает скорость нуклеации, что связано со снижением энергетического барьера образования стабильного кластера $\Delta G_{\max} K(\alpha)$ в поре сорбента. Этот барьер связан как с изменением разности химических потенциалов в поре, так и с возрастанием фактора гетерогенности.

4.8. Нуклеация и рост кластеров на основе твердотельных реакций

Твердотельные кластеры формируются в ходе химических реакций в твердой фазе, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, с помощью механохимических реакций, путем воздействий высоких давлений со сдвигом и т. д.

В процессе твердотельных химических реакций происходит образование первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличиваются до нанокластеров и спекаются в массивную структуру, например керамику. Рассмотрим образование нанокластеров и наноструктур на примере термического разложения солей или комплексов металлов. При температуре выше некоторой критической или пороговой начинает формироваться подвижная активная реакционная среда, в которой происходит зарождение нанокластеров. При этом формирование кластеров можно уподобить образованию зародышей в растворе или расплаве в ограниченном объеме (объем клетки, поры). Этим размером может служить диффузионное ограничение, которое за время нуклеации не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвинуться дальше, чем на расстояние $L \sim (Dt)^{1/2}$. Именно этот размер можно считать в данном случае размером окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды проникнуть не могут.

Для системы неконтактирующих кластеров зависимость свободной энергии Гиббса (ΔG_f) от радиуса кластера (R) для одного кластера определяется формулой, подобной (4.55)

$$\Delta G_f = 4\pi R^2 \alpha - \frac{4\pi}{3} R^3 \rho \Delta \mu, \quad (4.69)$$

где ρ — плотность атомов железа в кластере, $\Delta \mu$ — изменение химического потенциала железа при переходе одного атома железа из маточной среды в структуру кластера, α — плотность свободной поверхностной энергии кластера. Если на один кластер в смеси приходится N атомов, из которых n_0 атомов железа и $n = 4\pi R^3 \rho / 3$ атомов железа находятся

в структуре кластера, то при $N \gg n_0$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right]. \quad (4.70)$$

Здесь $\Delta\mu^0(pT)$ — измеренное в единицах kT изменение стандартного химического потенциала железа при переходе одного атома железа в структуру кластера. В начальной стадии кластеры не контактируют друг с другом. Обозначая $V_f = 4\pi R^3/3$ — объем такого кластера и $S_f = 4\pi R^2$ — его поверхность, выражение (4.69) можно переписать

$$\Delta G_f = \alpha S_f - \left\{ \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] \right\} \rho V_f. \quad (4.71)$$

Функция ΔG_f имеет максимум в точке $R = R_{ct}$ и минимум в точке $R = R_{max}$ (рис. 4.16).

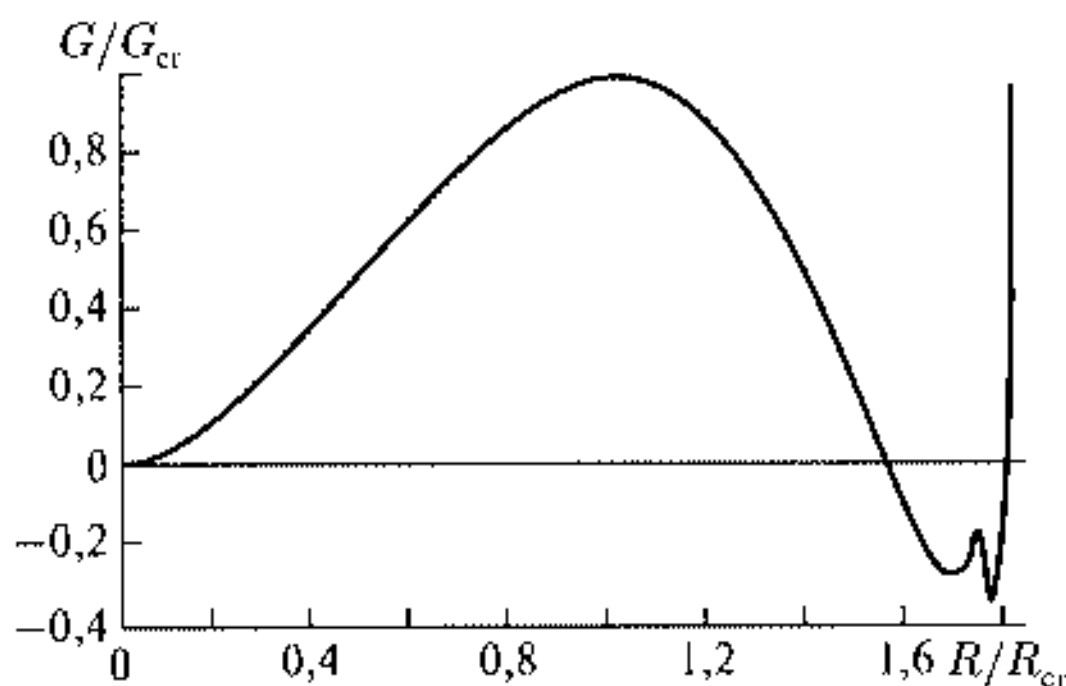


Рис. 4.16. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{ct} при нуклеации, росте и спекании кластеров, рассчитанное по формулам (4.71), (4.72), (4.73), как функция относительного размера кластера R/R_{ct}

Выражение (4.71) характеризует этапы зарождения и роста кластера в слабо взаимодействующей системе не контактирующих кластеров. Дальнейший рост кластеров приводит к их касанию и инициирует спекание. Начало спекания кластеров характеризует систему сильно взаимодействующих кластеров. При этом, если расстояние между центрами кластеров равно $2R_t = \text{const}$, то площадь поверхности S_s и объем V_s кластера, образовавшего контакты с k соседями, достаточно точно определяется выражениями

$$\begin{aligned} S_s &= 4\pi R^2 + k2\pi R(R_t - R), \\ V_s &= \frac{4\pi R^3}{3} + k\frac{1}{3}\pi(-2R^3 + 3R^2 R_t - R_t^3). \end{aligned} \quad (4.72)$$

Соответственно, изменение свободной энергии Гиббса в стадии спекания, т. е. когда $R > R_t$,

$$\Delta G = \alpha S_s - \left\{ \Delta \mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] \right\} \rho V. \quad (4.73)$$

Таким образом, профиль изменения свободной энергии системы в расчете на один кластер во всем диапазоне изменений определяется для $R < R_t$ формулой (4.71), а для $R > R_t$ формулой (4.73). Для примера на рис. 4.16 приведена зависимость $\Delta G(R/R_{cr})$ для $R_t = 1,75R_{cr}$. Представленная зависимость имеет три минимума, разделенные двумя максимумами. Минимум в точке $R = 0$ соответствует исходному состоянию маточной среды. После прохождения R_{cr} система переходит в первое устойчивое состояние $R = R_{max}$, что соответствует равновесному состоянию образовавшихся, но не контактирующих кластеров (это возможно, если $R_{max} < R_t$). Третий минимум отвечает системе спекающихся кластеров, каждый из которых имеет k контактов. Соответственно, первый максимум при $R = R_{cr}$ образует потенциальный барьер нуклеации, а второй —

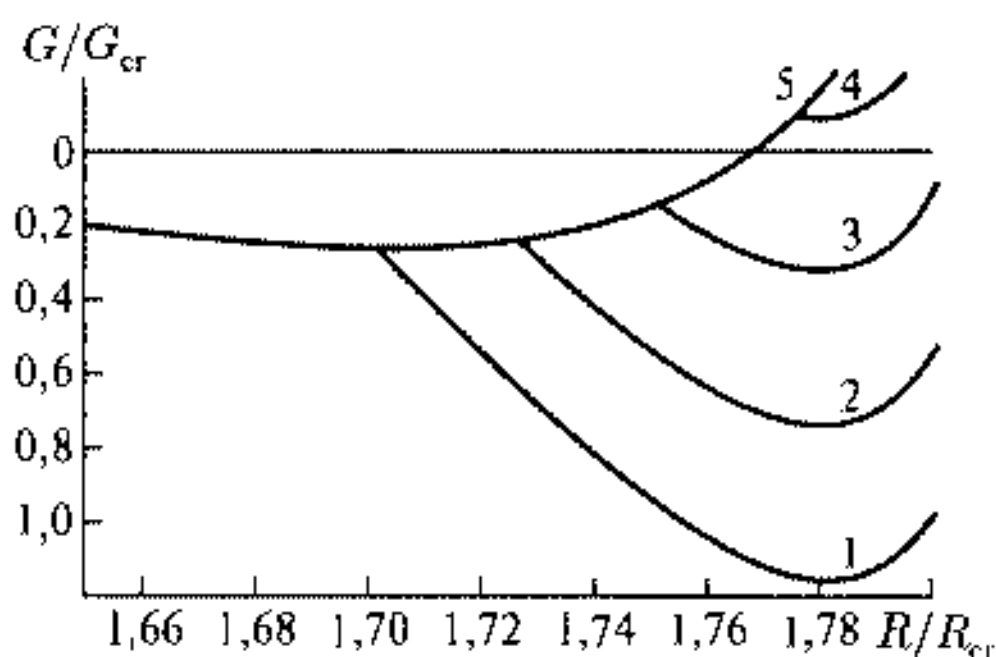


Рис. 4.17. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} в области начала спекания кластеров как функции относительного радиуса кластера R/R_{cr} , рассчитанное для разных значений половины расстояния между центрами кластеров R_t : $R_t = 1,7R_{cr}$ (1), $R_t = 1,73R_{cr}$ (2), $R_t = 1,75R_{cr}$ (3), $R_t = 1,77R_{cr}$ (4), $R_t = 1,8R_{cr}$ (5)

потенциальный барьер спекания. На рис. 4.17 представлен вид потенциального барьера спекания для $k = 6$ и различных значений R_t .

При $R_t = 1,7R_{cr}$ спекание происходит без барьера, при $R_t = 1,75R_{cr}$, т. е. в менее плотно заселенной кластерами системе, переход к спеканию уже требует преодоления потенциального барьера, а в еще менее плотной системе при $R_t = 1,8R_{cr}$ спекания вообще не происходит, поскольку это сопряжено с увеличением свободной энергии.

4.9. Твердотельная нуклеация и рост кластеров.

Пример термического разложения оксалата железа

Термическое разложение соли $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ на воздухе происходит в области температуры разложения $T_d = 200 \div 300^\circ C$. Были получены два минимума на кривых дифференциального термического и гравиметрического анализа [10] в процессе термического разложения оксалата железа при температурах $T_d \sim 200^\circ C$ и $260^\circ C$ на воздухе.

Первый минимум на обих кривых отвечает дегидратации железа с выделением CO и CO₂. Таким образом, выше $T_d \sim 200^\circ \text{C}$ формируется подвижная среда, в которой возможна нуклеация и рост кластеров оксида железа. Вторым минимумом, по-видимому, связан с дальнейшим удалением CO и CO₂ и началом спекания кластеров оксида железа. Размер кластеров оценивается по методу БЭТ, данным рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии и мессбауэровской спектроскопии.

Весьма эффективно применение к подобным исследованиям мессбауэровской спектроскопии, поскольку это дает возможность определять не только самые малые размеры кластеров, но также и разделять этапы нуклеации и роста кластеров (рис. 4.16). Читатель может проследить за изменением спектров на рис. 4.18, 4.19 и сделать заключение о том, что же происходит с наносистемой в процессе нуклеации и роста кластеров.

Мессбауэровский спектр на рис. 4.18 при $T = 4,2 \text{ K}$ соответствует кластерам гамма-оксида железа, причем большая величина $B_{in}(1) = 48 \text{ T}$, соответствует атомам железа внутри кластера, а меньшая — $B_{in}(2) = 43 \text{ T}$ — наружным атомам кластера. Подобная зависимость B_{in} наблюдалась и ранее для оксида железа на поверхности металлического железа (гл. 3). Повышение температуры до $T = 25 \text{ K}$ приводит к размыванию спектра, уширению линий магнитной СТС, уменьшению величин B_{in} и появлению в центре спектра дублета. Подобный характер спектра свидетельствует о релаксации магнитного момента кластера как целого и связан с явлением суперпарамагнетизма. Поскольку применение этого эффекта становится одним из основных способов определения размеров ультрамалых частиц, стоит остановиться на нем более подробно. Напомним, что суперпарамагнетизм обусловлен тепловыми флуктуациями магнитного момента как целого без потери магнитного порядка внутри кластера. При этом справедливо соотношение

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{KV}{k_B T} \right\},$$

где τ — время релаксации магнитного момента кластера, $\tau_0 \sim 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ с}$, K — константа магнитной анизотропии кластера, V — объем кластера. Время релаксации можно определить из спектра с помощью применения различных моделей, например, медленной релаксации из уширения линий $\Delta\Gamma$ магнитной СТС [11].

Используя величину $\Delta\Gamma = 5,1 \text{ мм/с}$ при $T = 25 \text{ K}$ и $\Gamma = 0,6 \text{ мм/с}$ при $T = 4,2 \text{ K}$ получим для вычислений $\Delta\Gamma = 4,5 \text{ мм/с}$, что соответствует $\tau = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Тогда для $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ при $T = 25 \text{ K}$ и $K = (1 \div 2) \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ получаем средний размер кластера $\langle d \rangle = 1,4 \div 1,7 \text{ нм}$. При температуре $T = 78 \text{ K}$ величина τ уменьшается и в мессбауэровском спектре наблюдается только квадрупольный дублет. Таким образом, спектры на рис. 4.18 отвечают начальному этапу твердотельной нуклеации. Ситуация совершенно меняется при увеличении размеров кластеров и начале их спекания. Спектры на рис. 4.19 разительно отличаются от предыдущих, обладают

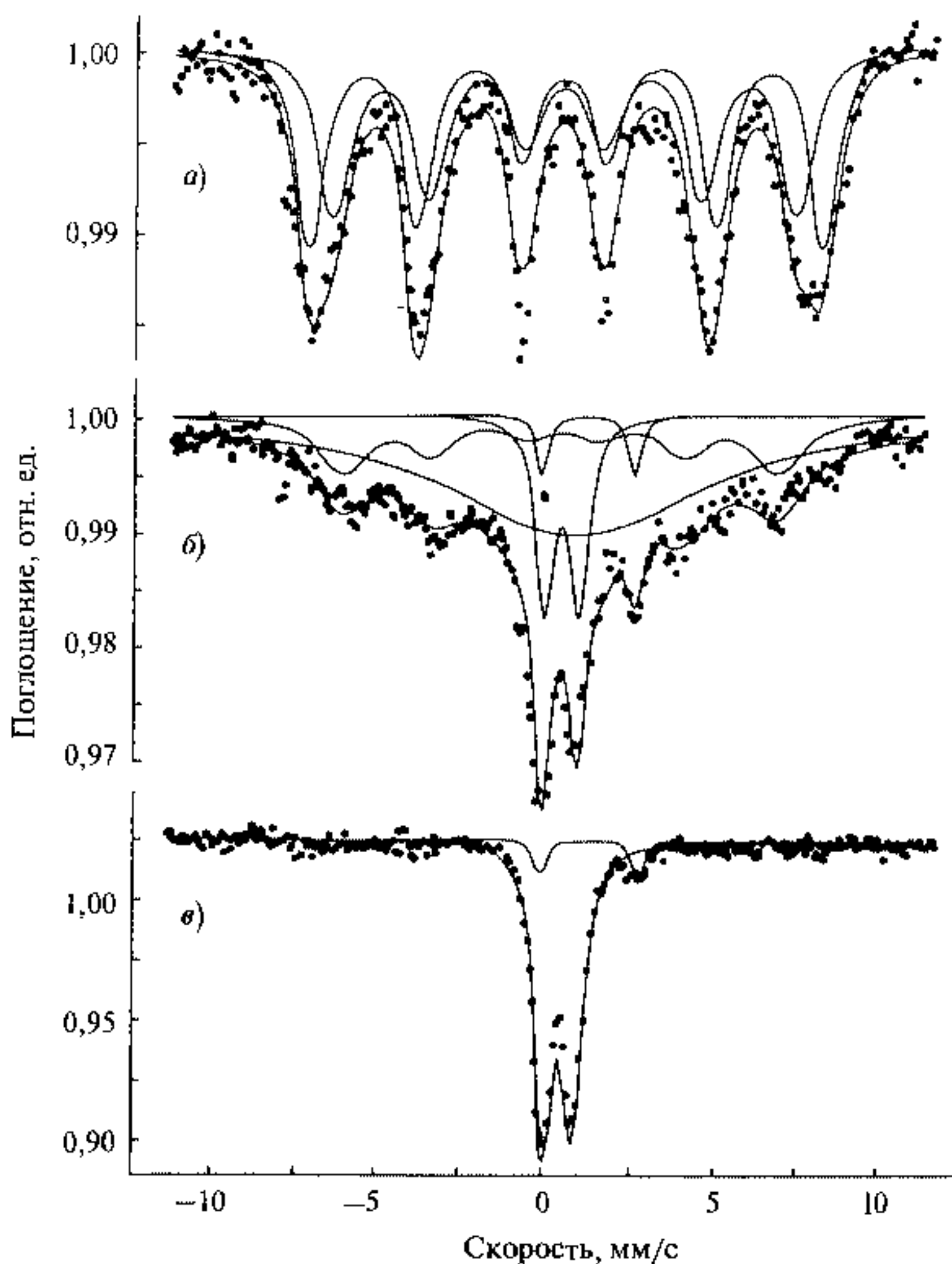


Рис. 4.18. Мессбауэровские спектры нанокластеров гамма-оксида железа, синтезированных при $T_d = 215^\circ \text{C}$ при разных температурах измерения: а) 4,2 К; б) 25 К; в) 78 К. Сплошные линии — результат компьютерного анализа составляющих спектров. Для спектров а и б показаны составляющие поверхностных (меньшая величина $B_{in}(2)$) и внутренних атомов кластеров (большая величина $B_{in}(1)$)

узкими линиями и величинами $B_{in} = 51,5 \text{ T}$, соответствующими массивному материалу. Здесь нет никакого намека на суперпарамагнетизм, кроме того, данные рентгеноструктурного анализа и АСМ свидетельствуют о наличии крупных нанокластеров с размерами $30 \div 40 \text{ нм}$. Для объяснения появления и в этих спектрах парамагнитного дублета необходимо при-

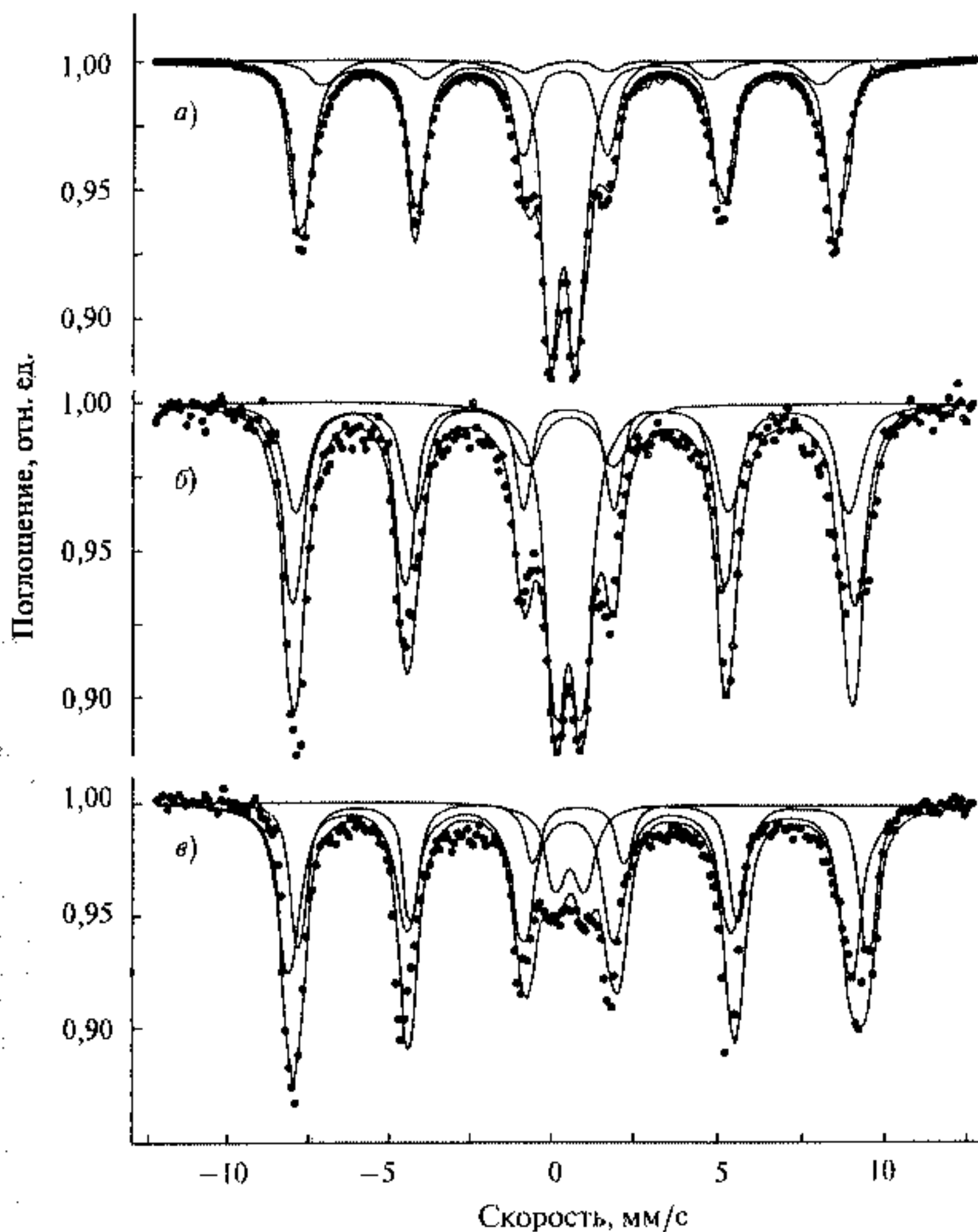


Рис. 4.19. Мессбауэровские спектры нанокластеров гамма-оксида железа, синтезированных при $T_d = 300^\circ \text{C}$ при разных температурах измерения: а) 300 К; б) 200 К; в) 90 К. Сплошные линии — результат компьютерной обработки составляющих спектра для поверхностных (меньшая величина $B_{in}(2)$) и внутренних атомов (большая величина $B_{in}(1)$)

влечение новых характеристик и свойств нанокластеров и наноструктур о чем речь пойдет в дальнейших главах книги.

Итак, реакция термического разложения оксалата железа приводит к появлению двух характерных термодинамических состояний и двух барьеров реакции.

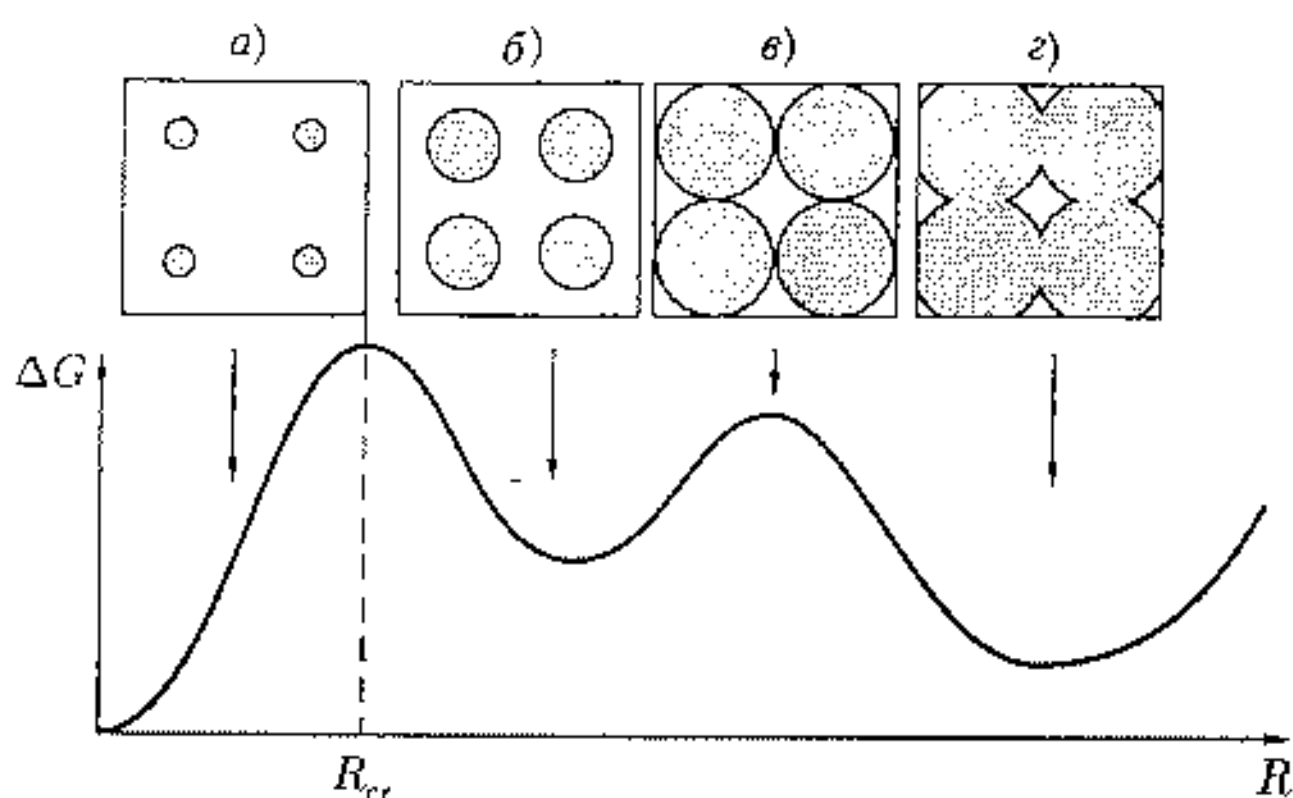


Рис. 4.20. Схема образования, роста и спекания кластеров: *а)* образование зародышей, *б)* максимальный размер устойчивого кластера при слабом межкластерном взаимодействии, *в)* начало спекания, *г)* образование наносистемы сильно взаимодействующих кластеров. Стрелками показано соответствие стадий *а–г* кривой изменения свободной энергии Гиббса

Соответствие термодинамической модели нуклеации, роста и спекания кластеров и экспериментальных данных термического разложения оксалата железа поясняются на рис. 4.20.

Здесь выделенное пунктиром ограниченное пространство включает 4 точки начала нуклеации и зарождения кластеров. Представлена докритическая область размеров кластера ($R < R_{cr}$), соответствующая стадии флуктуационного зарождения, которое сопровождается ростом функции $\Delta G(R)$. В области $R > R_{cr}$ процесс нуклеации сопровождается уменьшением свободной энергии, идет спонтанно и заканчивается образованием устойчивого кластера с размером $R_{max} = 5 \div 6$ нм и наносистемы слабо взаимодействующих кластеров (рис. 4.20 б). Когда расстояние между центрами соседних кластеров ($2R_t$) достаточно мало, происходит спекание. При этом, если $R_{max} < R_t$, то в области $R_{max} < R < R_t$ функция $\Delta G(R)$ возрастает, образуя потенциальный барьер спекания с максимумом в точке $R = R_t$. Причем с ростом R_t глубина потенциальной ямы, соответствующей сильно взаимодействующей системе, становится все меньше, а при $R_t = (R_t)_{max}$ исчезает, и спекание становится невозможным, поскольку должно сопровождаться увеличением свободной энергии ($\Delta G > 0$). Поскольку R_{max} и R_t определяются условиями опыта, результат топомической реакции зависит от температуры реактора, продолжительности спекания и предыстории образца. Таким образом, образование наносистемы проходит две основные стадии: наносистема слабо взаимодействующих кластеров от зарождения кластеров до начала их спекания и наносистема сильно взаимодействующих кластеров после начала спекания. Изменение характера межкластерного взаимодействия меняет многие свойства наносистемы, при этом возникновение сильного межкластерного взаимо-

действия и спекания характеризуется значительными межфазными напряжениями. Эти напряжения генерируются образованием промежуточной шейки за счет поверхностного натяжения [12], согласно $p = \alpha/x$, где α — поверхностное натяжение, x — радиус шейки при спекании кластеров.

Полагая для оксида железа $\alpha \sim 1$ Н/м и $x \sim 1$ нм, получаем $p \sim 10^9$ Па. Избыточное давление развивается также за счет наличия дефектов, дислокаций на межфазной границе и достигает для кластеров ~ 10 нм величин 10^9 Па [4]. Напряжение и давление, развиваемые в системе сильно взаимодействующих нанокластеров, представляют собой один из важнейших факторов, обуславливающих формирование наноструктуры и ее свойств. Путем низкотемпературных твердотельных реакций можно, видимо, получить, соблюдая условия R_t и R_{\max} , твердотельные нанокластеры металлов, оксидов и халькогенидов.

Литература к главе 4

1. Пригожин И., Коделуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
2. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces. N. Y.: J. Wiley, 1976.
3. Ярославцев А. Б. Основы Физической химии. М.: Научный Мир, 1998.
4. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. Introduction to Ceramics. N. Y.: J. Wiley, 1975. P. 177–215.
5. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
6. Hill T. Thermodynamics of small systems. N. Y.: Benjamin, 1964.
7. Oxtoby D. W. // Advances in Chemical Physics. Vol. 70. N. Y.: J. Wiley, 1988. P. 283.
8. Суздаев И. П. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 203.
9. Суздаев И. П., Буравцев В. Н., Имшенник В. К., Новичихин С. В. // Хим. физика. 1993. Т. 12. С. 445.
10. Суздаев И. П., Максимов Ю. В., Буравцев В. Н. и др. // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. С. 257–267.
11. Suzdalev I. P., Kirilov I. V., Tsybal E. Yu., Matveev V. V. // J. Phys. Chem. Sol. 1994, V. 55. P. 127.
12. Гегузин Я. Г. Физика спекания. М.: Наука, 1984.

Глава 5

Кластерные модели

*И кластер пребывает навеки в замке грез,
и никогда не знает растаял, или замерз.*

Две предыдущие главы были посвящены главным образом характеристикам поверхности, хотя все время имелись в виду нанокластеры, их образование и превращения. В этой главе мы приступим к характеристикам свойств самих нанокластеров, имея в виду уже изменение их свойств, связанных с влиянием размера. Рассмотрение размерных эффектов мы начнем с построения моделей нанокластеров, отображающих изменение атомной динамики кластеров, тепловых, структурных и электронных свойств. Реально наблюдаемые свойства будут рассматриваться в сравнении с модельными расчетами и предсказаниями.

5.1. Микроскопическая модель внутрикластерной атомной динамики

Наиболее важными и характерными параметрами движения являются среднеквадратичное смещение атомов в кластере

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (5.1)$$

и коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt} \quad (5.2)$$

При больших временах можно записать

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (5.3)$$

Микроскопический подход требует обсуждения двух моментов:

- 1) можно ли использовать для кластеров понятие фононов, определяющих динамику твердого тела, и
- 2) какие изменения в колебательном и вращательном спектре будут происходить при уменьшении размера кластера.

Проблема состоит в том, что в нанокристалле, в отличие, например, от молекулярных кристаллов, кристаллическая решетка уже не является строго периодической (так как для кластеров необходимо учитывать влияние поверхности), а потому нельзя рассматривать фононы как плоские волны с определенной энергией и волновым вектором. Однако нанокластер можно считать гигантской молекулой с $3N$ степенями свободы (N — число атомов в кластере). Можно, в принципе, найти все собственные частоты ω , соответствующие колебаниям такой «молекулы», и собственные векторы. Таким образом, нумеровать колебательные состояния можно не только по импульсам, а и по частотам ω_i . Среднеквадратичное смещение атома в кластере можно найти по формуле [1]

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum \frac{(n_i) + 1/2}{\omega_i}, \quad (5.4)$$

где M — масса атомов, (n_i) — усредненное число атомных колебаний.

Для больших кластеров нужно ввести плотность фононных состояний $\rho(\omega)$ и заменить суммирование по частотам интегрированием. В этом случае получаем

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\hbar\omega/(k_B T)\} - 1} \right] \cdot \frac{\rho(\omega) d\omega}{\omega}. \quad (5.5)$$

Вид функции $\rho(\omega)$ зависит от фононного спектра и от выбора модели атомной кластерной подвижности. В случае Дебаевской модели

$$\rho(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3} \quad (5.6)$$

и

$$\langle r^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{4Mk_D\theta_D} \left(1 + 4 \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{\exp\{u\} - 1} \right), \quad (5.7)$$

где θ_D — дебаевская температура, $u = \hbar\omega/(k_B T)$. При высоких температурах $T \gg \theta_D$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{9k_B T}{M\omega^2}, \quad (5.8)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M\omega^2}. \quad (5.9)$$

Для эйнштейновской модели

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E),$$

где δ — δ -функция, ω_E — эйнштейновская частота и

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_E} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right). \quad (5.10)$$

Особенности фононного спектра кластеров обуславливаются наличием большого числа поверхностных атомов. Атомы на поверхности кластера слабее связаны с кристаллической решеткой, и, следовательно, частоты их колебаний меньше. Поэтому в колебательном спектре должно быть большое число низкоэнергетических колебаний, что приводит, согласно (5.7)–(5.10), к увеличению $\langle r^2 \rangle$. Вместе с тем кластеры характеризуются предельными длинами волн фононов, обусловленными размером кластера, т. е. фононный спектр лишается части низкочастотных колебаний и величина $\langle r^2 \rangle$ должна уменьшаться. Однако влияние обрезания фононного спектра для дебаевской плотности спектра незначительно ($\rho(\omega) \sim \omega^2$) и общий эффект должен привести все же к увеличению $\langle r^2 \rangle$.

Следующая простая модель атомной подвижности уже позволяет предсказать необычные свойства кластеров. Если рассмотреть кластер в виде сферы, состоящей из двух частей — поверхностного слоя и внутреннего ядра, — то каждой из частей можно приписать характерную эйнштейновскую частоту и среднеквадратичное смещение атомов: $(\omega_E)_s$ и $\langle x^2 \rangle_s$ для поверхности и $(\omega_E)_i$ и $\langle x^2 \rangle_i$ для внутреннего ядра. В этом случае

$$\langle x^2 \rangle_s = \frac{\hbar}{2M\omega_s} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_B T} \right) \quad \text{и} \quad \langle x^2 \rangle_i = \frac{\hbar}{2M\omega_i} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T} \right). \quad (5.11)$$

Согласно критерию Линдемманна, плавление вещества наступает при $\langle x^2 \rangle_m \sim 0,01a^2$ (a — среднее расстояние между атомами), при этом необходимо учитывать различие в плавлении поверхностного слоя кластера и внутреннего ядра, поскольку $\langle x^2 \rangle_s$ превосходит $\langle x^2 \rangle_i$ благодаря умень-

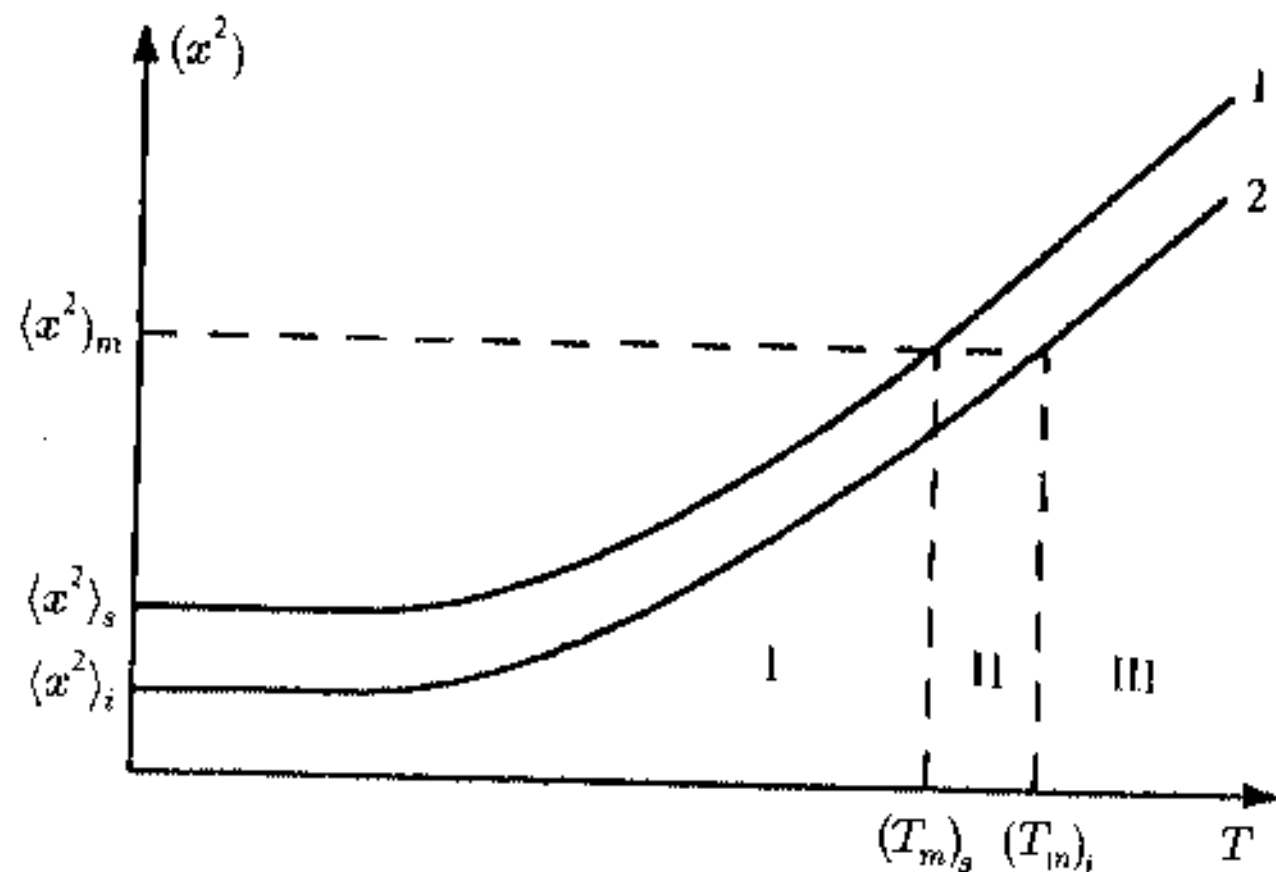


Рис. 5.1. Температурная зависимость $\langle x^2 \rangle$ для атомов, находящихся на поверхности (1) и внутри ядра кластера (2). Индексы s и i обозначают поверхность и ядро кластера, $\langle x^2 \rangle_m$ — среднеквадратичное смещение, отвечающее критерию Линдемманна, $(T_m)_s$ и $(T_m)_i$ — температуры плавления поверхностного слоя и ядра кластера; I — область, отвечающая твердому телу; II — область, отвечающая переходному состоянию твердое тело — жидкость; III — область, отвечающая жидкости

шению числа связей для поверхностных атомов. На рис. 5.1 приведены температурные зависимости $\langle x^2 \rangle_s$ (кривая 1) и $\langle x^2 \rangle_i$ (кривая 2).

В связи с различием в значениях $\langle x^2 \rangle_s$ и $\langle x^2 \rangle_i$ значение $\langle x^2 \rangle_m$, при котором начинается плавление, будет соответствовать разным температурам плавления для поверхностных $(T_m)_s$ и внутренних атомов $(T_m)_i$. Кроме того, помимо областей, отвечающих твердому и жидкому состояниям системы, появляется некоторая промежуточная область, отвечающая существованию одновременно и твердого, и жидкого состояний.

Анализ экспериментальных данных по атомной динамике свидетельствует в основном о возрастании среднеквадратичных смещений в кластерах металлов и оксидов по сравнению с данными для массивных образцов. Так, в кластерах W, β -Sn, Fe и α -Fe₂O₃ наблюдалось уменьшение вероятности эффекта Мессбауэра и возрастание среднеквадратичных смещений $\langle r^2 \rangle$ [1]. Исключение составляют кластеры Au с размерами 6 ÷ 20 нм, для которых с уменьшением размера кластера наблюдалось возрастание вероятности эффекта Мессбауэра и уменьшение величин $\langle r^2 \rangle$, что объяснялось длинноволновым ограничением фононного спектра. Исследование тонких оксидных слоев на поверхности кластеров β -Sn и Fe также свидетельствует о возрастании $\langle x^2 \rangle$ для атомов, находящихся на поверхности.

5.2. Термодинамическая модель кластера

Состояние кластера может быть рассмотрено с помощью простой термодинамической модели, позволяющей предсказать ряд необычных свойств кластеров [2, 3].

Как уже отмечалось ранее в главе 4, состояние кластеров, образующихся в ходе нуклеации в порах вещества или в твердотельных реакциях, определяется свободной энергией $G = f(\alpha, \mu, R)$. Разность свободных энергий кластера в жидком и твердом состояниях составляет

$$\Delta G = 4\pi R^2 \Delta\alpha + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta\mu, \quad (5.12)$$

где $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_s)$ — разность поверхностных энергий, $\Delta\mu = (\mu_l - \mu_s)$ — разность химических потенциалов для жидкого и твердого состояний кластера. Очевидно, что при плавлении $\Delta\alpha < 0$, а $\Delta\mu > 0$. Зависимость $\Delta G = f(R)$ представлена на рис. 5.2.

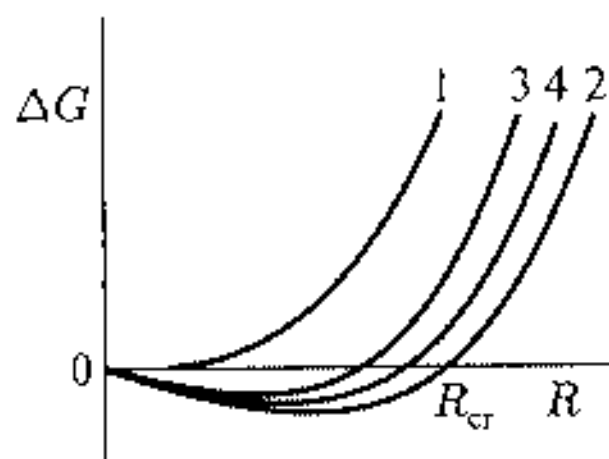


Рис. 5.2. Изменение свободной энергии Гиббса для ансамбля отдельных атомов в твердом теле (1), для изолированного кластера (2) и системы взаимодействующих кластеров (3, 4), находящихся в твердом и жидком состояниях, в зависимости от размера кластера; 3 — взаимодействующие кластеры; 4 — кластеры после действия сурфактантов (ПАВ)

Критический размер кластера, отвечающий переходу из твердого состояния в жидкое ($\Delta G = 0$) определяется по формуле

$$R_{cr} = \frac{3\Delta\alpha}{\rho\Delta\mu}. \quad (5.13)$$

При $R < R_{cr}$ кластер находится в жидком состоянии. Из уравнения (5.13) следует, что переходное состояние твердое тело — жидкость не может реализоваться для отдельных атомов в матрице (при $\Delta\alpha = 0$), когда кластер еще не образовался. В то же время величина $\Delta\alpha$ должна быть максимальной для свободного кластера. Любые межкластерные взаимодействия будут приводить к уменьшению этой величины, а следовательно, и величины R_{cr} , определяющей область возможных флуктуаций твердого и жидкого состояний.

Стабильность кластера можно характеризовать соответствующим данной разности химического потенциала $\Delta\mu = f(p, T)$ изменением давления $\delta p = p_0 - p$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, которое приводит фазы в равновесие при заданном размере кластера (p_0 и T_0 — давление в среде и температура плавления массивного тела).

Если заменить функцию $\Delta\mu = f(p, T)$ ее разложением в ряд по δp в точке p_0 , то с учетом того, что $\partial\mu_l/\partial p = V_l$, $\partial\mu_s/\partial p = V_s$ (V_l и V_s — молекулярные объемы кластера в жидком и твердом состояниях) получим

$$\Delta\mu \approx -(V_l - V_s) \delta p. \quad (5.14)$$

Воспользовавшись формулой Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{q}{T_0} \cdot (V_l - V_s), \quad (5.15)$$

где q — скрытая теплота фазового перехода, получаем

$$\Delta\mu \approx -q \frac{\delta T}{T_0}. \quad (5.16)$$

Подстановка уравнения (5.16) в (5.13) дает гиперболическую зависимость изменения температуры фазового перехода в кластере от его радиуса

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx -\frac{3\Delta\alpha}{\rho q R}. \quad (5.17)$$

Зависимость (5.17) свидетельствует о понижении температуры плавления при уменьшении размера кластера. Представленная на рис. 5.2 зависимость позволяет заключить, что при заданных температуре и давлении среды исходно стабильная структура кластера ($\Delta\mu > 0$) становится метастабильной по отношению к жидкой фазе при $R < R_{cr}$.

Понижение температуры плавления вплоть до комнатной с уменьшением размера кластеров наблюдалось для нанокластеров золота, олова, CdS и др. [4–6].

Кроме того, для пленок олова [5] с помощью электронной микроскопии было обнаружено также разделение точек плавления и замерзания кластера и существования особого состояния твердое тело \leftrightarrow жидкость, в котором кластеры обладают повышенной подвижностью в промежуточной области температур.

Особенности плавления кластеров изучались на примере нанокластеров оксида железа. На рис. 5.3 приведены результаты исследований с помощью мессбауэровской спектроскопии нанокластеров оксида железа, полученных с помощью твердотельной реакции термического разложения оксалата железа.

Ранее, в главе 4, были рассмотрены данные для кластеров гидроксида железа в поре. Для кластеров гидроксида железа (рис. 4.13) наблюдалось резкое уменьшение интенсивности спектральных линий с уменьшением размера пор. Такая зависимость отвечает началу плавления кластеров, что связывается с возрастанием внутрикластерной атомной подвижности. Для нанокластерной системы гамма-оксидов железа (рис. 5.3) зависимость спектральной площади имеет минимум при температуре разложения $T_d \approx 488$ К. Величина T_d связана со средним размером кластера оксида железа. Было найдено, что размер кластера увеличивается от $1 \div 2$ нм до $6 \div 8$ нм при повышении T_d от 488 К до 508 К.

Правая ветвь на рис. 5.3 связана с уменьшением спектральной площади A (при уменьшении T_d) и возрастанием атомной подвижности в кластере гамма-оксида железа, подобно уменьшению интенсивности спектров гидроксида железа в порах полисорба. Следует отметить, что в спектрах оксида и гидроксида железа отсутствует «широкая компонента», отвечающая движению кластера как целого в результате, например, диффузионного движения.

Левая возрастающая ветвь на кривой зависимости $A = f(T_d)$ (рис. 5.3) связана с дальнейшим уменьшением величины T_d и, соответственно, с уменьшением размеров кластеров вплоть до их исчезновения и появления отдельных атомов, димеров и тримеров Fe^{3+} (рис. 5.3, кривая 1). Таким образом, минимум на кривой зависимости $A = f(T_d)$ при $T_d = 488$ К связан, вероятно, с началом образования кластера оксида железа.

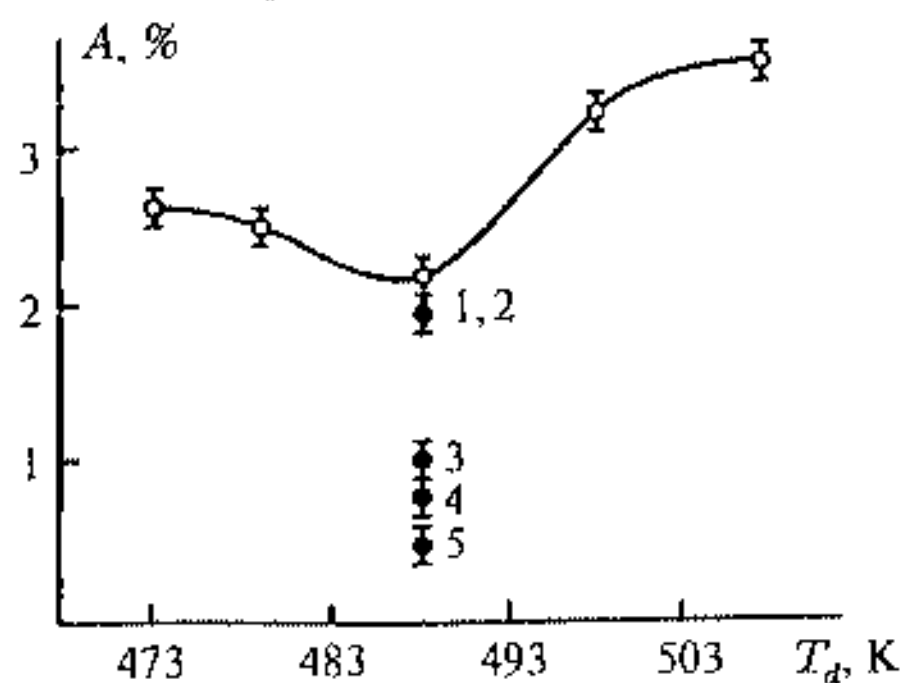


Рис. 5.3. Изменение спектральной площади мессбауэровского спектра наносистемы, сформированной из кластеров оксида железа, образующихся при разложении оксалата железа, в зависимости от температуры разложения T_d . Светлые точки — экспериментальные данные. Темные точки соответствуют действию сурфактантов: 1 — этанола; 2 — изопропанола; 3 — ПАВ Twin-65; 4 — бутанола; 5 — SDS

Как уже отмечалось ранее в главе 4, состояние поверхности кластера определяется поверхностной энергией и межкластерные взаимодействия должны приводит к ее понижению. Межкластерные взаимодействия также влияют на межкластерную атомную динамику, однако эти взаимодействия могут быть ослаблены за счет действия ПАВ. Из рис. 5.3 следует, что спектральная площадь значительно уменьшается после действия ПАВ. Таким образом, ослабление межкластерных взаимодействий приводит к увеличению кластерной атомной подвижности и к понижению температуры плавления. Формула (5.13) позволяет оценить величину $R_{сг}$, отвечающую началу плавления кластеров гамма-оксида железа, и сравнить ее с экспериментально наблюдаемой из мессбауэровских спектров величиной. Используя для гамма-оксида железа значения $\rho = 5,18 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$ [7], $\Delta\alpha \approx 1 \text{ Дж/м}^2$ [8] и $q \approx 10^{-19} \text{ Дж/м}$ [7], получаем

$$R = \frac{aT_0}{\delta T}, \quad (5.18)$$

где $a = 0,1 \div 1,0 \text{ нм}$. В результате при $T_m = 300 \text{ К}$ получаем $R \approx 0,1 \div 1,2 \text{ нм}$, что хорошо согласуется со значением $d = 1 \div 2 \text{ нм}$, найденным из мессбауэровских спектров.

Отметим также, что возникновение особого переходного состояния твердое тело — жидкость, в котором атомы обладают повышенной подвижностью, может служить объяснением эффекта адсорбционного понижения прочности вещества (эффекта Ребиндера) на атомно-молекулярном уровне за счет смачивания и деформации поверхности под действием ПАВ.

5.3. Квантово-статистическая модель

Предыдущие две модели отличаются простотой, однако ничего не говорят о том, что происходит с веществом кластера при его переходе из твердого в жидкое состояние и что представляет собой предсказываемое новое твердо-жидкостное состояние. Прежде можно ввести некоторые характеристики твердого и жидкого состояния. Для массивного состояния жидкости характерна способность менять форму по сравнению с неизменным твердым телом. Жидкость неупруга и меняет форму под действием незначительных сил. Твердое тело обладает упругостью под действием довольно значительных сил до определенного предела, после чего наступает его разрушение. Податливость жидкости предполагает наличие мягких мод атомного движения, так что в ней большинство частот колебаний атомов гораздо ниже характерных частот кристаллической решетки для твердого тела (10^{12} с^{-1}). Перенося эти рассуждения на кластер, можно ожидать, что жидкий кластер обладает плотностью состояний, соответствующих более низким частотам, и, кроме того, более низкими частотами переходов между состояниями и мелкими потенциальными ямами, ограничивающими эти состояния. Это позволяет низкоэнергетическим модам совершать медленные движения перестройки и изомеризации жидкого кластера. Другой тип структурных характеристик, различный для твердых

тел и жидкости, это угловые и радиальные корреляционные функции. Для твердых тел характерны ярко выраженные пики, соответствующие ближайшим соседям и соседям, следующим за ближайшими. Для жидкости характерен размытый пик, соответствующий ближайшим соседям, и едва очерченные пики, соответствующие более удаленным атомам. Эти критерии применимы и для кластеров при идентификации твердого или жидкого состояний.

Еще одной характеристикой различия твердого и жидкого состояния кластера может служить легкость замены одного атома или молекулы на такую же, но в другом месте кластера и соответственно время такого обмена.

Кластеры могут и не проявлять твердого или жидкого состояния, а находится в некотором состоянии «слякоти». Кластеры большинства веществ находятся в твердом состоянии при низких энергиях или низких температурах и в жидком состоянии при высоких температурах и энергиях. В промежутке между этими случаями может быть и состояние «слякоти», или сосуществования твердого и жидкого состояний, подобно химическим изомерам. Кластерные состояния могут быть обнаружены и изучены в эксперименте или с помощью компьютерного вычисления, о чем речь пойдет в следующем пункте.

Теория фазового равновесия кластеров может быть основана на термодинамических и динамических понятиях, что определяется характеристическими временами. Однако при статическом режиме можно привлечь термодинамическое рассмотрение с помощью применения свободной энергии Гельмгольца для ансамбля кластеров, каждый из которых включает, например, N атомов. Свободная энергия Гельмгольца записывается в виде

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S, \quad (5.19)$$

где ΔE — изменение внутренней энергии при изменении состояния вещества, энтропия S рассчитывается по формуле

$$S = kT \ln Z, \quad (5.20)$$

где

$$Z(T) = \sum g_i \exp \left\{ \frac{E_i}{kT} \right\} \quad (5.21)$$

парциальная функция, задающая распределение по состояниям системы.

Здесь g_i описывает вырождение E_i уровня энергии. Квантово-статистическому вычислению функции $Z = f(T)$ посвящено огромное число работ, поскольку ее знание дает практически все для равновесной системы с числом состояний N и при данной температуре T . Для кластера с уменьшенным числом N по сравнению с массивным твердым телом, естественно, появляются перспективы вычисления Z .

Так, если известны колебательные и вращательные уровни кластера и степень их вырождения, это дает возможность вычислить свободную

энергию кластера. Энергетическое распределение состояний для твердого тела существенно отличается от жидкости. При низких температурах плотность состояний больше для твердого тела, чем для жидкости. Однако при высоких температурах ситуация меняется, в результате чего появляется температура равновесного перехода T_{eq} из твердого в жидкое состояние. Таким образом, при низких температурах изменение ΔE определяется колебательными и вращательными уровнями твердого тела. С повышением температуры определяющую роль начинает играть энтропийный фактор, т. е. разупорядоченность движений, что характерно для жидкости. Величина T_{eq} (или температура плавления кластера) зависит от выбора модели расчета состояний твердого тела и жидкости и от числа состояний, т. е. от размера кластера. При $T = T_{eq}$ в системе присутствуют обе фазы — твердая и жидкая. На рис. 5.4 показано изменение $\ln Z$ от T , соответствующее этой модели.

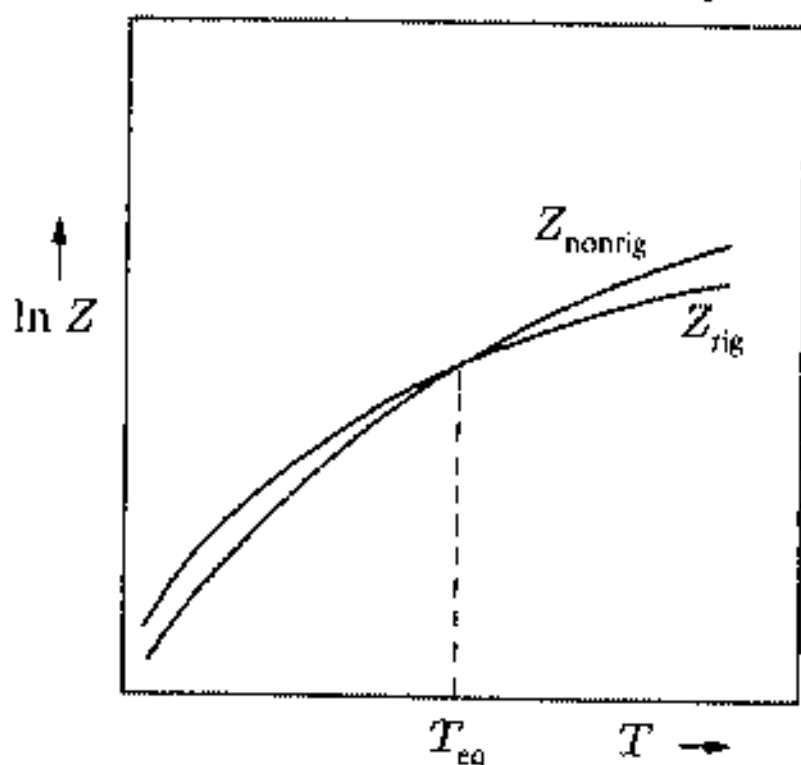


Рис. 5.4. Схематическое представление парциальных функций для твердого и жидкого кластера с изменением температуры: Z_{rig} — твердое состояние; Z_{nonrig} — состояние, отличное от твердого

Фактически, если имеется разумная аппроксимация расчета энергетических уровней и их вырождения, можно вычислить энергию и другие термодинамические параметры как некоторые усредненные термодинамические характеристики, которые могут быть более надежными, чем вычисленные для индивидуальных уровней энергии и вырождений. Однако кроме исследования твердого и жидкого состояний большой интерес представляет переходная область и условия стабильности этих двух форм кластера. Для этого необходимо вычислить их свободные энергии и определить минимумы, отвечающие стабильным состояниям. В качестве параметра, определяющего минимум свободной энергии, вводится параметр, соответствующий степени нежесткости кластера. Этот параметр нежесткости может быть определен, например, феноменологически путем сравнения двух выделенных спектроскопических частот или на микроскопическом уровне путем определения неупорядоченности и плотности дефектов. Оба пути определения параметра нежесткости должны давать крайние случаи жесткого твердотельного кластера и нежесткого жидкоподобного состояния. Вводится параметр нежесткости γ и определяется $\gamma = 0$ для жесткого состояния кластера и $\gamma = 1$ для нежесткого состояния [9].

Введение этого нового параметра приводит к тому, что энергии состояний, парциальные функции и свободные энергии становятся функциями γ .

При $T = T_{eq}$ в системе присутствуют обе фазы — твердая и жидкая. На рис. 5.4 показано изменение $\ln Z$ от T , соответствующее этой модели.

Фактически, если имеется разумная аппроксимация расчета энергетических уровней и их вырождения, можно вычислить энергию и другие термодинамические параметры как некоторые усредненные термодинамические харак-

В качестве расчета состояний для твердого тела можно использовать эйнштейновскую, дебаевскую модель или модель гармонического осциллятора, которые качественно дадут правильный результат для описания равновесного состояния кластера. Для жидкого состояния кластера используется модель Гартенхауза—Шварца [10], развитая первоначально для атомного ядра ядра.

Эта модель парного взаимодействия с притягивающими гармоническими силами дает эквидистантно расположенные уровни со степенью вырождения $(3N - 3)$ для кластера из N атомов. Эта модель дает достаточно подвижности, но не дает разваливаться жидкой капле. К аналогичному результату приводит микроскопическая модель дефектов. Оба подхода дают одинаковый результат: плотность состояний кластера меняется неодинаково при возрастании температуры и энергии и при высоких температурах плотность состояний жидкого кластера становится больше. При рассмотрении изменения свободной энергии $F(T, \gamma)$ с повышением температуры следует учесть, что при низких температурах заселены только низколежащие уровни для твердотельного состояния кластера, свободная энергия должна быть монотонно возрастающей функцией γ и свободная энергия твердого состояния ниже, чем жидкого. Однако когда температура увеличивается, свободная энергия вблизи нежесткого конца параметра γ будет уменьшаться из-за большего вклада члена $T\Delta S$ в выражении для свободной энергии (5.19) за счет большого числа доступных нежестких форм кластера. Тогда при некоторой температуре

$$\frac{\partial F(T, \gamma)}{\partial \gamma} = 0 \quad (5.22)$$

вблизи нежесткого предела изменения γ . Эта температура обозначается как температура замерзания T_f , поскольку твердотельное состояние стабильно только при температурах ниже T_f . Выше этой температуры $F(T, \gamma)$ имеет два минимума — один вблизи жесткой области ($\gamma = 0$), другой — вблизи нежесткой ($\gamma = 1$). Каждый минимум соответствует локально стабильной форме, которую можно сравнить, например, со стереоизомером. Для системы в равновесии будут присутствовать две формы в соотношении

$$\frac{(\text{жидкость})}{(\text{твердое тело})} = K_{\text{eq}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta F}{kT} \right\}, \quad (5.23)$$

где $\Delta F = F_{\text{liq}} - F_{\text{sol}}$. Две формы существуют в динамическом равновесии, каждый кластер находится либо в твердом, либо в жидком состоянии какое-то время. При температуре равновесия T_{eq} $\Delta F = 0$ и это отношение равно единице, при температурах ниже T_{eq} , но выше T_f преобладает твердотельное состояние, при температурах выше T_{eq} преобладает жидкое состояние. С повышением температуры характер свободной энергии все более изменяется и начинается уменьшение в сторону нежесткого

параметра, до тех пока температура не достигнет величины T_m , которая определяется подобным (5.22) выражением. Выше T_m существует только жидкое состояние кластера и зависимость $F(T, \gamma)$ монотонна и уменьшается с увеличением γ . На рис. 5.5 представлен вид свободной энергии в зависимости от γ при разных температурах, включая T_f , T_m .

Эта картина дает возможность представить читателю случаи, когда один из кластеров может иметь определенную температуру замерза-

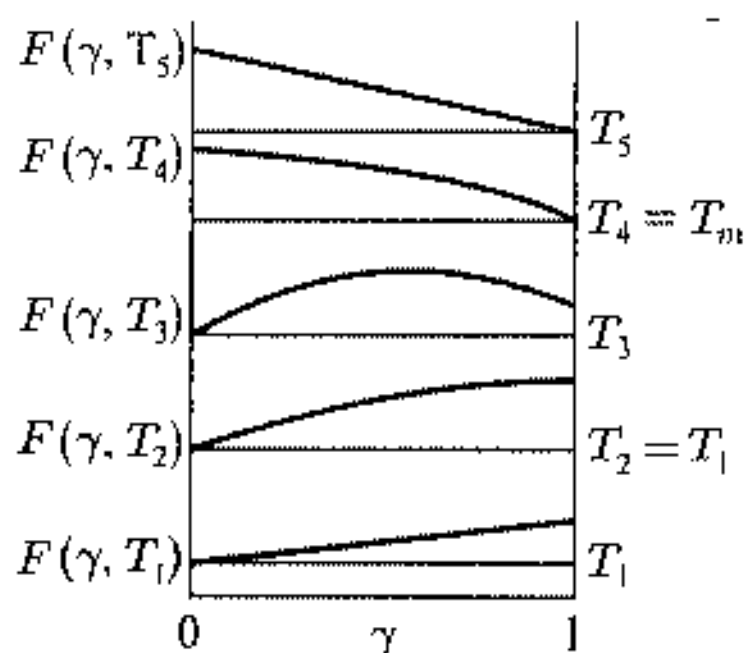


Рис. 5.5. Изменение свободной энергии в функции параметра жесткости γ для нескольких температур

ния, ниже которой стабильны только твердотельные формы, и определенную температуру плавления, выше которой стабильны только жидкие формы. Необходимо отметить, что для кластера температура плавления и температура замерзания не совпадают. Это описание в принципе пригодно для кластеров, которые обладают отчетливой твердой и жидкой формой и которые проводят достаточно времени, чтобы обозначить существование этих двух форм. В действительности, только некоторые кластеры удовлетворяют этим условиям [9]. На примере простейших кластеров из атомов инерт-

ных газов оказывается, что только кластеры Ag_7 , Ag_{13} , Ag_{15} и Ag_{19} удовлетворяют этим условиям. Другие кластеры — Ag_8 и Ag_{14} — имеют поверхность потенциальной энергии в виде формы потенциальной ямы с большими изношенными ступеньками, которые, однако, не позволяют образовывать стабильных твердых или жидких состояний. Еще один тип кластера Ag_{17} совершает быстрые флуктуации из твердого в быстрые состояния, так что вообще не приходится говорить о существовании твердого и жидкого состояния, а можно говорить о состоянии, подобном слякоти. На рис. 5.6 изображены три вида потенциальных ям, из которых только верхняя приводит к возникновению фазового равновесия, прокомментированного ранее.

Интересен и временной аспект существования твердой и жидкой фазы в кластерах и переходов между ними. Сколько надо времени, чтобы наблюдать фазу? В рамках термодинамики, естественно, нельзя ответить на этот вопрос, и необходимо вернуться к динамике процесса. Все должно определяться временем равновесия процесса и временем измерения. Для больших времен наблюдения по сравнению с временем установления равновесия можно получать усредненную картину по времени от отдельных фаз, при малых временах будут получаться характерные для данной температуры снимки с меняющимся соотношением фаз.

В п. 5.1 и 5.2 уже приводились данные о плавлении кластеров и о существовании твердо-жидкого состояния. Использовались также измерения ширины спектральных линий. Так, линии молекул меток, например

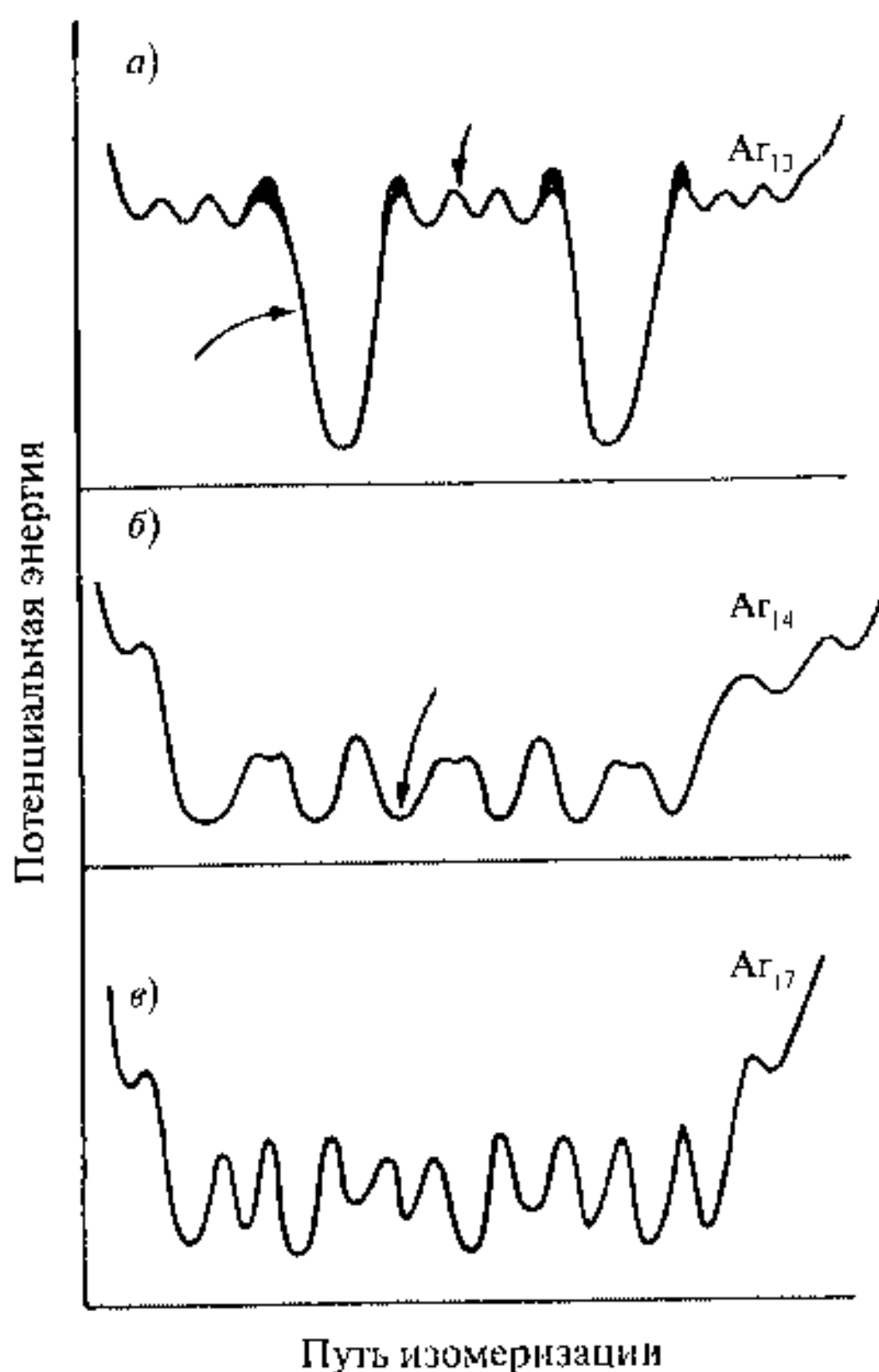


Рис. 5.6. Схема поверхности потенциальной энергии для трех сортов аргонового кластера: *a)* Ag_{13} соответствует возможным твердому и жидкому состояниям кластера; *б)* — Ag_{14} ; *в)* — Ag_{17} соответствуют флуктуативным состояниям без выделения твердого и жидкого состояний

карбазола, прикрепленных к кластерам аргона, уширялись и сдвигались при повышении энергии, что интерпретировалось плавлением кластеров аргона [11].

5.4. Компьютерные модели кластеров

Динамика перехода в кластерах и области существования твердотельного и жидкого состояния могут изучаться с помощью методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). В методах МК фазовое пространство моделируется стохастическими процессами при данной температуре и потенциале. В методах МД решаются уравнения движения для каждого атома в кластере в поле заданного потенциала. В случае применения методов МД при постоянной энергии можно наблюдать про-

цессы за реальные времена. При вычислениях динамики кластеров аргона применяется обычно парный потенциал Леннарда—Джонса, причем первоначальные координаты соответствуют структуре с минимальной потенциальной энергией. Затем систему можно нагреть и следить за состоянием кластера. Временные интервалы компьютерного вычисления могут быть разные, например, для Ag используется интервал 10^{-14} с, для кластеров с большим внутрикластерным взаимодействием временной шаг может быть короче. Для примера на рис. 5.7 показано превращение во времени кластеров Ag_{13} с различной кинетической энергией.

При низкой температуре (рис. 5.7 а) наблюдается твердое состояние кластера, с низкой кинетической энергией (колебательной температурой), причем форма кластера — икосаэдр. Повышение температуры приводит к плавлению кластера и появлению рыхлой структуры (рис. 5.7 б). Промежуточная температура (рис. 5.7 в) соответствует бимодальному распределению энергии: более широкое — переохлажденной жидкости; более узкое — горячему твердому состоянию кластера. Для изучения динамики кластера вводится ряд параметров — статические и динамические.

Статические параметры:

1. Средняя кинетическая энергия, которая представляет собой температуру, усредненную по $(3N - 6)$ степеням свободы

$$T = \frac{2\langle E_{кин} \rangle}{(3N - 6)k}, \quad (5.24)$$

где N — число атомов, k — постоянная Больцмана, $\langle E_{кин} \rangle$ — средняя кинетическая энергия. Могут быть вычислены кратковременные (несколько периодов колебаний) или долговременные величины (охватывающие все время вычисления). Как уже было показано на рис. 5.7, траектория энергии может быть разделена на сегменты, соответствующие твердотельному и жидкостному состояниям кластера.

2. Относительная среднеквадратичная флуктуация длины связей.

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \cdot \sum \frac{((r_{ij}^2) - (r_{ij})^2)^{1/2}}{(r_{ij})}. \quad (5.25)$$

Здесь усреднение предполагается по всему времени траектории.

Динамические параметры:

1. Среднеквадратичное смещение атомов в кластере по формуле (5.1), где усреднение может идти независимо по ряду временных интервалов. Наклон зависимости $\langle r^2(t) \rangle$ дает коэффициент диффузии (5.2).

2. Нормализованная автокорреляционная функция скорости

$$C(t) = \frac{(V(t) \cdot V(0))}{(V^2(0))}. \quad (5.26)$$

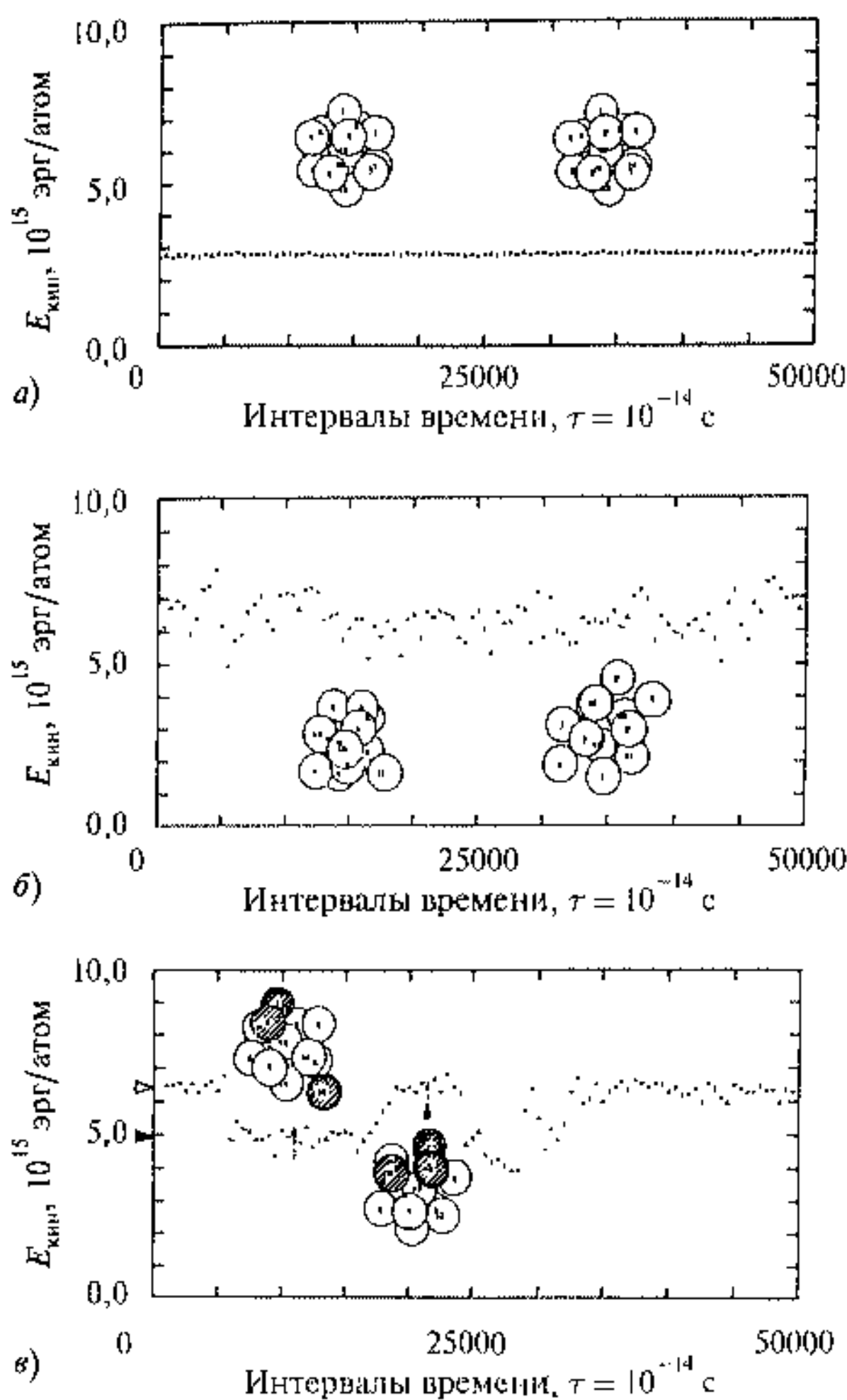


Рис. 5.7. Превращение кластеров Ag_{13} во времени с помощью компьютерного моделирования: а) твердый кластер; б) жидкий кластер; в) зона сосуществования твердого и жидкого состояний кластера [12]

3. Корреляционный спектр

$$I(\omega) = 2 \int C(t) \cos \omega t \, dt. \quad (5.27)$$

(Представляет собой отображение Фурье автокорреляционной функции скорости.)

Результаты компьютерного моделирования рассматриваются на примере исследования с помощью МД кластера Ag_{13} . На рис. 5.8 показаны

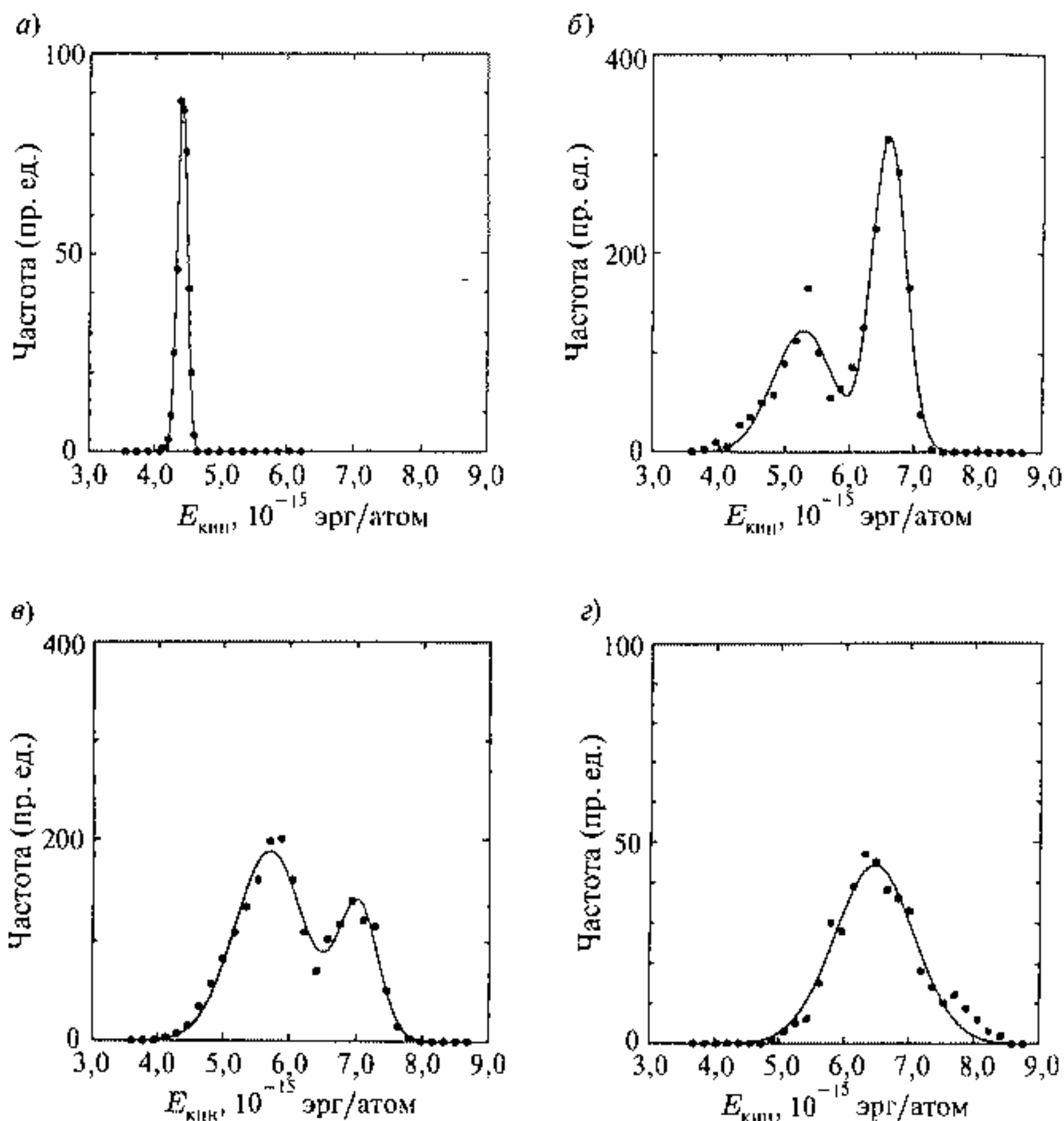


Рис. 5.8. Распределение средней кинетической энергии для различных энергий кластера Ag_{13} (область температур $10 \div 40$ К). Сплошные кривые — результат обработки с распределением Гаусса: *а*) жесткий (твердотельный) предел компьютерной симуляции, $E = -4,72 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; *б*) — интервал $E_f < E < E_m$ при $E = -4,04 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; *в*) интервал сосуществования твердой и жидкой фазы $E_f < E < E_m$, $E = -3,88 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; *г*) нежесткий (жидкостной) предел компьютерных вычислений $E = 3,61 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом

распределения средней кинетической энергии кратковременных траекторий в зависимости от энергии для различных состояний кластера. Ниже E_f наблюдается только твердое состояние кластера с узким гауссовым распределением энергии (рис. 5.8 *а*).

Частотный корреляционный спектр скорости для этого предела также соответствует твердотельным колебаниям (рис. 5.9 *а*).

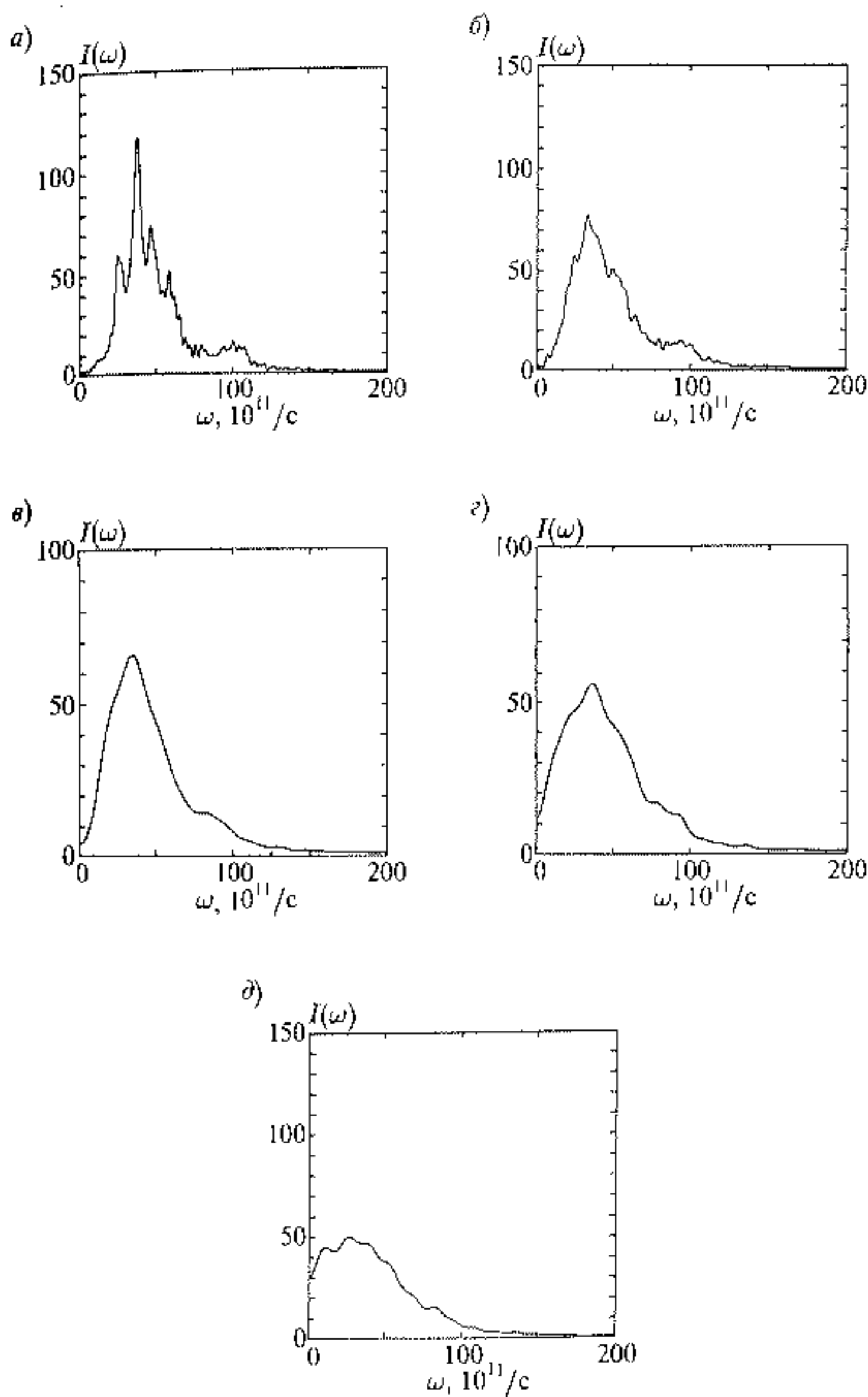


Рис. 5.9. Частотный корреляционный спектр для ряда энергий кластера Ag_{13} : а) твердотельный предел $E = -4,92 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; б) твердотельный предел вблизи плавления $E = -4,36 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; в), г) интервал сосуществования твердой (в) и жидкой (г) фазы $E = -4,13 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом; д) нежесткий (жидкостной) предел компьютерных вычислений $E = 3,61 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом

Вблизи E_f наблюдается умягчение колебательного спектра, однако диффузионных движений пока нет (при $\omega = 0$ отсутствует постоянная компонента скорости движения атомов, характеризующая непрерывную диффузию, рис. 5.9 б).

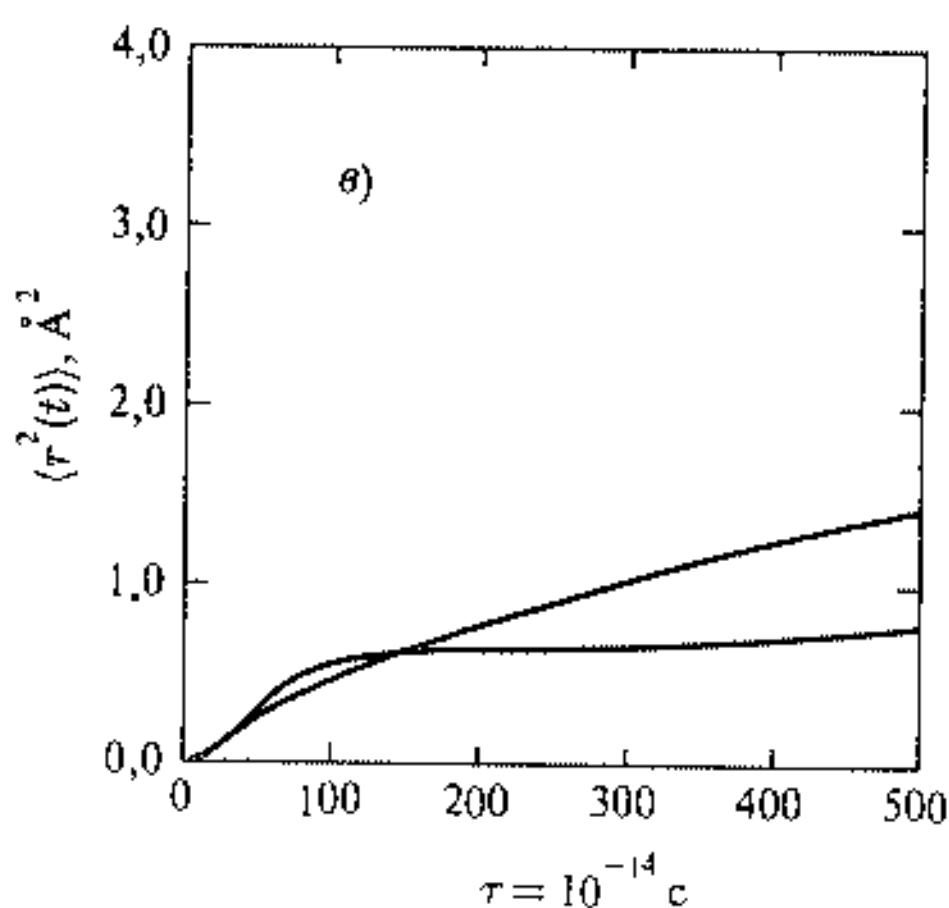
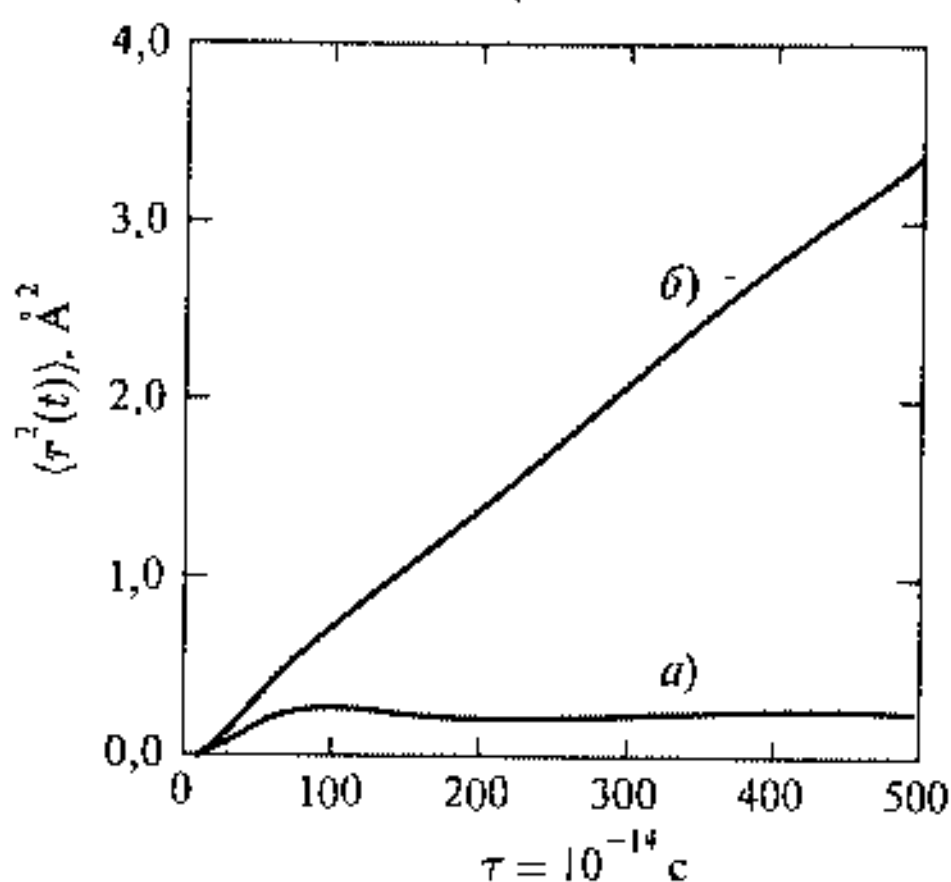


Рис. 5.10. Среднеквадратичные атомные смещения для кластера Ag_{13} в функции времени: а) твердое тело (см. также рис. 5.7 а); б) жидкость (рис. 5.7 б); в) область сосуществования по данным двух пиков

ны $\langle r^2 \rangle$ связан с величиной D (5.2.) (рис. 5.10 б), промежуточная температурная область $\langle r^2 \rangle$, полученная по двум пикам для жесткого и нежесткого состояний, характеризуется двумя кривыми — твердотельной и жидкостной — с атомной диффузией (рис. 5.10 в).

В интервале $E_f < E < E_m$ кластер показывает сосуществование двух фаз — низкоэнергетической и высокоэнергетической (рис. 5.8 б, в), частотный спектр все более расплывается и появляется диффузия (рис. 5.9 б, в). Наконец, дальнейшее увеличение энергии ведет к переходу кластера полностью в жидкостное состояние с одной широкой гауссовой линией в энергетическом спектре и размытой суммарной линией в частотном спектре при возрастании диффузии (рис. 5.8 г, 5.9 д).

Картину превращения кластера при увеличении его энергии и температуры наглядно можно проследить также по изменению среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle$. На рис. 5.10 показано изменение величины $\langle r^2 \rangle$ в трех режимах поведения кластера — твердотельном, жидкостном и интервале твердо-жидкостного состояния.

Компьютерные данные показывают, что на больших временах устанавливается характерная для данного твердого состояния кластера атомная динамика (рис. 5.10 а), в то время как для жидкого состояния наблюдается непрерывная диффузия, причем наклон величин

Еще одной компьютерной характеристикой для диагностики поведения кластера служит среднеквадратичное отклонение длины связи от средней величины — δ (рис. 5.11).

Как и ранее в п. 5.1, принимая критерий Линдемана о том, что при плавлении вещества подобные характеристики возрастают в 10 раз, легко сделать вывод о том, между 30 и 40 К происходит плавление кластера.

Представляет интерес проследить динамические характеристики кластеров с переменным числом атомов, что и было выполнено [13] для кластеров Ag_N с $N = 7 \div 33$.

Так же как и для квантостатистической модели (п. 5.3.) существуют значительные различия в зависимости от размера и структуры кластера. Так кластеры с $N = 7, 9, 11, 13, 15, 19$ демонстрируют сосуществование твердого и жидкого состояний подобно тому, как это наблюдалось для кластера Ag_{13} (рис. 5.12).

Величины ΔT_c определяются как разность между наибольшей кинетической энергией T_m , при которой наблюдается жидкостная форма, и минимальной энергией T_f . Кластеры с $N = 7, 13, 19$ показывают относительно большие значения ΔT_c , в то же время для кластеров с $N = 8, 14, 20$ отсутствует бимомиальное распределение энергий и области сосуществования твердой и жидкой фазы. Кластеры с $N = 9, 15$ демонстрируют области сосуществования твердой и жидкой фазы, хотя области сосуществования меньше, чем для $N = 7$ и 13. Далее выше $N = 19$ уже не наблюдается бимодального распределения. Общая

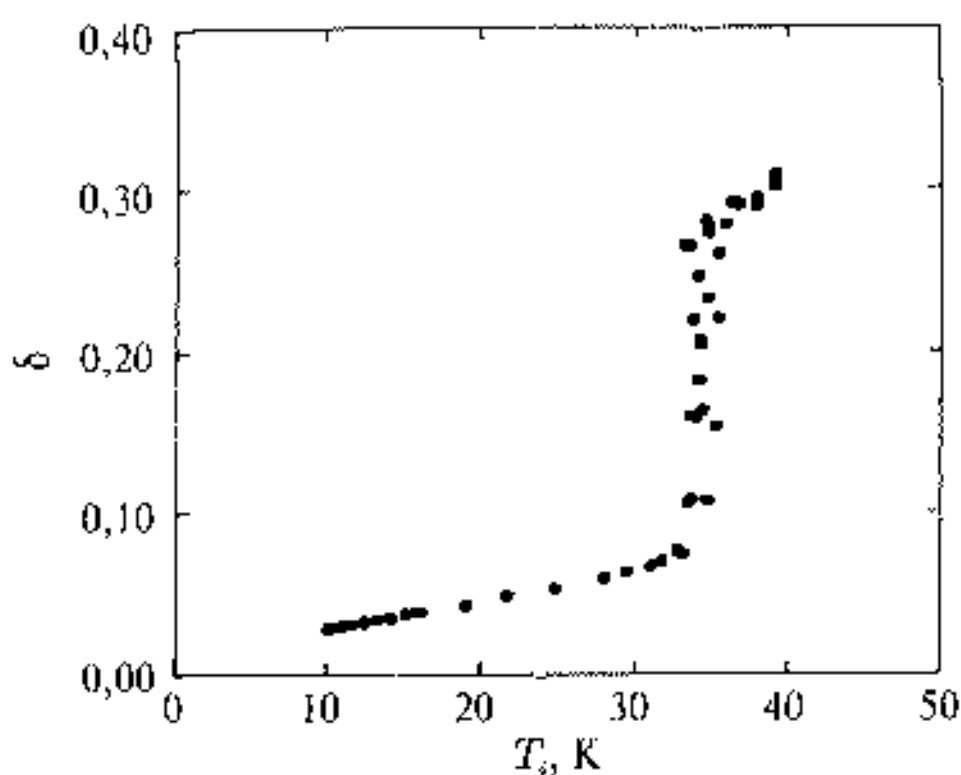


Рис. 5.11. Среднеквадратичное отклонение для ближайших соседей в функции температуры для кластера Ag_{13}

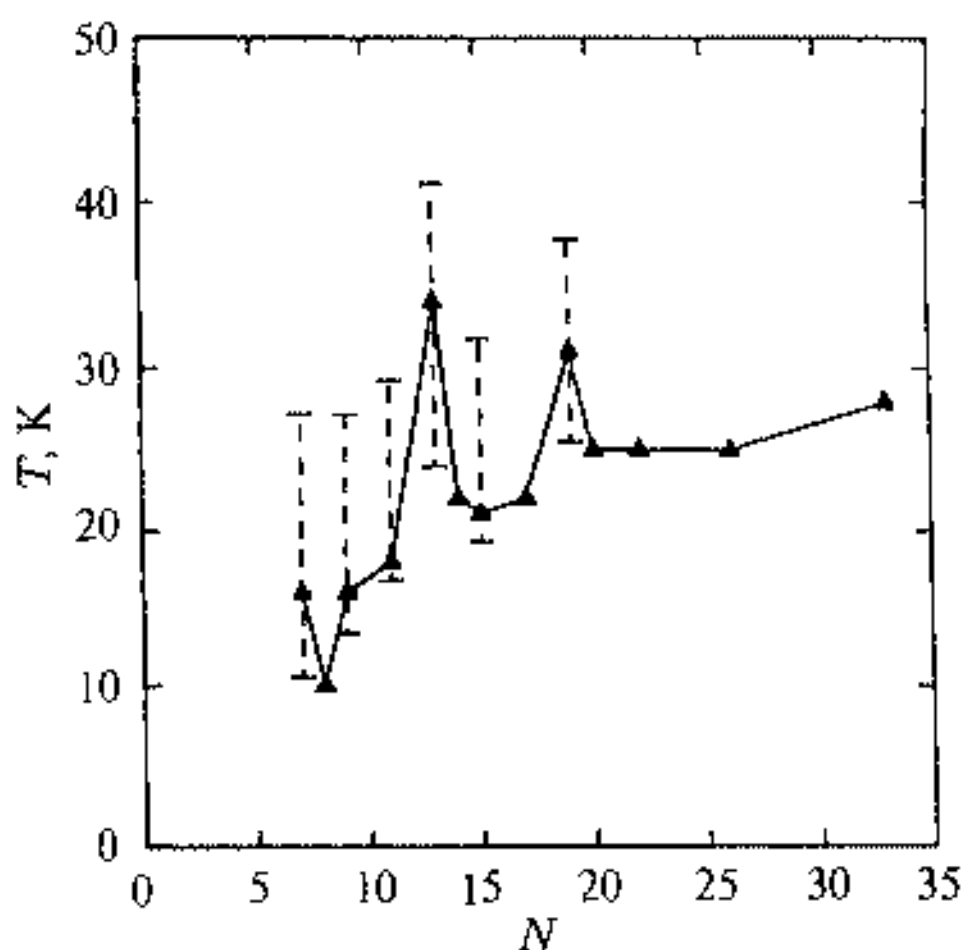


Рис. 5.12. Зависимость температуры плавления от размера кластера и области сосуществования твердого и жидкого состояний. Пунктирные линии соответствуют разнице температур кластеров — $\Delta T_c = T_m - T_f$, для которых наблюдаются бимодальные формы динамики кластера [13]

тенденция уменьшения температуры плавления кластера с уменьшением его размера совпадает с предсказанной и наблюдаемой для всех предыдущих моделей кластеров (п. 1.1, 1.2, 1.3). Кроме того, здесь возникают максимумы стабильности с размерами кластера $N = 13, 19$, которые могут быть названы магическими и обоснование которых может быть обосновано плотностью атомной упаковки.

5.5. Фрактальные модели кластеров

Изолированные нанокластеры представляют собой модель, весьма интересную для изучения свойств кластеров. Однако происходящая в природе агрегация кластеров приводит к возникновению нового типа кластеров, которые стали предметом интенсивного компьютерного моделирования. Речь идет о самоорганизующихся наноструктурах под названием фрактальные кластеры и хотя объединению нанокластеров в наноструктуры и их свойствам будут посвящены дальнейшие пункты книги, тем не менее уместно рассмотреть эти модели в пункте о кластерных моделях.

Основное свойство фрактального кластера связано с уменьшением средней плотности вещества в объеме, ограниченном кластером. Такой агрегат представляет собой объединение первичных кластеров, включающих N атомов, которые образуют рыхлую надмолекулярную структуру. Под фрактальным кластером подразумевается агрегат с минимальным размером составляющей частицы (кластером) — r_0 и максимальным размером — r_{fr} , характеризующим размер самого фрактального кластера, и обладающий свойством самоподобия (масштабной инвариантностью). Эти свойства можно записать в виде формулы

$$N(r) \sim \left(\frac{r}{r_0} \right)^D, \quad (5.28)$$

где $N(r)$ — число частиц в объеме с линейным размером r ($r_0 \leq r \leq r_{fr}$); D — фрактальная размерность.

Фрактальная размерность представляет собой показатель несовершенства системы.

Она всегда удовлетворяет неравенству $D < d$, где d — размерность обычного (евклидового) пространства, $d = 2$ для поверхности, $d = 3$ для объема. Свойство самоподобия для случайно расположенных частиц (кластеров), составляющих фрактальный кластер, сводится к следующему: если в разных частях фрактального кластера выделить достаточно большое число равнообъемных частей, то в среднем они будут содержать одинаковое число первичных частиц. Таким образом, рост кластера сопровождается увеличением объема пустот. В качестве размера кластера r_{fr} используется усредненная граница $R_{fr} = ((R^2))^{1/2}$, где (R) — усредненное по распределению частиц во фрактальном кластере расстояние от рассматриваемой точки кластера до его центра масс. Другой способ определения

фрактальности состоит в использовании корреляционной функции

$$\rho(r) = \text{const} \cdot r^{-\alpha} \quad (5.29)$$

средней плотности кластера на расстоянии r от некоторой точки кластера. При этом $D_\alpha = d - \alpha$. При формировании фрактального кластера учитываются способ его формирования, характер движения объединяющих его частиц и характер взаимодействия частиц (вероятность прилипания). Рассматриваются две модели формирования фрактальных кластеров: модель диффузионно-лимитируемой агрегации (ДЛА) и кластер-кластер агрегации (ККА). Первая предполагает, что рост фрактального кластера происходит за счет постепенного прилипания исходных частиц (кластеров) к образованному начальному фрактальному кластеру. Вторая модель включает двухстадийность образования ФК: первая стадия состоит из образования более мелких фрактальных кластеров, вторая — включает объединение более мелких кластеров в более крупный фрактальный кластер [14].

На рис. 5.13 приведен для примера вид двумерного фрактального кластера, полученного с помощью компьютерного моделирования и включающего 10^6 первичных частиц. Моделирование осуществлялось с помощью модели ДЛА.

Обе модели предполагают, что вероятность прилипания первичных частиц близка к единице. При слабом прилипании частиц используется модель кластерной агрегации с ограничением реакционной способности — РОКА. Такой тип агрегации приводит к более глубокому проникновению первичных частиц (кластеров) друг в друга и способствует образованию более компактных фрактальных кластеров. Варьируя энергию связи между частицами и характерные времена броуновского движения (диффузии) частиц, можно изменить коэффициенты прилипания и компактность структуры фрактального кластера и перейти от ДЛА-структуры к РОКА-структуре. Компьютерное моделирование образования фрактального кластера состоит, таким образом, в варьировании траекторий движения каждой пробной частицы от момента ее запуска до слияния с кластером.

Все предыдущие модели образования фрактального кластера предполагали, что первичные частицы диффундируют в пространстве, совершая броуновское движение, поскольку концентрация первичных частиц велика в области роста фрактального кластера. В случае малости их концентрации длина свободного пробега будет превышать область

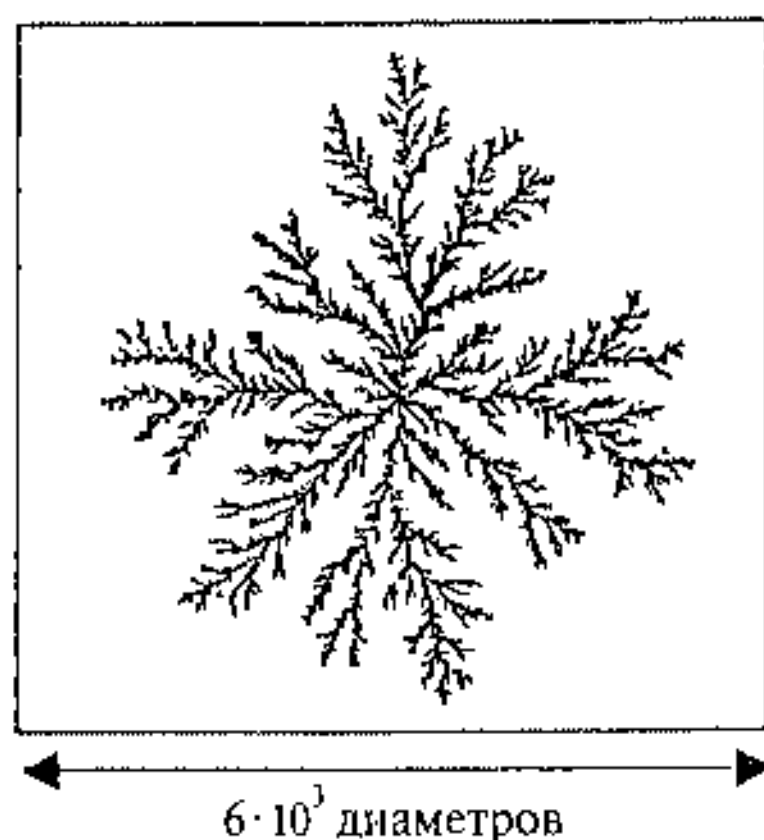


Рис. 5.13. Компьютерная модель двумерного фрактального кластера [15]

формирования фрактального кластера и криволинейные траектории заменяются на прямолинейные. Компьютерное моделирование дает возможность проанализировать чувствительность реальных структур к изменению фрактальности, размеров первичных частиц и конечного кластера, вероятности слипания, скорости диффузии и формы траектории движения частицы. Ниже приводится таблица, в которой приведены данные компьютерного моделирования сборки фрактальных кластеров в зависимости от модели сборки, характера траектории движения и размерности пространства.

Таблица 5.1

Фрактальная размерность кластера, образовавшегося при разных способах агрегации твердых частиц [14]

Модель агрегации		Размерность пространства	
Тип образования	Характер движения частиц	$d = 2$	$d = 3$
Кластер-частица	Прямолинейная траектория	2	3
	Броуновское движение (ДИА-модель)	$1,68 \pm 0,02$	$2,46 \pm 0,05$
Кластер-кластер	Прямолинейная траектория	$1,54 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,08$
	Броуновское движение (ККА-модель)	$1,44 \pm 0,04$	$1,77 \pm 0,03$
	(РОКА-модель)	$1,55 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,06$
		$1,60 \pm 0,01^*$	$2,11 \pm 0,02^*$

* Для полидисперсной смеси

Отметим, что фрактальность минимальна для ККА-модели и может быть повышена в РОКА-модели за счет ослабления межчастичного взаимодействия.

Объединение частиц во фрактальный кластер может происходить не только по одноточечной схеме контакта, но и многоточечной. Так, первый контакт может быть нежестким и частицы могут поворачиваться до следующего контакта, и только после третьего контакта возникает достаточно жесткая связь. Это приводит к повышению фрактальной размерности кластера. При формировании фрактального кластера следует учитывать также анизотропию окружающей среды, наличие электромагнитных полей и участие поверхности.

Важное значение при формировании фрактального кластера имеет соотношение времен формирования первичных частиц и объединения этих частиц во фрактальный кластер. В газовой фазе основными параметрами, управляющими этим соотношением, являются температура и природа среды. В жидкой фазе, в частности в растворах, появляются также параметры концентрации раствора, рН среды, наличие ПАВ.

Фрактальные кластеры экспериментально наблюдались в газовой фазе при конденсации паров испаряемых металлов. Так, фрактальные кластеры исследовались при конденсации паров Fe и Zn и имеют фрактальную размерность 1,5 [16].

Изучение фрактальных кластеров Co, полученных при конденсации в атмосфере Ar ($\sim 1,33$ кПа), показало, что средний размер и фрактальность зависят от давления Ar [17].

Так, при давлении аргона $0,1 \div 1,0$ кПа $D = 1,75 \div 1,90$, а средний радиус кластера 8 нм. Увеличение давления аргона приводит к возрастанию среднего радиуса и увеличению фрактальной размерности до величины $D = 1,90 \div 2,05$. Близкую размерность $D = 1,75 \div 1,85$ имеют фрактальные кластеры. Фрактальная размерность уменьшается при замене инертного газа на вакуум. Для образования фрактальных кластеров большое значение имеет и способ испарения. Так, фрактальная размерность агрегатов Fe и Ti, синтезированных в паро-плазменной области под действием лазера, составляет 1,8 [18], а в случае электровзрывного испарения металла — 1,6 [16].

При этом средний размер частиц, образующих фрактальный кластер, при лазерном испарении составляет 20 нм, что значительно выше, чем при электровзрывном процессе — $3 \div 4$ нм.

Результаты по образованию фрактальных кластеров в растворах [9] показывают, что время формирования фрактального кластера можно регулировать за счет изменения рН среды. При этом время формирования определяет механизм образования кластера. На малых временах (несколько минут и менее) кластер имеет фрактальную размерность 1,75, что соответствует ККА-модели. Увеличение времени роста фрактального кластера (часы и сутки) и изменения рН приводят к возрастанию величины D до 2,05, что соответствует замене ККА-механизма формирования на РОКА-режим. Смена режима формирования фрактального кластера может наблюдаться и при изменении природы растворителя. Так, для криохимического синтеза фракталов путем криохимической со-конденсации паров серебра [19] наблюдались различные фрактальные размерности в зависимости от растворителя: 1,9 (изопропанол), 1,7 (ацетонитрил), 1,5 (толуол). При этом средний размер первичных частиц во фрактальном кластере составлял 16,0, 21,0 и 9,4 нм соответственно. Различие во фрактальных размерностях свидетельствует о смене механизма формирования (табл. 5.1). Таким образом, задачи компьютерного моделирования фрактальных кластеров многопараметрические и должны включать как структурообразующие, так и кинетические факторы.

5.6. Оболочечные модели кластера

Все предыдущие кластерные модели так и или иначе были связаны с атомной структурой кластера или с его атомной динамикой. Этот пункт будет включать электронный аспект построения моделей кластера. Толчком для построения таких моделей послужило обнаружение магических чисел для щелочных и других простых металлов, однако основа построения была заложена много раньше при объяснении электронных оболочек атомов и трактовке на этой основе Периодической системы Менделеева. Действительно, для простых металлов, обладающих электронной оболочкой с одним электроном поверх заполненных электронных оболочек, можно представить кластер в виде капли с изменяющимся размером, переменным числом атомов и, следовательно, с переменным числом электронов. Можно думать, что такие кластеры позволяют организовать свою Периодическую таблицу, в которой кластер рассматривается как квазиатом. Так, если читателю нужно получить золото, имеющее порядковый номер в Периодической таблице 79, то надо взять, к примеру, кластеры Na_{79} , включающие 79 атомов натрия и соответственно 79 электронов, как элементарные кирпичики для построения вещества. Точно также можно получить и не менее необходимый уран, если взять кластеры натрия Na_{92} , включающие 92 атома натрия. Различия, однако, между U и Na_{92} существенные. Прежде всего, все положительные заряды сконцентрированы в ядре урана, в то время как в кластере натрия они распределены среди электронов. Далее, кластер Na_{92} не обладает делением подобно урану. Размеры кластера Na_n возрастают с увеличением числа составляющих его атомов натрия, а все атомы от водорода до урана приблизительно имеют один и тот же размер.

Однако идея построения электронной оболочечной модели кластера следует также из построения оболочечной модели ядра и понимания структуры атомного ядра. Ядро состоит из протонов и нейтронов со спином половина на частицу и подчиняется принципу Паули при его построении. Однако в отличие от атома в ядре между нуклонами действуют силы притяжения (а не отталкивания, как между электронами в атоме) и размер ядра увеличивается при увеличении числа нуклонов в кластере. Сила взаимодействия между двумя нуклонами имеет максимум на характерном размере, что подобно действию вандерваальсовых сил и совершенно отлична от далекодействующих кулоновских сил между электрическими зарядами в атоме. Если теперь строить кластерную модель по принципу организации нуклонов в ядре, то можно использовать объединение атомов инертных газов за счет вандерваальсовых сил при низких температурах.

Макроскопические количества таких газов, как Хе, Кг, Аг, Не действительно образуют молекулярные кристаллы при охлаждении. Для атомов Не это не так. Специфика вандерваальсовых сил между атомами гелия позволяет образовывать среду с плотностью, подобной другим инертным газам. Однако атомы гелия обладают столь малой массой, что энергия нулевых колебаний превосходит вандерваальсовы силы притяжения

и в результате твердого кристалла не образуется. Существуют, однако, квантовые обменные взаимодействия между атомами гелия, которые сохраняют притяжение и позволяют образовывать устойчивую систему. При сверхнизкой температуре гелий образует квантовую жидкость с плотностью, определяемой силой взаимодействия между атомами. Степень атомной делокализации определяется длиной свободного пробега, которая для ${}^3\text{He}$ возрастает обратно пропорционально температуре и может превосходить размер кластера-капли. Каждый атом в кластере может быть описан волновой функцией, протяженность которой охватывает весь кластер. Необходимо отметить, что атомы ${}^3\text{He}$ — фермионы, поскольку ядро ${}^3\text{He}$ обладает спином половина, а два электрона дают, согласно принципу Паули, нулевой суммарный спин в основном состоянии.

В результате атом ${}^3\text{He}$ имеет суммарный спин половина подобно нуклону в ядре.

Подобно ${}^3\text{He}$ ядра не могут кристаллизоваться. Их поведение напоминает жидкую каплю, что подтверждается механизмом их деления. Таким образом, очевидно подобие жидкой капли-кластера ${}^3\text{He}$ и атомного ядра. Многочисленные исследования и расчеты подтверждают, что в ядре каждый нуклон можно уподобить отдельной частице, движущейся квазинезависимо в некоем усредненном поле. В результате и ядро, и кластер, составленный из ${}^3\text{He}$, могут служить объектом расчета с помощью уравнения Шредингера уровней энергии и собственных значений в поле потенциала для одной частицы. Этот потенциал должен иметь плоскую форму внутри капли-кластера и увеличиваться до некоторой величины

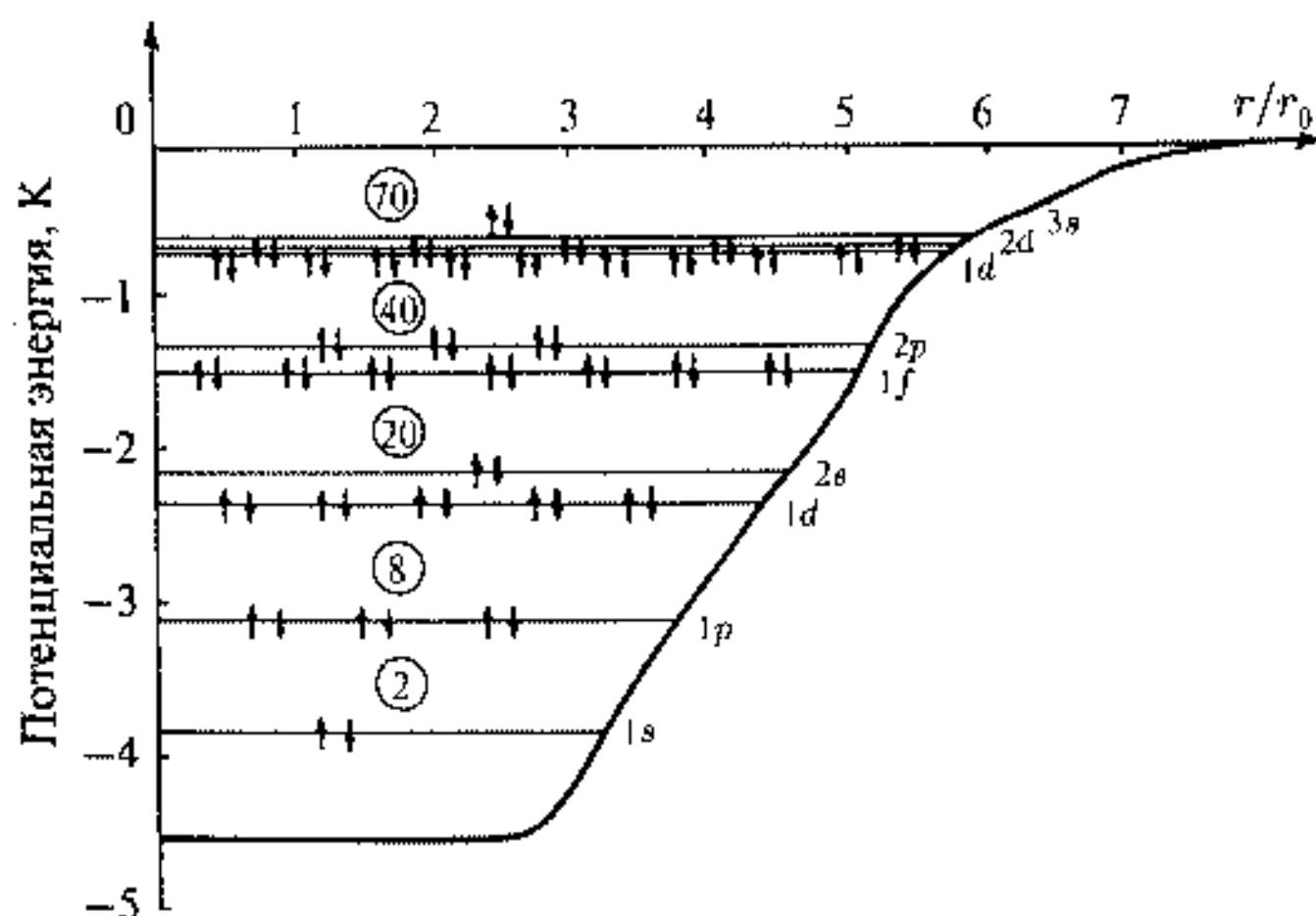


Рис. 5.14. Вид одночастичного потенциала среднего поля и собственные значения ${}^3\text{He}$ для кластера-капли ${}^3\text{He}_{70}$. Параметры радиального поля были оценены из значений плотности, энергии связи, поверхностного натяжения, сжимаемости и теплоемкости для массивного образца ${}^3\text{He}$ -жидкости при низкой температуре [19]

вблизи поверхности кластера. Вид такого потенциала показан на рис. 5.14. Для сферического кластера ${}^3\text{He}_{70}$ каждое собственное значение энергии волнового уравнения характеризуется квантовым числом углового момента l и суммарное квантовое состояние изображается путем заполнения атомами ${}^3\text{He}$ $2(2l + 1)$ уровней — собственных значений энергии. Эта картина действия усредненного статического потенциала, которая также предполагает отсутствие межатомного взаимодействия. Как это следует из рис. 5.14, различные l -состояния объединяются в полосы с щелями между ними. На рисунке показано, как получаются магические числа атомов при заполнении уровней кластера. Эти числа представляют собой замкнутые оболочки кластера. Эта модель хорошо предсказывает различие в энергии связи различных кластеров, но не суммарную энергию связи кластера. Для ядер существует подобная оболочечная структура, однако с несколько другими магическими числами.

Возвращаясь к металлическому кластеру-квазиатому и его оболочечной структуре, обратимся к рис. 5.15.

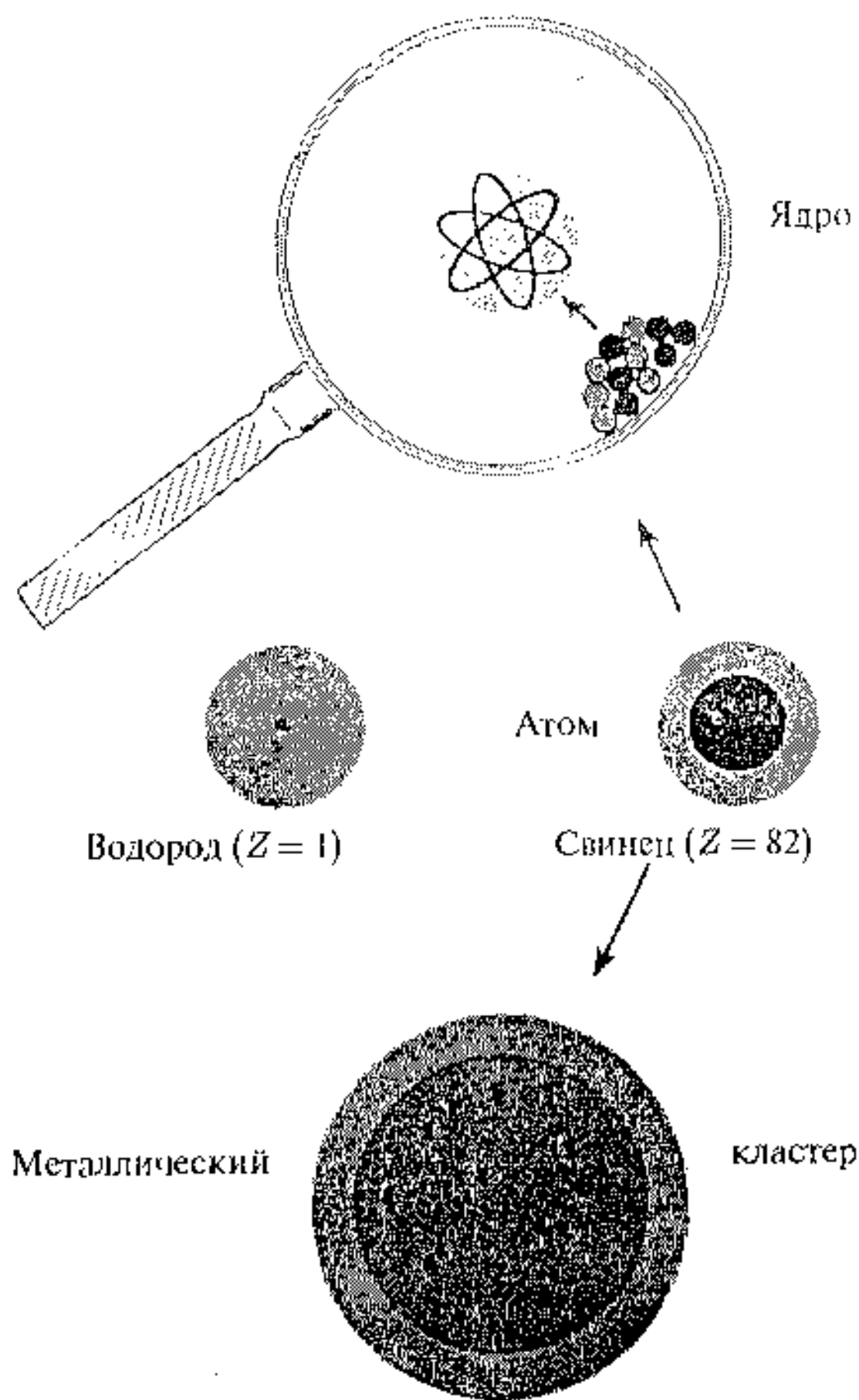
Атом можно себе представить в виде квантованного электронного газа при нулевой температуре. Для фиксирования газа нужна ограничивающая среда, роль которой играет кулоновское поле ядра (точно так же гравитационное поле Земли для удержания атмосферы).

Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронный газ не подвержен конденсации при низкой температуре. Происходит квантование в газовом состоянии с нулевой энтропией и образованием оболочечной структуры. Для ядра и ${}^3\text{He}$ не нужна внешней границы для конденсации. Они образуют жидкость, однако силы связывания недостаточны, чтобы вызвать кристаллизацию. Ядро и кластер из ${}^3\text{He}$ квантуются в жидком состоянии при понижении температуры ниже некоторой критической. В случае образования сферической капли образуется ярко выраженная оболочечная структура.

Металлические кластеры представляют собой некий гибрид между атомной и ядерной системами. Они более сложны, поскольку состоят из разного сорта частиц с разными массами. В расплавленном состоянии кластеры можно представить себе в виде плазмы, которая удерживается дальнедействующими силами с плотностью, характерной для каждого элемента. Из-за огромной разницы в массах положительные ионы образуют классическую жидкость, в то время как электроны при той же температуре формируют квантовую среду в основном состоянии. Эти электроны и образуют оболочечную структуру и магические числа в кластерах. Экспериментальные наблюдения оболочечной структуры [21] показывают, что магические кластеры имеют сферическую форму и что энергия изменения электронных уровней превосходит общие изменения энергии кластера, несмотря на огромный вклад тепловой энергии и наличие многочисленных изомерных конфигураций.

В кластере ионы представляют, таким образом, медленно меняющийся фон приблизительно постоянной плотности и формы, при которых электроны квантуются.

Рис. 5.15. Изображение атома, ядра и кластера щелочного металла. Вверху изображено ядро. Делокализованные волновые ферми-частицы показаны в виде эллипсоидальных орбит, представляющих нуклон. Атомы водорода и свинца изображены с темной областью в виде ядра и электронной газовой оболочкой. Кластер простого металла включает электронную оболочку из электронов проводимости и положительно заряженное ядро в виде некоторой среды (желе). Это ядро представляет собой многочастичное вещество (черные зигзаги) [20]



Первое приближение в расчете уровней металлического кластера использует постоянное среднее поле для квантования электронов с учетом притяжения и отталкивания. На рис. 5.16 приведены результаты расчета для сферического кластера Na_{20} [22] в приближении модели желе.

Для развития оболочечной модели кластеров, содержащих большее количество атомов, поучительно остановиться более подробно на оболочечной модели ядра, имея в виду также ее кластерную и капельную аналогию. Для того чтобы описать движение нуклона в ядре, используется потенциал Вуда—Саксона [23] в виде

$$V(r) = \frac{V_0}{[1 + \exp(r - R/a)]} \quad (5.30)$$

Типичные параметры потенциала $V_0 = -50 \cdot 10^6$ эВ, $R = r_0 A^{1/3}$, где радиус Вигнера—Зейтца $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-15}$ м, A — суммарное число нуклонов

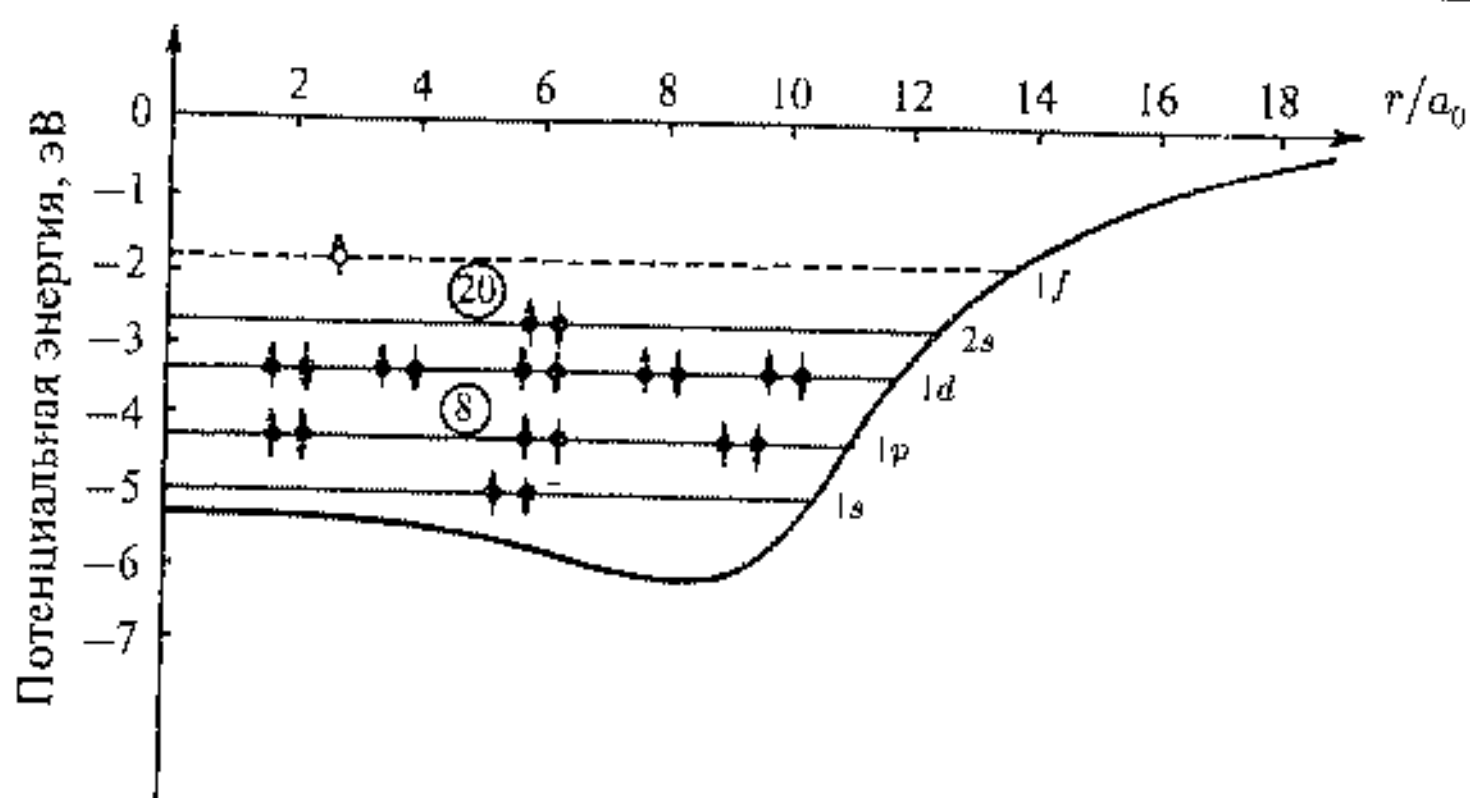


Рис. 5.16. Электронный потенциал для сферического кластера Na_{20} с одноэлектронными уровнями. Показаны магические числа и заполнение электронных уровней. Светлым кружком показан предполагаемый 21-й электрон

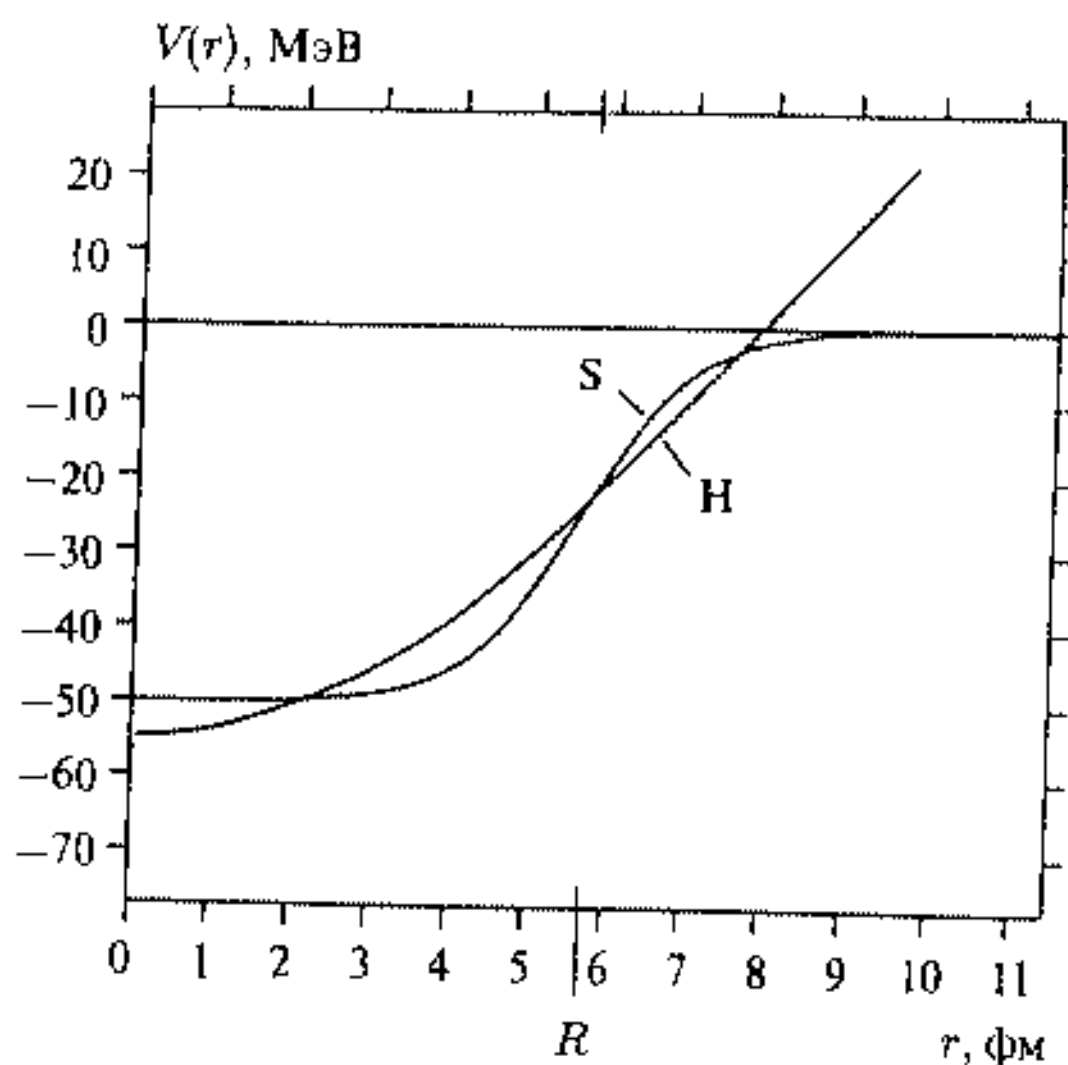


Рис. 5.17. Потенциал Вуда—Саксона (S) и потенциал гармонического осциллятора (H)

(массовое число), $a = 0,65 \cdot 10^{-15}$ м — толщина поверхностного слоя ядра. На рис. 5.17 приведен вид этого потенциала для $A = 100$, а также вид потенциала гармонического осциллятора для сравнения

$$V(r) = \frac{1}{2} M \omega^2 r^2 - 55 \cdot 10^6 \text{ эВ}, \quad (5.31)$$

где M — масса нуклона, ω дается соотношением $\hbar\omega = 8,6 \cdot 10^6$ эВ.

6(56)	168	2g(18)	156	2g(18)	156
5(42)	112	1h(26)	138	3p(6)	138
		3p(6)	112	1h(26)	132
4(30)	70	2f(14)	106	2f(14)	106
		1h(22)	92	3s(2)	138
3(20)	40	3s(2)	70	3s(2)	92
		2d(10)	68	1h(22)	90
		1g(18)	58	2d(10)	68
2(12)	20	2p(6)	40	1g(18)	58
		1f(14)	34	2p(6)	40
1(6)	8	2s(2)	20	1f(14)	34
		1d(10)	18	2s(2)	20
0(2)	2	1p(6)	8	1d(10)	18
		1s(2)	2	1p(6)	8
				1s(2)	2

Гармонический осциллятор
Вуда—Саксона
Прямоугольная яма

Рис. 5.18. Собственные значения энергии для сферических потенциалов (5.30–5.32). Числа внутри колонок соответствуют спектроскопическим обозначениям уровней и их вырождению. Числа справа от колонок характеризуют состав замкнутых оболочек и подоболочек

Потенциал (5.30) характеризует частицу, свободно двигающуюся внутри его пространства, которая мягко отражается сферической поверхностью. Объем кластера пропорционален числу частиц в кластере. Необходимо отметить, что хотя объем капли зависит от числа составляющих частиц, толщина ее поверхности a определяется диффузионными свойствами капли и не зависит от размера кластера. С уменьшением размера капли потенциалы (5.30) и (5.31) сближаются. Стоит рассмотреть еще один вид распространенного потенциала — прямоугольной ямы, при котором

стенки полностью отражают частицы

$$\begin{aligned} V(r) &= 0, & r < R, \\ V(r) &= \infty, & r > R, \end{aligned} \quad (5.32)$$

где $R = r_0 A^{1/3}$.

На рис. 5.18 представлены результаты расчета оболочечной модели ядра для трех рассмотренных видов потенциала и 160 частиц [24].

Во всех трех случаях наблюдается образование оболочечной структуры капли-кластера, содержащей $2(2l + 1)$ вырожденных уровней, сгруппированных в полосы (оболочки) с щелями между ними. Наибольшие щели и наибольшее вырождение получаются для гармонического осциллятора. В случае потенциалов Вуда—Саксона и прямоугольной ямы вырождение частично снимается для уровней с большим орбитальным числом и появляются подоболочки. Это обстоятельство весьма важно для характеристики кластерной оболочечной модели ядра, а также для кластерной атомной модели, включающей большое число атомов (о чем речь пойдет далее). Оболочечная модель ядра имеет, однако, отличия от атома в получении реальных моментов ядер. Для ядер работает правило четного и нечетного числа нуклонов, когда угловой момент всего нечетного ядра определяется одним добавочным сверх четной структуры ядра нуклоном. Правила Гунда для заполнения атомной оболочки диктуют получение больших угловых моментов, что связано с кулоновским отталкиванием электронов, которое уменьшается для электронов с параллельными спинами. Для нуклонов в ядре, кроме общего постоянного притяжения, существует еще парное притяжение, которое максимально при противоположном направлении спинов нуклонов. Тогда ядра, включающие четные числа нуклонов, обладают нулевым спином.

Притяжение между нуклонами в капельной модели ядра имеет еще одно интересное следствие. Хотя малая классическая капля жидкости должна быть сферической в равновесии, квантовая капля не обязательно будет таковой. Форма многих ядер отличается от сферической. Этот эффект несферичности ядерной капли можно понять, рассматривая, например, влияние потенциала гармонического осциллятора с константами колебаний, отличными по трем координатным осям [20]. Такой прием приводит к частичному снятию вырождения и перераспределению уровней, однако для заполненных оболочек деформации не происходит. Зато капля с частично заполненными оболочками демонстрирует отклонение от сферической формы. Этот результат подобен эффекту Яна—Теллера для молекулярной физики, когда происходит искажение молекулярной симметрии и снятие вырождения. За счет деформации ядра происходит дополнительное понижение энергии и стабилизация ядра. Кроме того, деформация ядра приводит к возникновению ряда изомеров у одного и того же ядра, отличающихся только формой.

Теперь перейдем к последней модели в этом пункте, касающейся построения больших металлических кластеров, где понятия квантовой и классической механики могут смыкаться.

Модель сверхоболочек металлических кластеров. Простые квантово-механические вычисления с помощью уравнения Шредингера для металлического кластера с потенциалом Вуда—Саксона дают ряд собственных значений энергии кластера. Сумма этих значений представляет собой энергию связи $E(N)$ для сферического кластера с числом атомов N

$$E(N) = \sum_i^n \epsilon_i. \quad (5.33)$$

С помощью термодинамического рассмотрения подобное выражение записывается в виде

$$\langle E(N) \rangle = aN^{2/3} - bN. \quad (5.34)$$

Это выражение представляет собой свободную энергию, где первый член описывает поверхностную энергию для кластера, а второй — энергию связи внутренних атомов, a и b положительные числа.

Приближение (5.33) не совсем точно, поскольку оно не учитывает осцилляции $E(N)$ согласно оболочечной модели малых металлических кластеров. Это различие можно представить в виде

$$E_{\text{shell}} = E(N) - \langle E(N) \rangle. \quad (5.35)$$

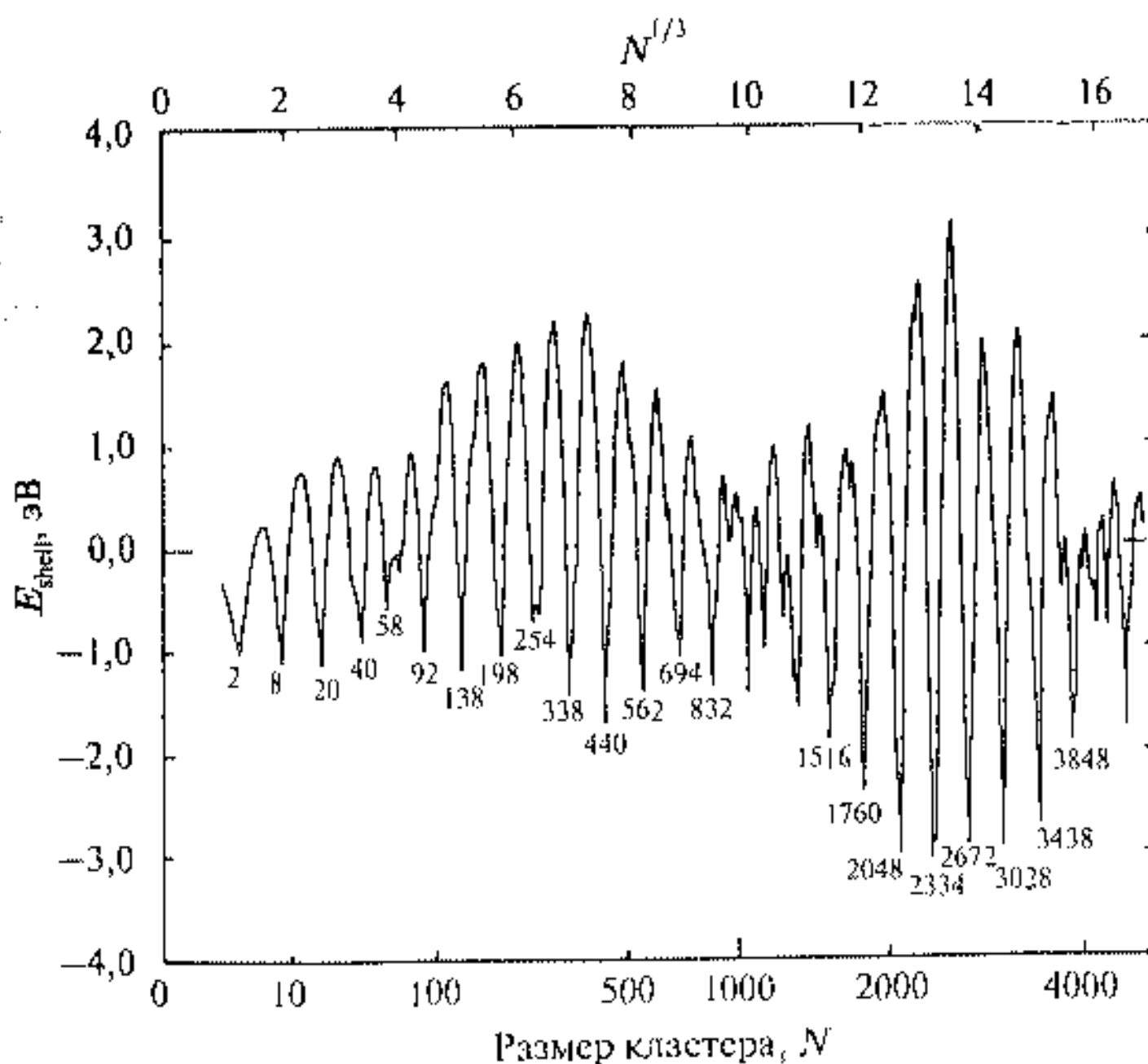


Рис. 5.19. Изменения энергии связи для сферического атома натрия. Приведены магические числа кластера

На рис. 5.19 представлены данные, соответствующие подобному расчету [25] для большого кластера натрия.

Различаются магические числа кластера с минимумами энергии связи подобно тому, как это было получено для кластера Na_{20} (рис. 5.16). Расположение этих минимумов совершенно эквидистантно в единицах $N^{1/3}$. Однако кроме этих минимумов наблюдаются колебания с гораздо большим временем периодичности. Так, первый максимум появляется на десятом периоде, затем минимум наблюдается на пятнадцатом периоде, максимум на двадцатом около размера кластера $N = 2300$ и т. д., что повторяется до $N = 10^4$. Эти вычисления предсказывают периодичность там, где обычная оболочечная структура должна заканчиваться. Действительно, при $N \sim 10^3$ должны наблюдаться электронные свойства характерные для массивного металла, где отдельные электронные уровни объединяются в зоны.

Таким образом, применение квантово-механических расчетов для металлического кластера натрия с применением потенциала Вуда—Саксона дало первичную оболочечную структуру и ее биения, которые можно назвать сверхоболочечной структурой. Эта структура может быть понята на основе возникновения частотной модуляции, появления двух близких частот, например, при снятии вырождения уровней кластера в потенциале Вуда—Саксона. Проведение аналогичных вычислений для гармониче-

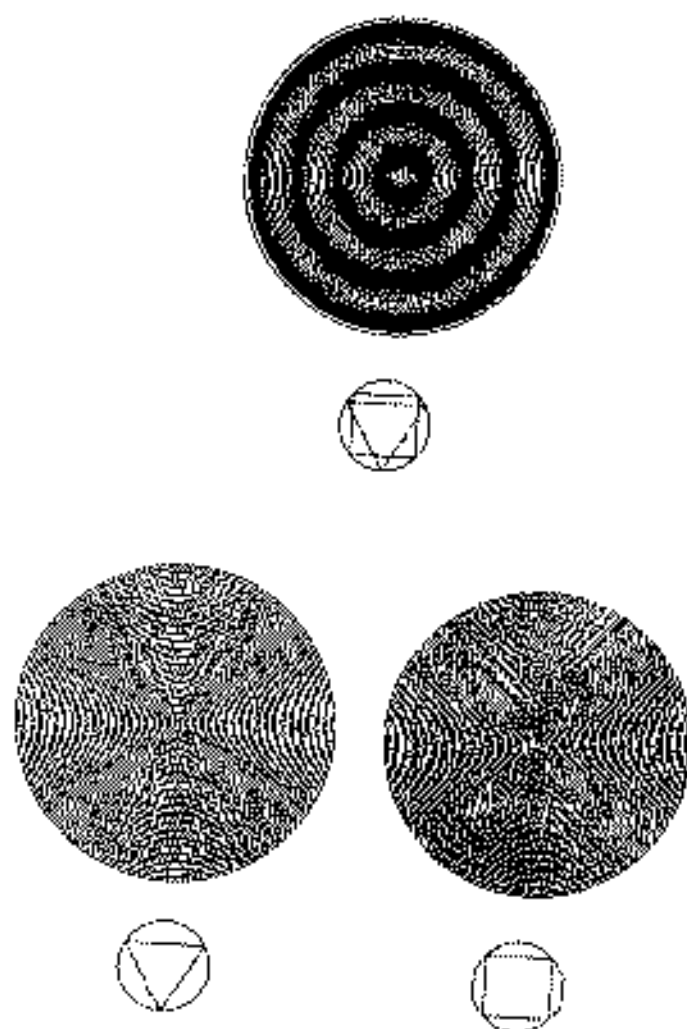


Рис. 5.20. Схематичное изображение треугольной и четырехугольной орбит и квантовой оболочечной структуры кластера без биений (суперпериодичности) и при наличии интерференции двух орбит

ского потенциала, который не снимает вырождения, начиная с третьей оболочки (рис. 5.18), как в случае потенциала Вуда—Саксона, показало отсутствие подобных биений. Природа сверхоболочек в модели больших металлических кластеров может быть понята на основе интерференции орбит электрона, соответствующих энергетическим уровням движения в потенциале Вуда—Саксона. Полное число волновых функций, описывающих собственные значения энергии (рис. 5.18), может быть представлено суммой по всем вкладам классических замкнутых орбит увеличивающейся длины. Эти орбиты классифицируются по нарастающей длине как маятниковые, треугольные, четырехугольные и т. д. Простейшая орбита вносит малый вклад и, таким образом, сверхоболочечная периодичность генерируется равным вкладом треугольной и четырехугольной орбит. Биения возникают при движении электрона с определенной скоростью v_F

в полости (кластере) увеличивающегося радиуса $R \sim N^{1/3}$, где N — число собственных значений. Если $R = r_0 \cdot N^{1/3}$, то это соответствует электрону в металлической капле, который имеет скорость Ферми. Для сопоставления классического и квантово-механического рассмотрения вводится величина классической механики — действие J , которое для замкнутой орбиты размером L равняется $J = mv^2\tau$, где τ — период орбиты, равный $\tau = L/v_F$. Действие квантуется в единицах \hbar . Для треугольной орбиты $L_3 = 3\sqrt{3} \cdot R$, для квадратной $L_4 = 4\sqrt{2} \cdot R$. Следовательно

$$J_3 = n_3 \hbar = mv_F^2 \cdot \frac{L_3}{v_F} = 3\sqrt{3} mv_F R_3,$$

$$J_4 = n_4 \hbar = mv_F^2 \cdot \frac{L_4}{v_F} = 4\sqrt{2} mv_F R_4$$

или

$$R_3 = \left(\frac{\hbar}{mv_F} \right) \cdot \frac{n_3}{3\sqrt{3}}, \quad n_3 = 1, 2, 3, \dots; \quad (5.36)$$

$$R_4 = \left(\frac{\hbar}{mv_F} \right) \cdot \frac{n_4}{4\sqrt{2}}, \quad n_4 = 1, 2, 3, \dots$$

Для треугольных и четырехугольных орбит электрона в кластере оболочечная структура показана на рис. 5.20. Только при наличии равного вклада двух орбит, когда орбиты находятся в фазе и противофазе, генерируются биения. Необходимо отметить уникальность больших металлических кластеров для наблюдения больших квантовых чисел и принципа соответствия квантовой и классической механики.

5.7. Структурная модель кластеров

В этом пункте читатель найдет еще одну модель кластера, основанную на простом принципе — плотнейшей атомной упаковки. Плотнейшая упаковка атомов наблюдается в металлах, что и связывается с особыми прочностными свойствами. Из произвольных атомных построений как наиболее плотно упакованная структура известен икосаэдр, образованный 13 атомами, из которых один находится в центре, а 12 образуют две соединенные пирамиды, обладающие симметрией пятого порядка. Число ближайших соседей в икосаэдре наибольшее, по сравнению с аналогичного размера кусочками кристаллической решетки, что и является причиной его стабильности. Если принять построение икосаэдра за основу, то можно написать формулу, предсказывающую число атомов в кластере с большим числом атомов и плотной упаковкой, подобной икосаэдру:

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (5.37)$$

где n — число слоев вокруг центрального атома. Таким образом, минимальный кластер с плотной упаковкой содержит 13 атомов, затем при

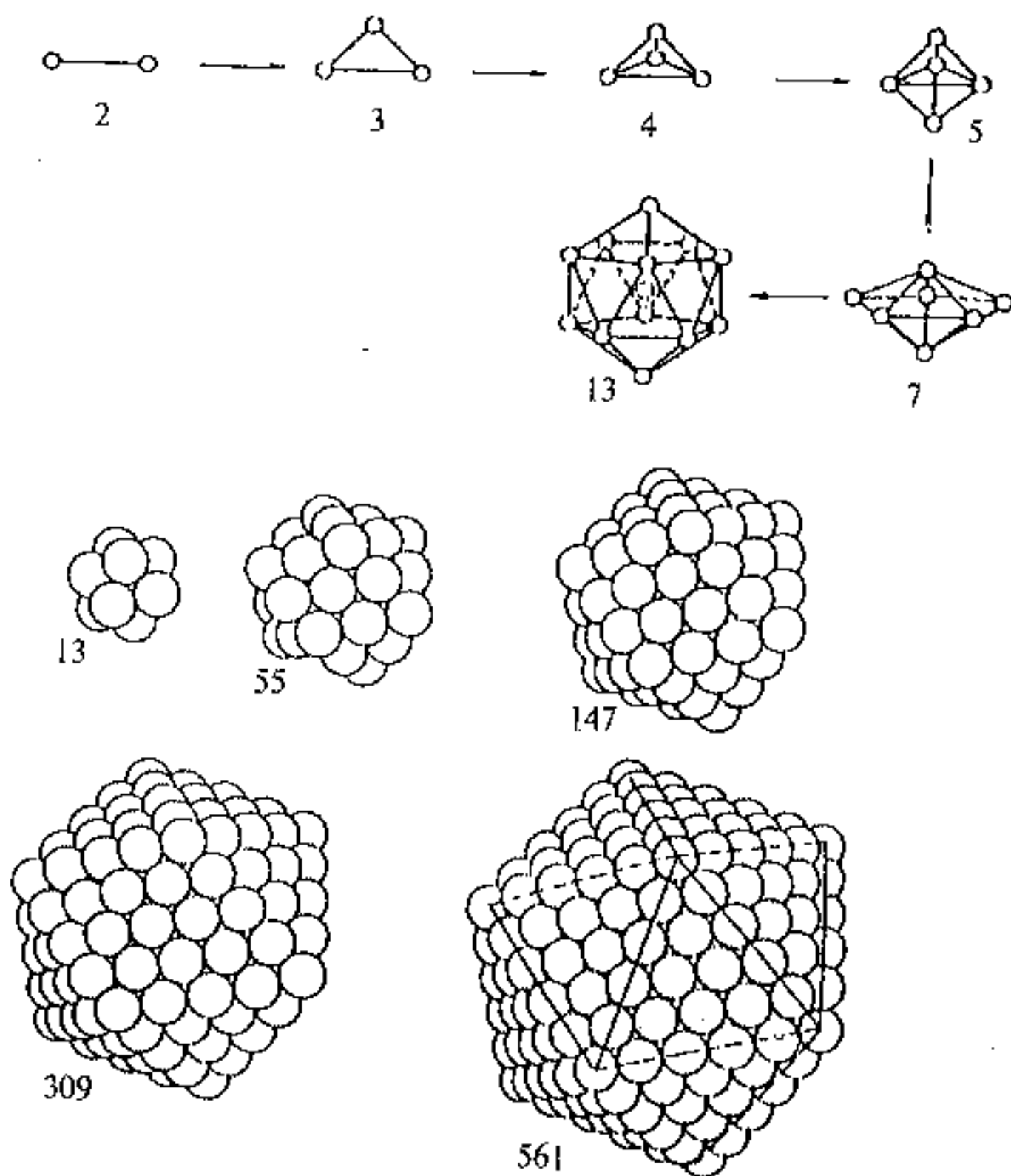


Рис. 5.21. Последовательность структур при образовании кластеров инертных газов. Цифрами показано число атомов в кластере

возрастании кластера следуют $N = 55, 147, 309, 561$ и т. д. Кластеры, включающие эти магические числа N , должны обладать повышенной стабильностью как при образовании, так и при распаде. Они наблюдались для многих металлических кластеров, молекулярных кластеров, а также кластеров инертных газов. На рис. 5.21 приведены наиболее стабильные структуры при образовании инертных газов.

Тример имеет симметрию равнобедренного треугольника, $N = 4$ соответствует тетраэдру, $N = 5$ трехгранной пирамиде, $N = 7$ даст новый тип пентагональной симметрии, которая не встречается в массивных телах. Начиная с $N = 7$ все стабильные кластеры обладают симметрией пятого порядка.

Литература к главе 5

1. Суздаев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979.

2. Суздаев И. П., Буравцев В. Н., Волинская А. В. и др. // Химическая физика. 1995. Т. 14. С. 114–124.
3. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.
4. Buffat Ph., Borel J. P. // Rhys. Rev. A. Gen. Phys. 1976. Ser. 3. Vol. 13. P. 22.
5. Osima Y., Takayagi K. // Z. Phys. D. At. Mol. Clusters. 1993. Vol. 27. P. 287.
6. Goldstein A. N., Echer C. M. Alivisatos // Science. 1992. Vol. 256. P. 1425.
7. Физические величины. Справочник // Под ред. И. Р. Григорьева, У. С. Мейдихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
8. Ормонт Б. Ф. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 132.
9. Berry R. S. // Clusters of Atoms and Molecules // Ed. H. Haberland. Springer Series in Chemical Physics. Berlin: Springer, 1994. P. 187–205.
10. Gartenhaus S., Schwartz C. // Phys. Rev. 1957. Vol. 108. P. 482.
11. Bosiger J., Lentwylcr S. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. P. 1895.
12. Jellinek J., Beck T. L., Berry S. R. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 2783.
13. Beck T. L., Jellinek J., Berry S. R. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 545.
14. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
15. Meakin P. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1989. Vol. 19. P. 498.
16. Forrest S. R., Witter J. // J. Phys. A. 1979. Vol. 12. P. L. 109.
17. Niklasson G. A. Torebring A. Larsson C. et. al // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 1735.
18. Лушников А. А., Пахомов А. В., Черняева Г. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 192. С. 86.
19. Lewardt D. S., Pandharipande V. S., Pieper S. C. // Phys. Rev. 1988. Vol. B37. P. 4950.
20. Bjornholm S. Shell Structure in Atoms, Nuclei and in Metal Clusters in Clusters of Atoms and Molecules // Ed. H. Haberland. Berlin: Springer Verlag, 1994. P. 141.
21. Heer W. A. de, Knight W. D., Chou M. Y., Cohen M. L. // Solid State Physics. 1987. Vol. 40. P. 93.
22. Ekardt W. // Phys. Rev. 1984. Vol. B29. P. 1558.
23. Wood R. D., Saxon D. S. // Phys. Rev. 1954. Vol. 95. P. 577.
24. Meyer M. G., Jensen J. H. D. Elementary Theory of Nuclear Shell Structure. N. Y.: Wiley, 1955.
25. Nishioka H., Hansen K., Mottelson B. R. // Phys. Rev. 1990. Vol. B42. P. 9377.

Глава 6

Молекулярные лигандные кластеры

Воображение правит миром.

Наполеон I

Молекулярные кластеры, стабилизированные лигандами, ведут свою историю и происхождение от координационной и структурной химии. Вместе с тем необычность их структуры и свойств, связанных с наличием каркаса из атомов металла, стимулировала развитие самостоятельной науки — кластерной химии — со своими методами расчета, синтеза и исследования. То, что число атомов металла, формирующего каркас кластера, может варьироваться от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов, требует особых подходов к выбору метода исследования каждого конкретного кластера: от методов исследования отдельных кластеров (например, с помощью атомно-молекулярной спектроскопии) в случае малых кластеров до методов исследования коллективных и динамических свойств в случае крупных кластеров. Интерес к таким кластерам увеличился также в связи с развитием нанохимии и нанотехнологии, которые позволяют создавать наноматериалы и наноустройства на основе молекулярных кластеров. В этой главе рассматривается структура и свойства молекулярных кластеров, которые проявляются на размерах $1 \div 3$ нм. Выделяются отдельно молекулярные кластеры, включающие ядра, построенные только из металла, и кластеры, образованные на основе оксидов металла.

6.1. Молекулярные кластеры металлов

Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с правилами для комплексов металлов, а так же принципами плотной упаковки подобно формированию массивного материала за исключением возможности использования симметрии пятого порядка для бесконечной структуры [1, 2].

Первое доказательство существования четырехатомных металлических карбонильных кластеров $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ было получено из рентгеноструктурных данных [3] (рис. 6.1 а).

Затем были синтезированы более крупные кластеры, также на основе тетраэдрической организации, включающие 10 атомов металла (рис. 6.1 б),

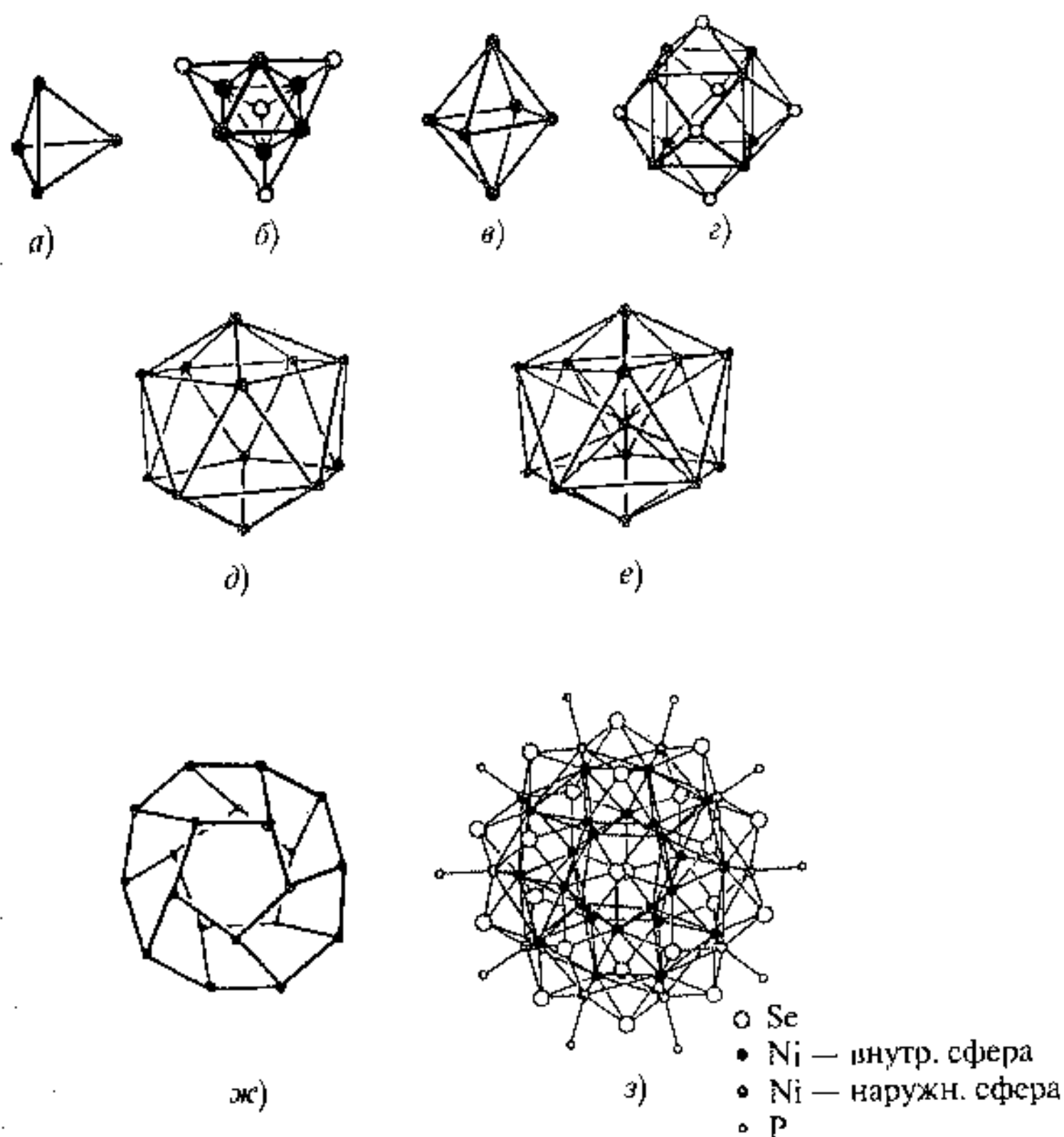


Рис. 6.1. Изображения кластерных ядер молекулярных кластеров с различной структурой: *a*) простой тетраэдр; *b*) 10-атомный тетраэдр; *v*) октаэдр; *z*) куб; *d*) икосаэдр без включения центрального атома; *e*) икосаэдр, включающий центральный атом; *ж*) пентагональный додекаэдр; *з*) $\text{Ni}_{174}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}$, включающий додекаэдр, сформированный из ядра Ni_{20}

например, $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{-2}$, $[\text{Cu}_6\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ и т. д. [1]. На рис. 6.1 приведены примеры формирования молекулярных кластеров с различными простейшими структурными ядрами, начиная от тетраэдра и заканчивая додекаэдром. Октаэдрические металлические кластеры с карбонильными лигандами получены для $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (рис. 6.1 *v*), а также для Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir. Известен большой октаэдрический комплекс, который включает 44 атома металла $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{-n}$ ($n = 4, 5$), здесь октаэдр из 6 атомов Pt окружен 38 атомами Ni на поверхности, $\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_6$ представляет собой экземпляр с кубической структурой металлического ядра (рис. 6.1 *z*). Далее представлены два икосаэдра — нецентрированный: $[\text{Ni}_9(\text{AsPh})_3(\text{CO})_{15}]^{-2}$, $[\text{Ni}_{10}(\text{AsMe})_2(\text{CO})_{18}]^{-2}$ с ядрами Ni_9X_3 и Ni_{10}X_2 ($\text{X} = \text{As}$) (рис. 6.1 *d*) и центрированный: $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{-3}$,

$[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{-3}$ (рис. 6.1 е). Последними на рис. 6.1 ж, з показан додекаэдр с 20 вершинами и кластер $\text{Ni}_{14}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}$ с 20 атомами никеля во внешней сфере, несвязанными с лигандами трифенилфосфина.

Образование молекулярных кластеров металлов и их стабильность подчиняются тем же правилам, что и комплексы металлов. Для комплексов металлов известно правило 18 электронов, которое определяет, что суммарное число электронов стабильного комплекса с одним атомом металла, составленное из валентных электронов металла и электронов поступающих с лигандов, должно составить 18. Это правило должно быть комплементарно стабильным кластерам, связанным с электронным правилом, по которому число орбиталей в каждом полиэдре равно $9v - e$, где v — число вершин, e — число ребер [4].

Так, треугольный и тетраэдрический кластеры имеют соответственно $27 - 3 = 24$ и $36 - 6 = 30$ занятых орбиталей и образуют соответственно 48- или 60-электронные системы.

Следующий интересный аспект структуры кластеров это возможная локализация или делокализация электронов на атомах металлов в вершинах полиэдров. В этом отношении показателен пример структурной перестройки кластера при его восстановлении или окислении. Нейтральный кластер $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ представляет собой закрытую тетраэдрической шапкой тригональную пирамиду, которая подчиняется электронному правилу [4] и образует 84-электронную систему. Восстановление этого кластера двумя электронами приводит к формированию 86-электронного октаэдрического кластера $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$, который уже не подчиняется электронному правилу (рис. 6.2).

Преобразование тригональной бипирамиды в октаэдр сопровождается разрушением одного угла связывания и образованием другого угла связывания. Однако несмотря на то, что геометрия полиэдра меняется после добавления двух электронов, оба типа полиэдров имеют одинаковое число связей между атомами металла (12). Это доказывает, что число углов полиэдров в металлическом кластере не обязательно совпадает с числом электронных пар, локализованных на углах полиэдров. В этой связи ядро Os_6 в кластере $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ представляет собой полиэдр с электронной

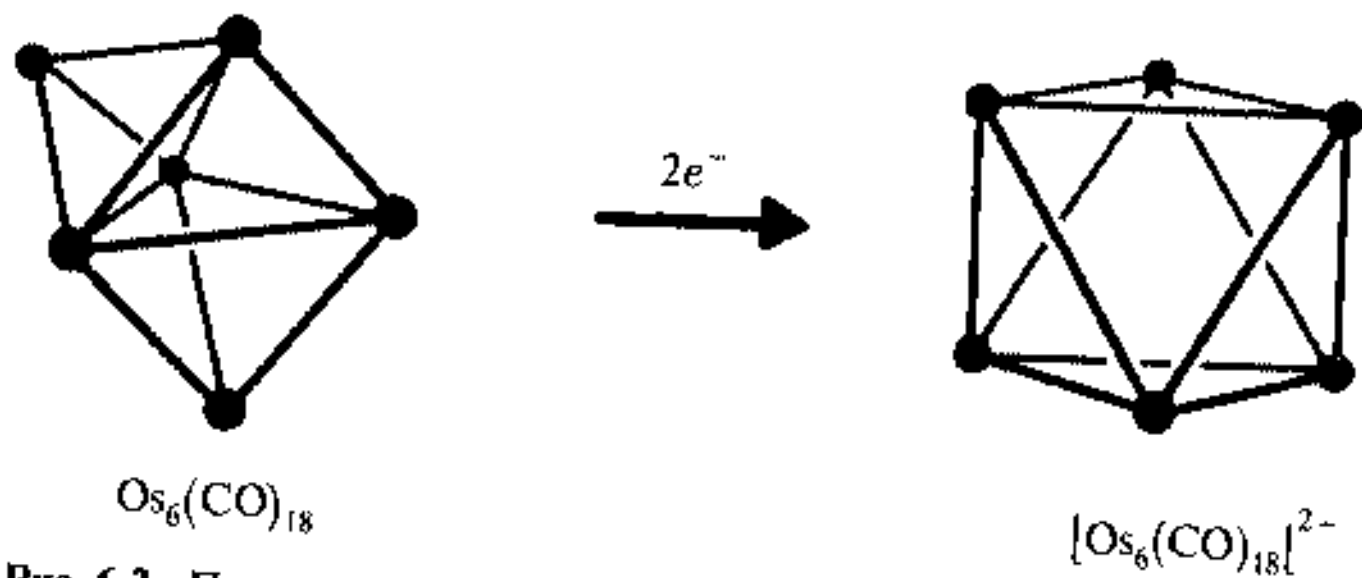


Рис. 6.2. Превращение кластерного ядра Os_6 в кластере $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ при восстановлении до $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ дианиона

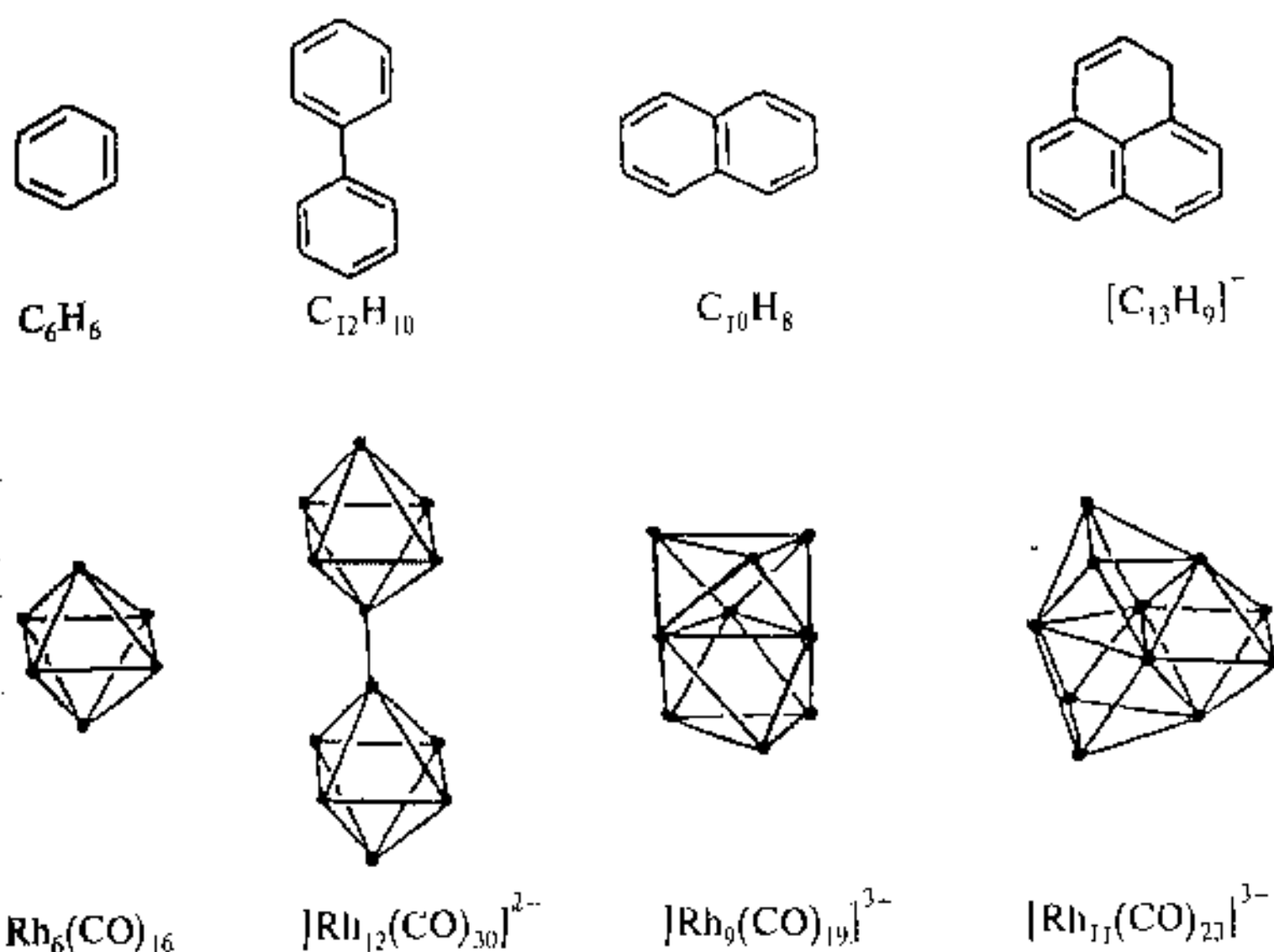


Рис. 6.3. Топологические аналогии между различными формами объединения родневых карбонильных кластеров и соответствующими объединениями безольных колец в планарных производных бензола

локализацией электронных пар вдоль 12 ребер. В противоположность этому, кластерное ядро октаэдра Os_6 в кластере-дианионе $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ рассматривается как делокализованная система, где локализованная связь на поверхности октаэдра находится в комбинации с делокализованной многоцентровой электронной связью внутри полости октаэдра.

При делокализации электронов в кластерах их структуру можно представить в виде аналогов делокализованных связей в ароматических соединениях. Число и расположение делокализованных центров в $Rh_6(CO)_{16}$, $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$, $Rh_9(CO)_{19}^{3-}$, $[Rh_{11}(CO)_{23}]^{3-}$ делает возможным их аналогию с бензолом, бифенилом, нафталином и антраценом соответственно (рис. 6.3).

Кластеры переходных металлов часто обладают более чем одной низкоэнергетической конфигурацией кластерного ядра. Перестройку конфигурации могут вызывать, например, молекулярные колебания. Такие переменные структуры могут создавать изомеры, если фиксированная структура химически неэквивалентна, или участвовать во возникновении флуктуационных структур, живущих ограниченное время, определение которых зависит от времени измерения. В этом смысле можно говорить о нежестких кластерных ядрах кластеров металлов. В качестве примера можно рассмотреть минимальный кластер (минимальный с точки зрения понятия кластера, когда число атомов металла в ядре кластера больше двух) — $Fe_3(CO)_{12}$. Здесь, может быть, как раз должны сравниваться времена изме-

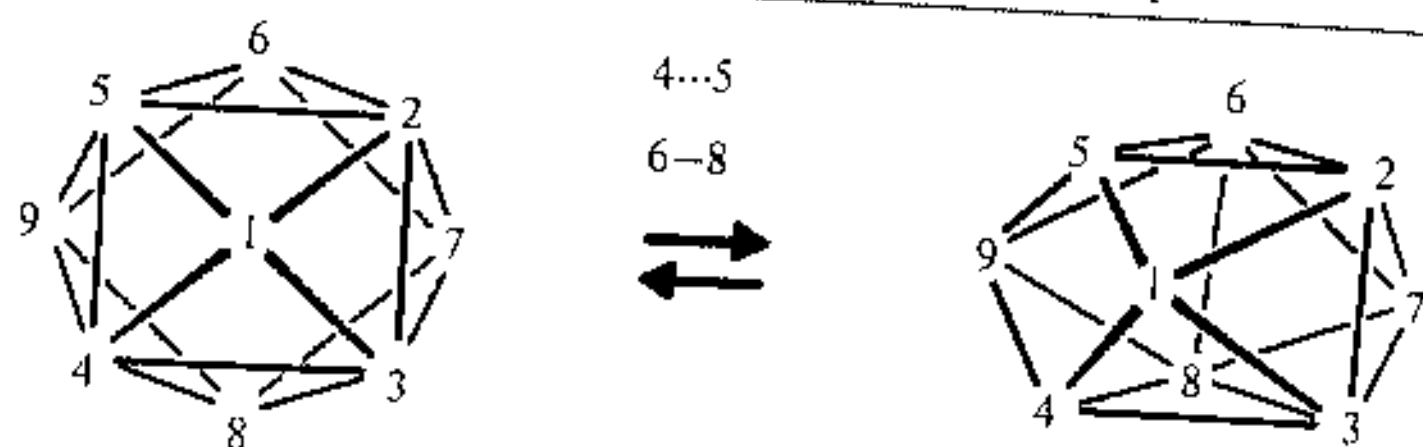


Рис. 6.4. Модель флуктуационной перестройки кластера $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$

рения различных методов, например ЯМР и МС. Действительно, МС дает два различных положения железа в кластере [5], в то время как некоторые данные ЯМР свидетельствуют о делокализации положения железа [6].

Еще один пример связан с флуктуационным переходом симметричной формы $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ в несимметричную форму. Этот кластерный анион включает квадратную антипризму с одной тетраэдрической шапкой (рис. 6.4).

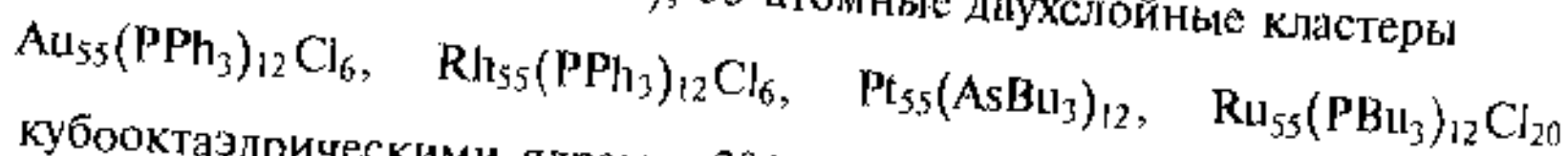
Стереохимическая нежесткость родиевого полиэдра предполагает растяжение-сжатие связей $\text{Rh}-\text{Rh}$, что соответствует картине, которую можно назвать «дыханием» кластера.

Наиболее крупные молекулярные кластеры синтезируются на основе благородных металлов, палладия и платины. Для них формирование ядра происходит с использованием концепции плотной упаковки атомов металлов [7, 8].

Число атомов в виде 12-вершинного многогранника (кубооктаэдра, икосаэдра или антикубооктаэдра) вычисляется по формуле

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (6.1)$$

где n — число слоев вокруг центрального атома. Таким образом, минимальное плотно упакованное ядро содержит 13 атомов, один центральный и 12 атомов из первого слоя. В результате получается набор магических чисел $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т. д., соответствующих наиболее стабильным ядрам металлических кластеров. Так, известны 13-атомные (однослойные) кластеры $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$ (diphos — $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) и $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим ядрами соответственно (см. [9] и ссылки на определение структуры и кластеров там же); 55-атомные двухслойные кластеры



с кубооктаэдрическими ядрами, 309-атомный (четырёхслойный) кластер $\text{Pt}_{309}\text{phen}'_{36}\text{O}_{30\pm 10}$ (phen' — натриевая соль 4,7 — бис(сульфофенил) — 1,10 — фенантролина) с кубооктаэдрическим ядром, 561-атомный (пятислойный) кластер $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ (phen — фенантролин) с икосаэдрическим ядром, 1415-атомный (семислойный) $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{60}\text{O}_{\sim 1100}$

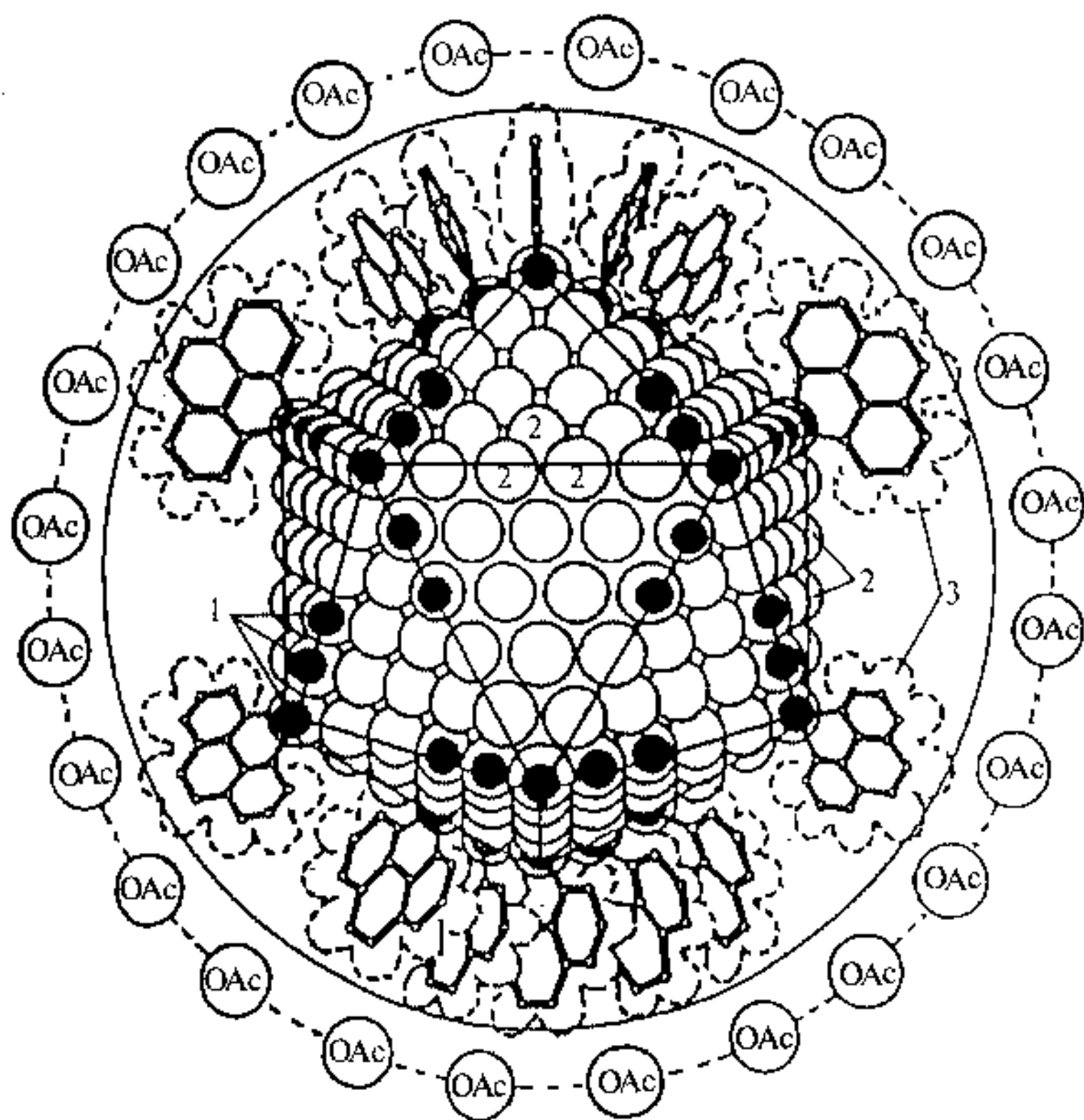
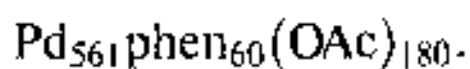


Рис. 6.5. Структура гигантского кластера $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$: 1 — атомы палладия поверхностного слоя металлического остова, связанные с бидентатно координированными лигандами phen; 2 — атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами phen; 3 — лиганды phen [10]

и 2 057-атомный (восьмислойный) $\text{Pd}_{2057}\text{phen}_{84}\text{O}_{\sim 1600}$ кластеры. На рис. 6.5 показана идеализированная структура кластера



Следует отметить, что помимо стабильных кластеров с магическим числом атомов металла в процессе синтеза образуются и промежуточные кластеры с другим числом атомов.

Следующая проблема кластеров с малым числом атомов связана с перестройкой электронных уровней металла и объединением этих уровней в зоны по мере роста размера кластера. Этот процесс зависит от размера кластера и в очень заметной степени от состояния поверхности кластера, т.е. от типа и взаимодействия лигандов. Для безлигандных металлических кластеров для получения электронных зон, приближающихся к массивному металлу, требуется более 10^6 атомов металла [11].

Лиганды при образовании молекулярных орбиталей должны изменять первоначальное положение электронных уровней кластера металла. Так, d -полоса карбонильных кластеров должна смещаться вверх или вниз $2p(\pi^*)$ и $5s$ -карбонильными орбиталями соответственно. Это может привести к дополнительному сужению электронных полос при одном и том же размере по сравнению с воображаемым безлигандным кластером. Таким образом, карбонильные кластеры представляют собой удобный объект изменения металлических свойств для будущих наноустройств. Представляет интерес сопоставить электронные свойства поверхности массивного металла и лигандного кластера. Электронные полосы на поверхности обладают обычно высоколежащим уровнем Ферми, что делает поверхность хорошим донором при хемосорбции адсорбируемых молекул. Для кластеров уровень Ферми должен понижаться, однако рассмотрение связи металл — лиганд CO показывает, что перенос электрона с CO по $5s$ -орбитали на металл с лихвой компенсируется π -переносом от металлических $d\pi$ -орбиталей на антисвязывающую π^* карбонильную орбиталь. В результате для карбонильного кластера металла происходит электронный перенос на лиганд, как и для поверхности массивного металла при хемосорбции. Точно так же для C-H-связей при наличии кластерных лигандов в виде алканов предполагается перенос электрона на антисвязывающую σ^* -орбиталь подобно тому, как это происходит для массивной поверхности. Кроме того, следует отметить, что по сравнению с поверхностью массивного металла структура кластерного ядра гораздо более гибка и подвижна, что приводит к возможной подстройке поверхности кластера в процессе химической реакции и увеличению скорости реакции с привлечением кластеров. Рассмотрение карбонильных кластеров в приближении молекулярных орбиталей — высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и наименее занятых молекулярных орбиталей (НЗМО) — приводит к тому, что для карбонильных кластеров, которые электронно-насыщены, ожидается, что (НЗМО) лежат значительно выше (ВЗМО), что приводит к возникновению щели между зоной свободных электронов и валентной зоной. Это происходит благодаря высокому отношению карбониллов к металлу. В металлах щель (НЗМО) — (ВЗМО) отсутствует. Малые карбонильные кластеры обладают большой щелью (НЗМО) — (ВЗМО) и, таким образом, являются диэлектриками. Увеличение размера кластера приводит к уменьшению этой щели и появлению полупроводниковых свойств.

6.2. Свойства металлических молекулярных кластеров

Читатель, видимо, уже обратил внимание на то, что рассмотрение структуры кластера ведет к характеристике его свойств. В этом пункте мы рассмотрим ряд размерных свойств лигандных кластеров. Как уже отмечалось в предыдущем пункте, электроны атомов металлов, составляющих ядро кластера, не локализованы, в отличие от обобщенных электронов атомов тех же массивных металлов, а формируют дискретные

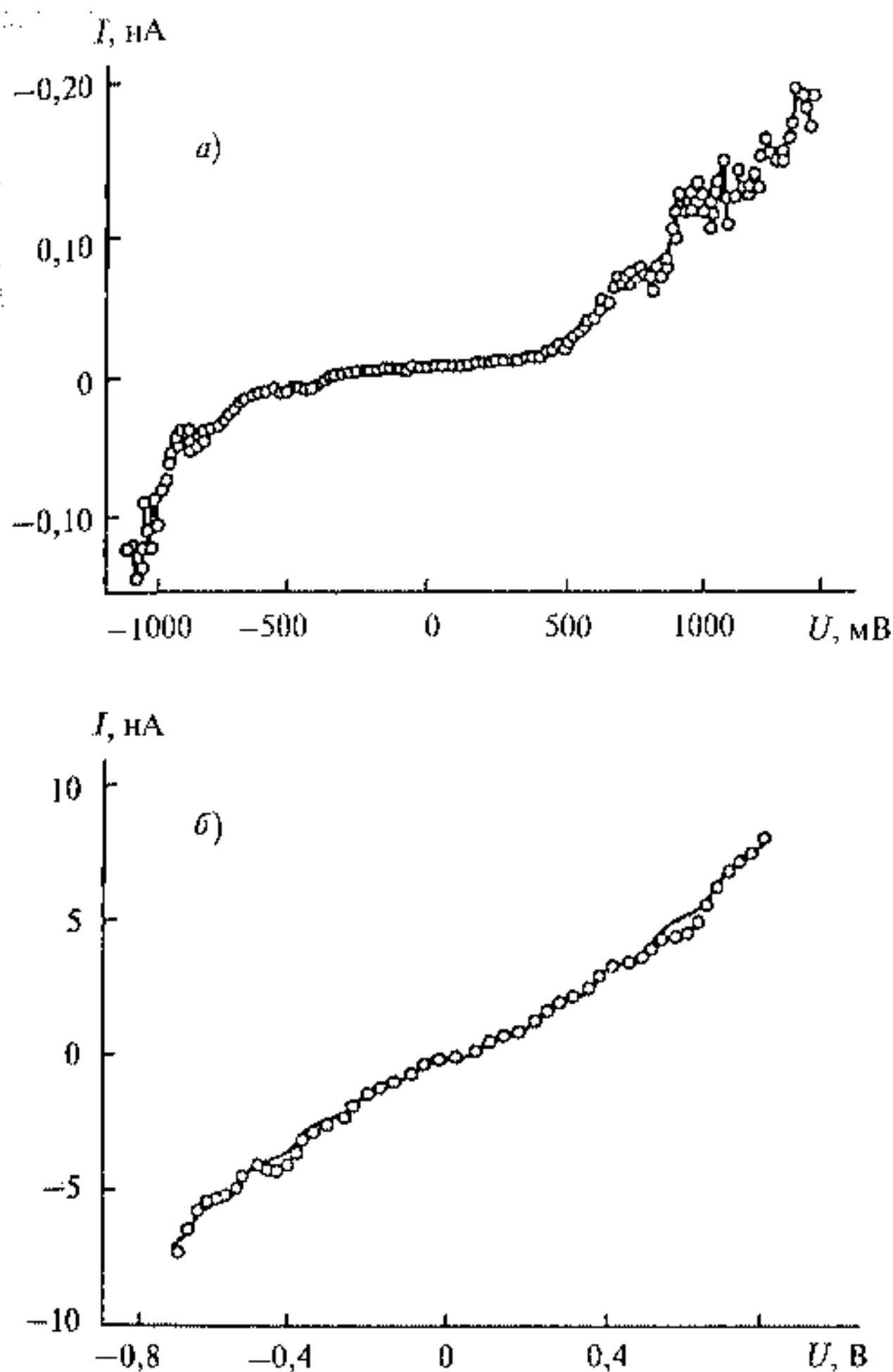


Рис. 6.6. Вольтамперные характеристики кластера $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ при $T = 300 \text{ K}$ (а) и 90 K (б) [12]

энергетические уровни, отличные от молекулярных орбиталей. При переходе от массивного металла к кластеру, а затем к молекуле наблюдается переход от делокализованных s - и d -электронов, формирующих зону проводимости массивного металла, к неделокализованным электронам, формирующим дискретные энергетические уровни в кластере, а затем к молекулярным орбиталям. Появление дискретных электронных полос в кластерах металлов, размер которых лежит в области $1 \div 3 \text{ нм}$, должно сопровождаться появлением одноэлектронных переходов. Эффективный способ наблюдения подобных эффектов — туннельная микроскопия

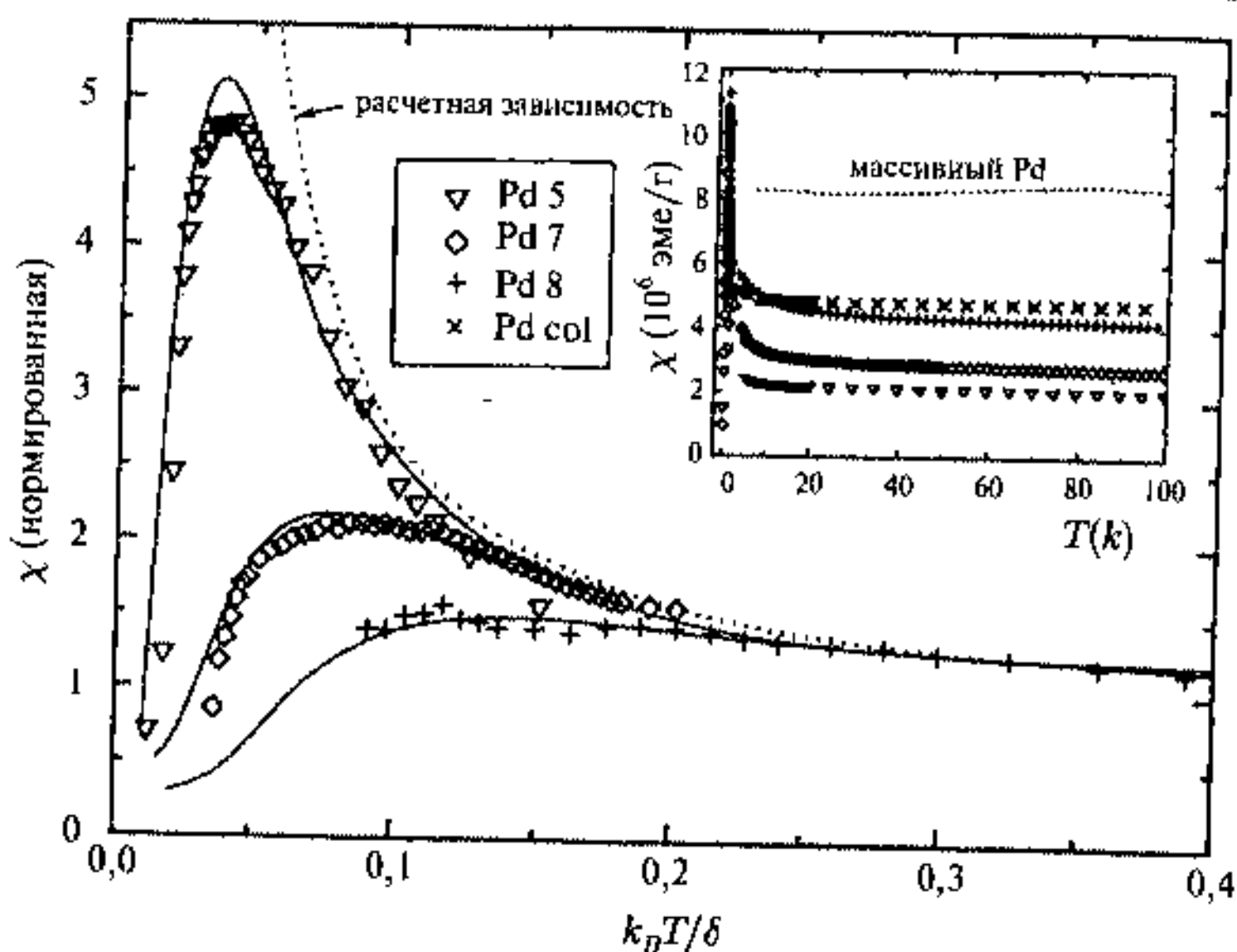
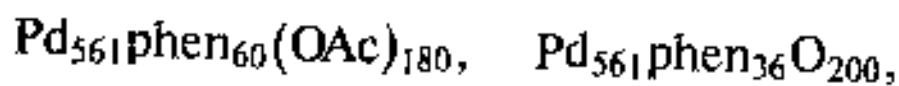


Рис. 6.7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для кластеров Pd. Во врезке слева показаны обозначения для пятислойных кластеров — Pd5, семислойных кластеров — Pd7, восьмислойных кластеров — Pd8 и коллоидных кластеров — Pd_{col}. Сплошные линии результаты расчета. Точки соответствуют массивному Pd. Величина $\delta = E_F/N$, где N — число электронов в кластере [13]. На врезке справа — температурная зависимость χ для массивного Pd и Pd5, Pd7, Pd8 и коллоидных кластеров Pd_{col}

(ТМ), которая позволяет получать вольтамперные характеристики при фиксации острия микроскопа на молекулярном кластере. При переходе от кластера к острию туннельного микроскопа электрон преодолевает кулоновский барьер, величина которого равна электростатической энергии $\Delta E = e^2/(2C)$ (C — емкость нанокластера, пропорциональная его размеру). Для кластеров многого размера электростатическая энергия становится больше его кинетической энергии kT , поэтому на вольтамперной кривой $U = f(I)$ появляются ступеньки, отвечающие одноэлектронному переходу. Таким образом, при уменьшении размера кластера или температуры одноэлектронного перехода нарушается линейная зависимость $U = f(T)$, характерная для массивного металла. Ступенчатая зависимость наблюдалась для молекулярного кластера $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ с размером 1,4 нм уже при комнатной температуре [12] (рис. 6.6 а).

При дальнейшем понижении температуры до 90 К на вольтамперной кривой появляется уже целая серия кулоновских ступеней (рис. 6.6 б).

Квантоворазмерные эффекты наблюдались и при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости молекулярных кластеров





при низких температурах [13].

Массивный Pd обладает парамагнетизмом Паули, который обеспечивается электронами с энергией E_F вблизи уровня Ферми, поэтому его магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры. Расчеты показывают, что при переходе от Pd_{2057} к Pd_{561} , т. е. при уменьшении размера кластера Pd, происходит уменьшение плотности состояний при E_F , что вызывает изменение магнитной восприимчивости (рис. 6.7).

Расчеты предсказывают также, что при понижении температуры ($T \rightarrow 0$) должно происходить либо падение восприимчивости до нуля для четного числа электронов, либо ее рост до бесконечности — для нечетного числа электронов. Поскольку все исследуемые кластеры содержат нечетное число электронов, то действительно наблюдался рост магнитной восприимчивости: значительный для Pd_{561} (5-слойный кластер на рис. 6.7) с максимумом при $T < 2\text{K}$, слабый для Pd_{1415} и почти полное отсутствие температурной зависимости для Pd_{2057} , что уже характерно для массивного палладия. Если сравнить значения магнитной восприимчи-

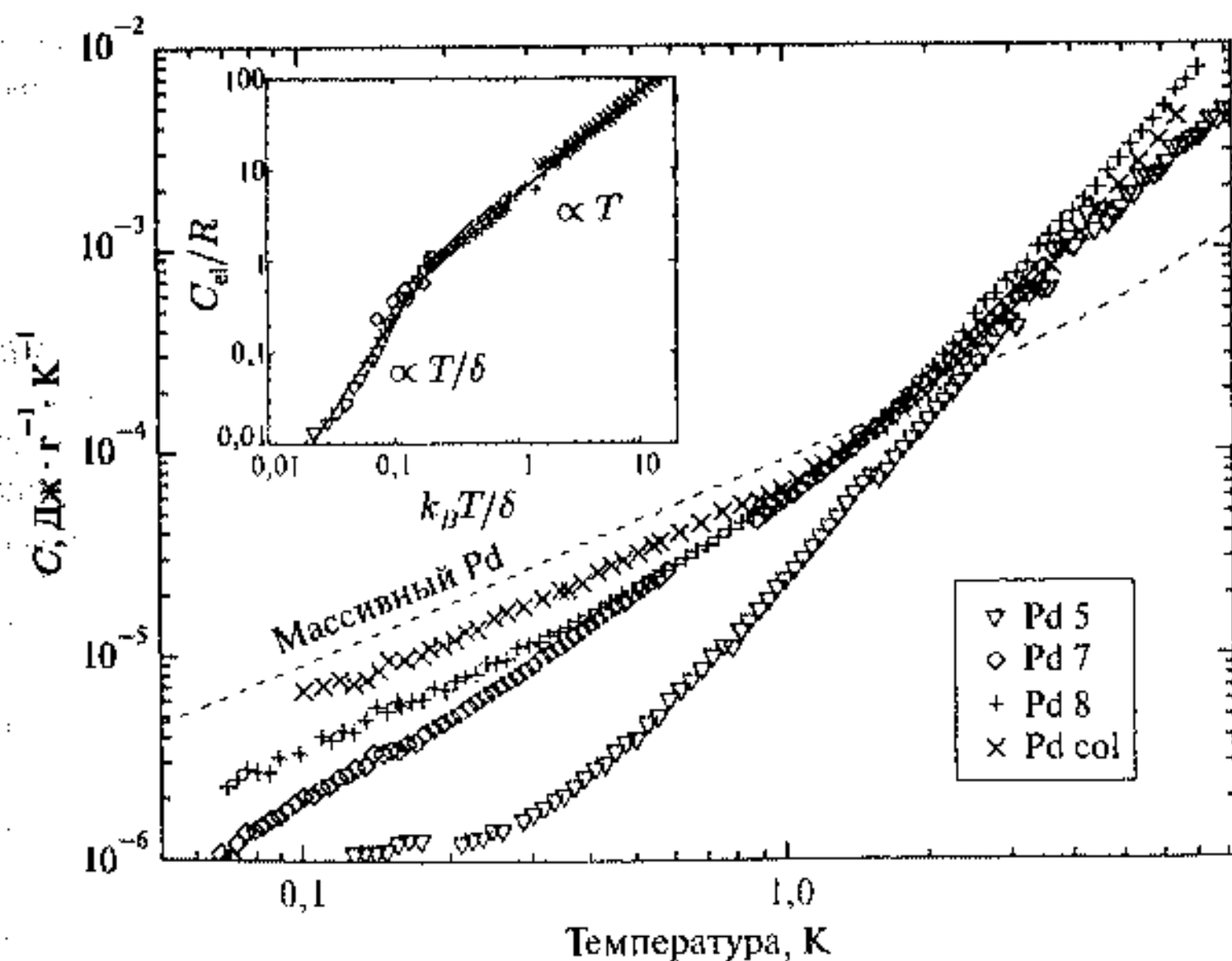


Рис. 6.8. Температурные зависимости теплоемкости для кластеров палладия и массивного металла. На врезке справа показаны обозначения для пятислойных кластеров — Pd5, семислойных кластеров — Pd7, восьмислойных кластеров — Pd8 и коллоидных кластеров — Pd_{col}. На левой врезке приведена температурная зависимость электронной теплоемкости C_{el}/R в зависимости от $k_B T/\delta$, где $\delta = E_F/N$, N — число электронов в кластере [13]

ности, то для молекулярных кластеров палладия и коллоидных кластеров они значительно ниже (рис. 6.7).

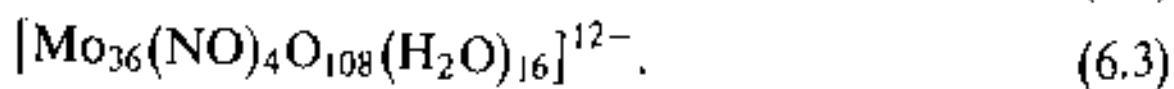
Не менее интересные закономерности наблюдались и при измерении теплоемкости гигантских молекулярных кластеров Pd. Массивные металлы характеризуются линейной температурной зависимостью электронной теплоемкости $C \sim T$. Переход от массивного твердого тела к нанокластерам сопровождается появлением квантоворазмерных эффектов, которые проявляются в отклонении зависимости $C = f(T)$ от линейной по мере уменьшения размера кластера (рис. 6.8).

Наибольшее отклонение от линейной зависимости наблюдается для Pd₅₆₁. С учетом поправки на лигандную зависимость ($C \sim T^3$) для молекулярных кластеров при сверхнизких температурах была получена зависимость $C \sim T^2$. Теплоемкость кластера может быть рассчитана в рамках квантоворазмерной теории с параметром δ (δ — среднее расстояние между энергетическими уровнями, $\delta = E_F/N$, где N — число электронов в кластере). Расчеты величины δ/k_D , проведенные для кластеров Pd₅₆₁, Pd₁₄₁₅ и Pd₂₀₅₇, а также для коллоидного кластера палладия с размером 15 нм, дали значения 12, 4,5, 3,0 и 0,06 К соответственно. Таким образом, необычная зависимость $C \sim T^2$ в области $T < 1$ К свидетельствует о влиянии квантоворазмерных эффектов. Отметим, что зависимость $C \sim T^2$ характерна и для аморфных тел и связывается с туннельными эффектами [14].

6.3. Кластеры на основе оксидов металлов

В отличие от металлических ядер молекулярных кластеров, которые формируются из атомов металла, структурной единицей образования ядра молекулярных кластеров на основе оксидов металлов являются полиэдры типа $\{MO_x\}$, где M — металлы с высокими степенями окисления. Такие полиэдры, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать кластеры, включающие десятки и сотни атомов металла. Такие большие кластеры известны для W, V, Mo, из которых наиболее крупные кластеры образует Mo [15, 16].

Большинство молибдатов обладают смешанной валентностью и образуют основные $\{Mo_8\}$, $\{Mo_{17}\}$ фрагменты, из которых затем строятся более крупные кластеры. Основным фрагмент $\{Mo_{17}\}$ представлен в кластерных анионах



Структуры этих кластерных анионов включают ряд координационных полиэдров (рис. 6.9): два октаэдра $\{Mo_6\}$, четыре фрагмента $\{(O=)MoO_4(H_2O)\}$, восемь — $\{(O=)_2MoO_3(H_2O)\}$, четыре пентагональные пирамиды $\{Mo(X)O_6\}$ ($X = O, NO$) и четыре фрагмента $\{Mo_2O_8(\mu-O)(\mu-H_2O)\}$,

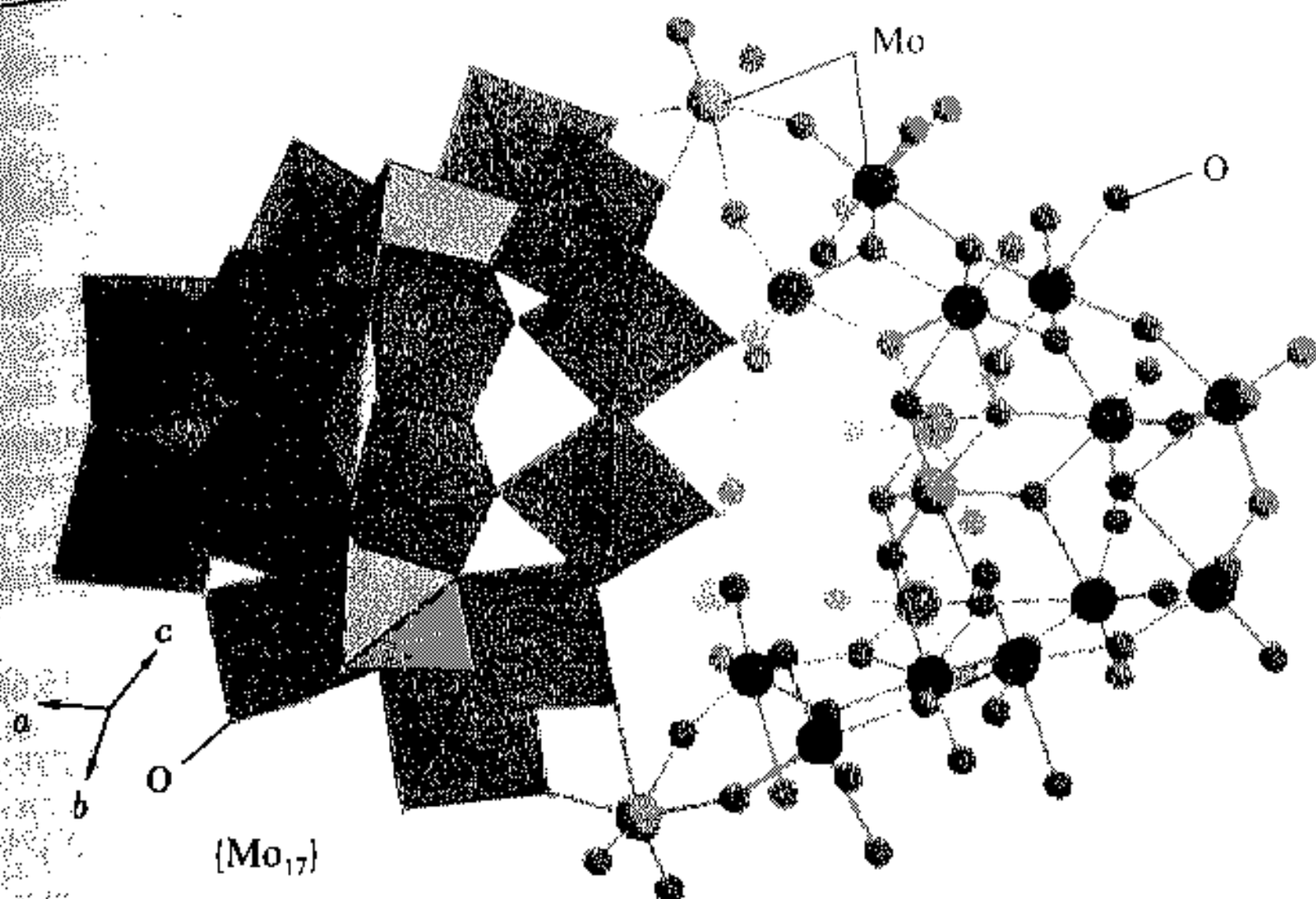


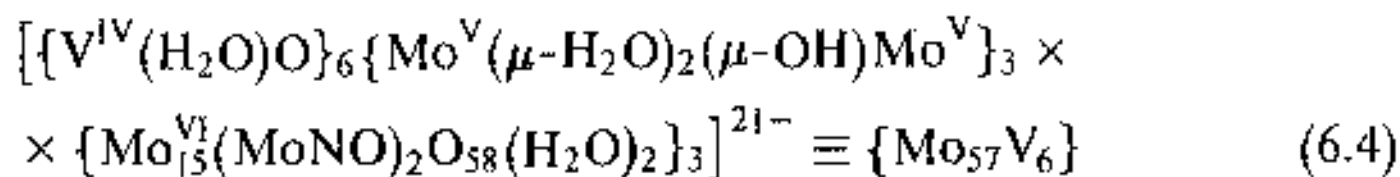
Рис. 6.9. Структура анионов (6.2) и (6.3). Один из фрагментов $\{Mo_{17}\}$ дан в полиэдрическом представлении, другой — в атомном. Светлые пентагональные пирамиды — фрагменты $\{Mo(X)O_6\}$, в центре — $\{MoO_6\}$, темные октаэдры — остальные фрагменты, светлые сферы — атомы молибдена фрагментов $\{MoO_6\}$ и $\{(O=)_2MoO_4\}$, темные — остальные атомы молибдена [16]

состоящие из двух октаэдров с общим ребром. В анионе (6.3) присутствуют два фрагмента $\{Mo_{15}(MoNO)_2O_{58}(H_2O)_2\}^{20-} \equiv \{Mo_{17}\}$, соединенных двумя группами $\{MoO_2\}^{2+}$.

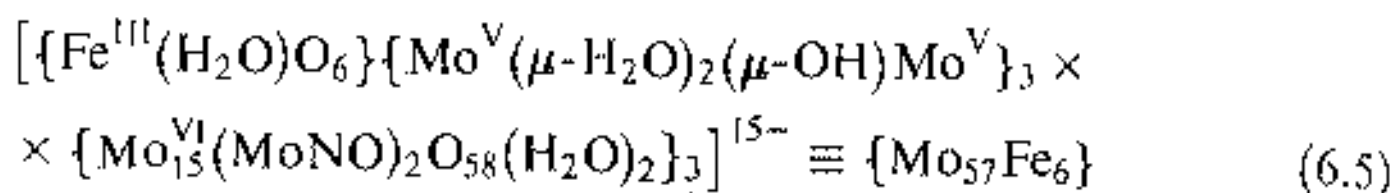
Фрагменты $\{Mo_{17}\}$, в свою очередь, состоят из двух частей — $\{Mo_8\}$, связанных через восемь атомов кислорода и один атом молибдена. Центры этих фрагментов образованы пентагональными бипирамидами $\{MoXO_6\}$, каждая из которых связана с пятью октаэдрами $\{MoO_6\}$ через ребра, два из этих октаэдров связаны еще с двумя периферийными октаэдрами. Наличие больших фрагментов $\{Mo_{17}\}$ в системах (6.3) представляет собой важную особенность таких кластеров, поскольку дает возможность конструирования из таких блоков более крупных кластеров путем связывания различными электрофильными группами, например $\{MoO_2\}^{2+}$.

При использовании электрофильных атомов, таких как, например Fe^{III} или V^{IV} , образуются гигантские кластерные анионы с металлоостовом $\{Mo_{57}M'_6\}$, где M — атомы железа и ванадия в разных степенях окисления.

Образующиеся высокосимметричные (D_{3h}) кластерные анионы



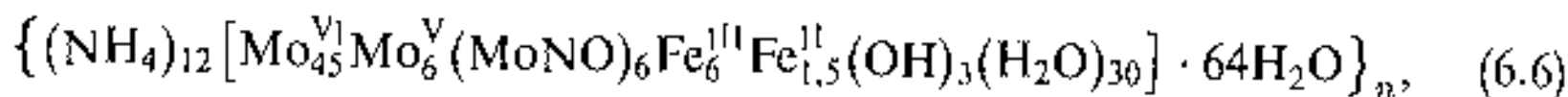
и



содержат по 276 неводородных атомов.

Внутри таких больших кластерных анионов существуют полости, которые доступны молекулам растворителя благодаря отверстиям по оси S_1 . Эти полости составляют в направлении, параллельном оси S_3 , $\sim 0,5$ нм, а в перпендикулярном $\sim 0,9$ нм и сформированы центральным полиэдром $\{\text{O}_{33}\}$. Кроме внутренних полостей существуют также три полости между фрагментами $\{\text{Mo}_{17}\}$.

Фрагменты $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6\}$ сами могут выступать в виде строительных суперблоков. Так получено соединение



которое содержит кластерный анион $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6^{\text{III}}\}^{12-}$, подобный тем структурам, которые рассматривались ранее. Три блока $\{\text{Mo}_{17}\}$ связаны между собой тремя биядерными фрагментами $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}^{9+}$ и шестью октаэдрическими комплексами $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$. Однако структура (6.6) имеет существенное отличие от предыдущих (3, 4) в том, что имеются дополнительные центры $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2+}$ в количестве 1,5 атома Fe^{II} на один кластерный анион. Эти дополнительные металлоцентры играют роль фрагментов-связок между кластерами, образуя плоскую сетчатую структуру, в которой два любых соседних кластерных аниона связываются по типу $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Mo}$ (рис. 6.10).

Соединение (6.6) представляет собой уже упорядоченную, но отличную от обычных молекулярных кристаллов супрамолекулярную организацию. Принцип формирования такой структуры состоит в том, что сначала

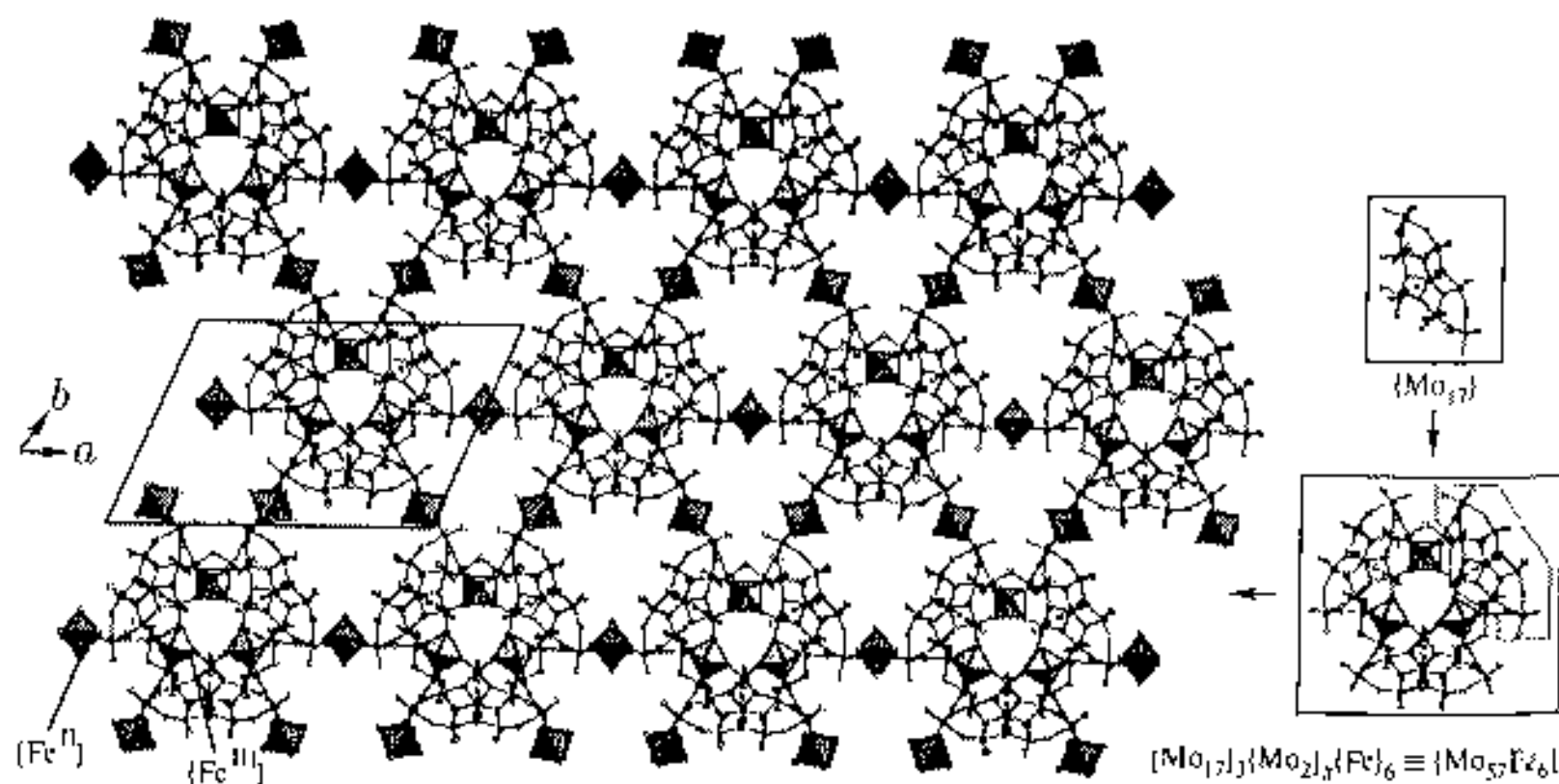
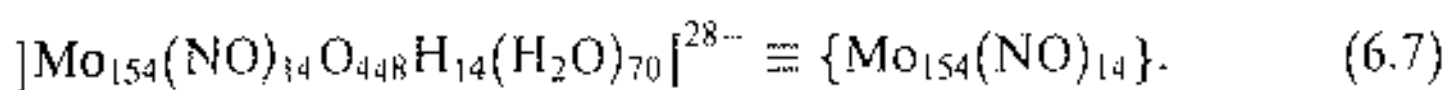


Рис. 6.10. Строение сетчатой структуры кластера (6.6) и последовательность ее образования [16]

фрагменты Mo_{17} связываются центрами $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ в кластерные анионы типа $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6^{\text{III}}\}$, а последние соединяются в сетчатую структуру центрами $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$. Свойства подобной структуры, очевидно, зависят от соотношения валентных состояний молибдена и железа.

Те же исходные кластеры-блоки позволяют продолжить дальнейшее укрупнение кластеров [15]. Были получены кластерные анионы



Этот гигантский кольцеобразный анион (рис. 6.11) состоит из 140 октаэдров $\{\text{MoO}_6\}$ и 14 пентагональных бипирамид $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$.

Диаметр центральной полости в экваторе составляет ~ 2 нм. Этот анион можно рассматривать в виде образования, состоящего из 14 субъединиц. Каждая представляет собой фрагмент $\{\text{Mo}_8\}$ и имеет в качестве центра пентагональную пирамиду $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$, связанную с семью октаэдрами $\{\text{MoO}_6\}$ через общие вершины и ребра. Эквивалентные строительные кластеры-блоки присутствовали также в анионах (2, 3, 4), однако там они располагались друг над другом, в то время как в анионе (6.7) они развернуты друг относительно друга на величину вокруг оси C_7 на угол $360^\circ/14$.

Кольцеобразные кластеры, связанные в цепи, могут существовать в виде хозяев по отношению к более мелким кластерам, например $\{\text{Mo}_{36}\}$ (рис. 6.12).

В такой супрамолекулярной нанокластерной системе $\{\text{Mo}_{36}@\text{Mo}_{148}\}$ хозяин и гость связаны за счет 16 водородных связей и четырех катионов Na^+ , располагающихся в промежутке между хозяином и гостем.

Гигантские кольцевые кластеры на основе оксидов металла представляют ряд дополнительных возможностей по сравнению с металлическими лигандными кластерами. Это, прежде

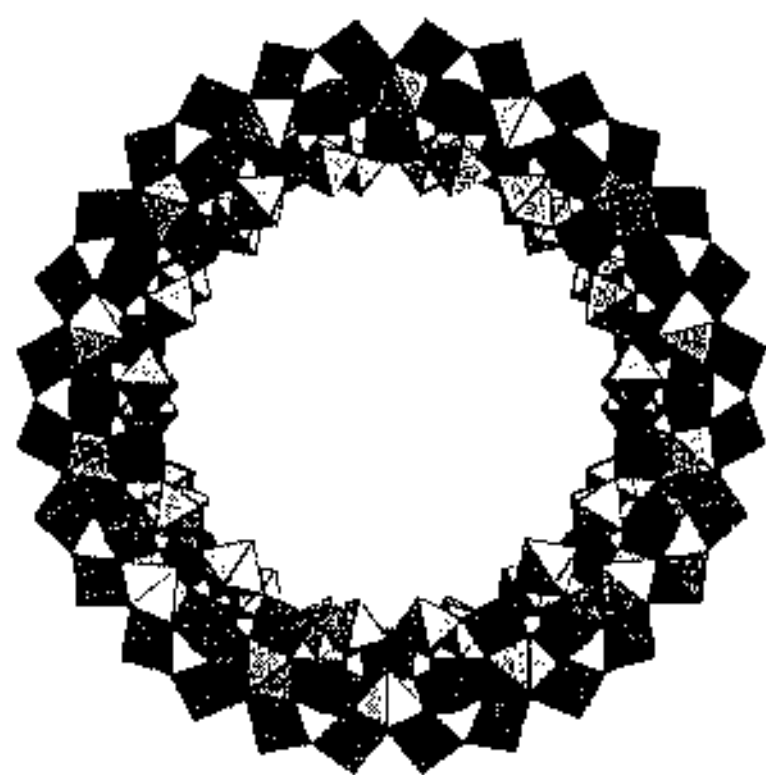


Рис. 6.11. Строение кластерного аниона (6.7) в полиэдрическом представлении. Светлые октаэдры — фрагменты $\{\text{Mo}_6\}$, темным цветом показаны фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$, серым цветом показаны попарно октаэдры $\{\text{Mo}_2\}$

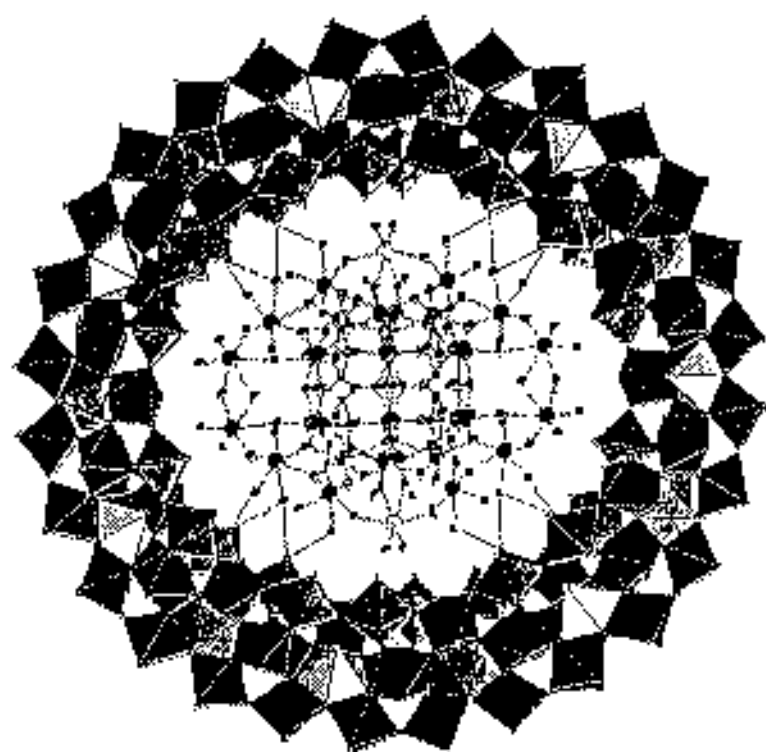
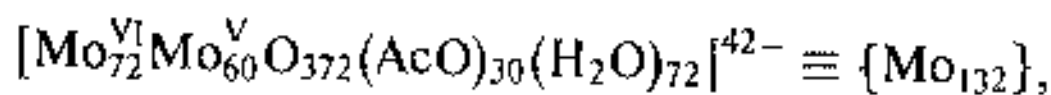


Рис. 6.12. Строение супрамолекулярной системы $\{\text{Mo}_{36}@\text{Mo}_{148}\}$ в полиэдрическом представлении (обозначения рис. 6.11) [17]

всего, наличие нанометровых полостей и варьирование супрамолекулярной нанометровой организации. Далее наличие сильно развитой гидрофильной поверхности, позволяющей сорбировать различные вещества, например активированный уголь, а также замещать лиганды H_2O на другие молекулы, что сопровождается изменением свойств всей наноструктуры. Наконец, подобные системы позволяют моделировать многие каталитические реакции, поскольку известен точно состав поверхности кластера, принимающего участие в реакции.

Другая группа молекулярных кластеров оксидов металла основана на высокосимметричных кластерах (кеплератах), имеющих одну центральную точку, вокруг которой слоями располагаются образующие кластер атомы. При этом для конструирования, например, гигантских сферических кластеров используется симметрия икосаэдра, обладающая 12 першинами, и пентагональные фрагменты.

Пентагональные фрагменты $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ состоят из центральной пирамиды MoO_7 , связанной через общие ребра с пятью октаэдрами MoO_6 . При наличии биядерных связок $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ формируется икосаэдрическая молекулярная система, состоящая из 12 пентагонов и 30 таких связок. Если в качестве мостиковых лигандов для групп $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ выступают ацетат-ионы, то формируется сферический кластер состава



в котором позиции центральных атомов Mo во фрагментах $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ образуют 12 вершин, а группы $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ — 30 ребер икосаэдра (рис. 6.13).

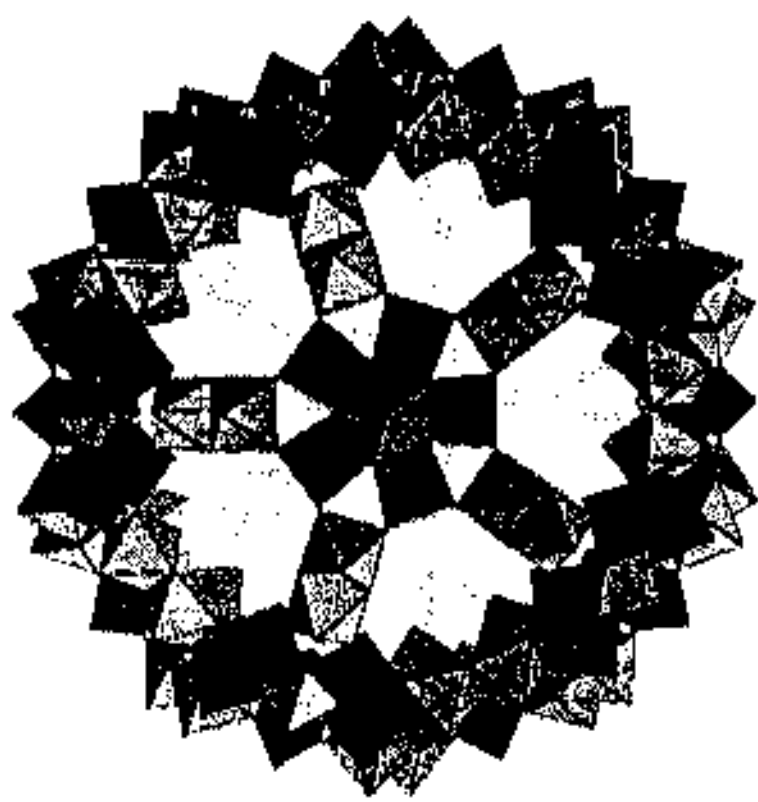


Рис. 6.13. Строение кластерного аниона $\{\text{Mo}_{132}\}$ в полиэдрическом представлении [16]

Такие кластеры, кроме образования полимерных сеток, служат для создания еще более крупных образований. Эти строительные блоки проявляют необходимую гибкость и изменение формы при слабых изменениях соответствующих граничных условий в процессе синтеза и могут приспособливаться свои размеры и формы друг к другу. Так, синтезирован гигантский оксомолибдатный кластер, обладающий размером молекулы гемоглобина, включающий 386 атомов металла $\{\text{Mo}_{368}\}$ и 1880 неводородных атомов. Он был получен в результате связывания 64 фрагментов типа $\{\text{Mo}_1\}$, 32 фрагментов типа $\{\text{Mo}_2\}$ и 40 фрагментов типа $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$.

Процесс формирования этого кластера сопровождается разрывом симметрии, который можно различить на поверхности кластера. Структура кластера включает гигантский смешанно-

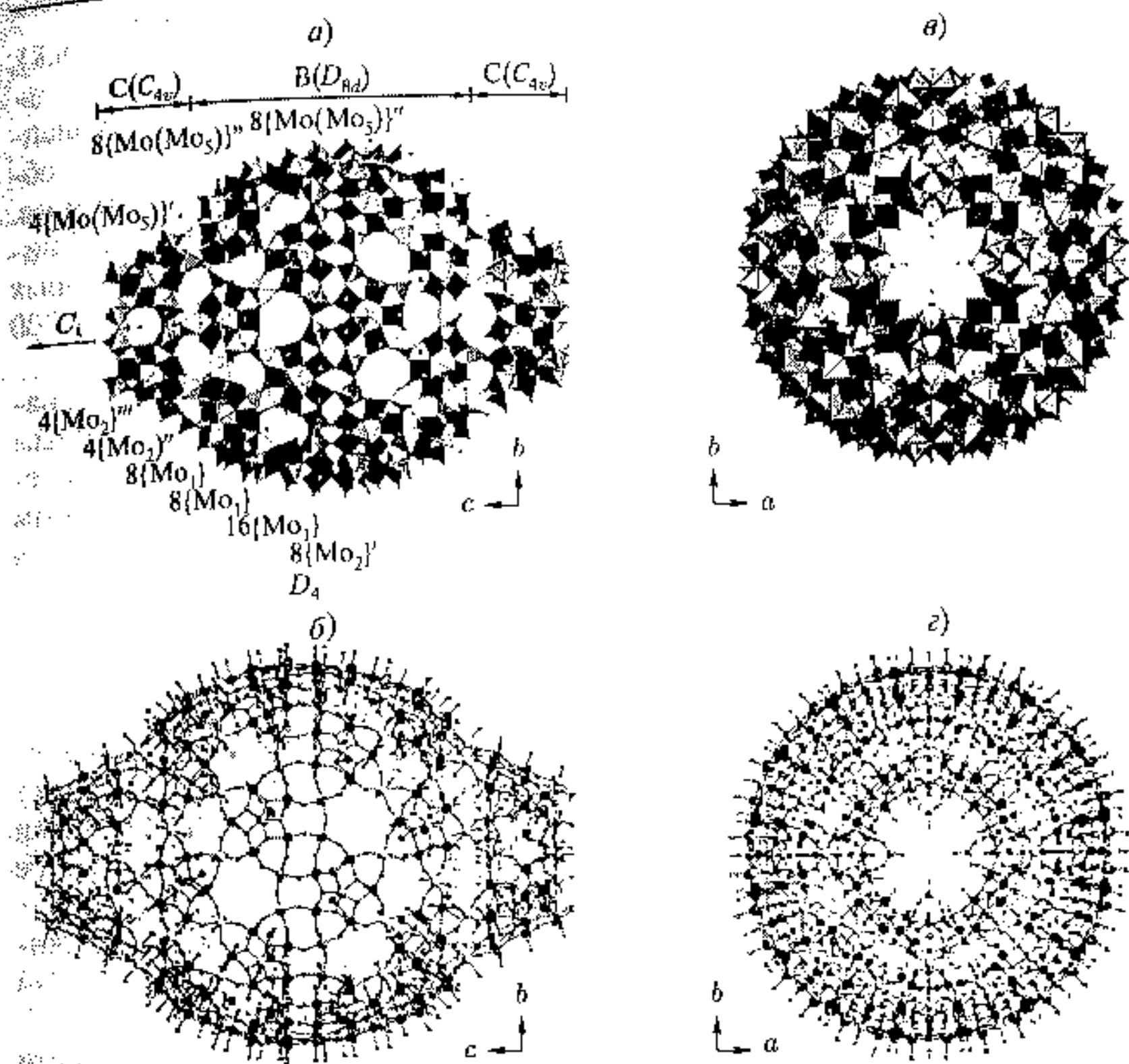
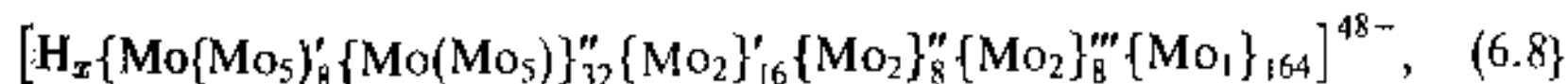
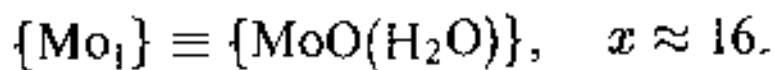
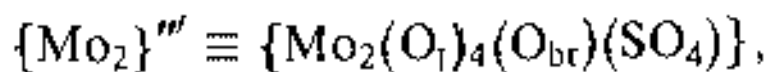
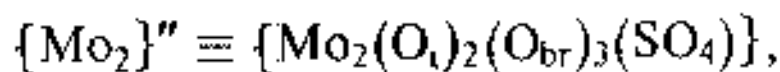
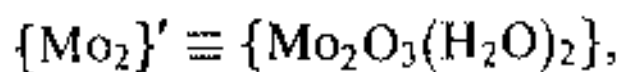
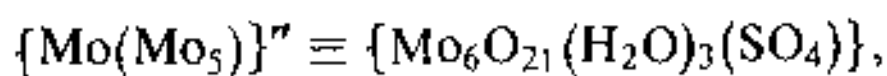
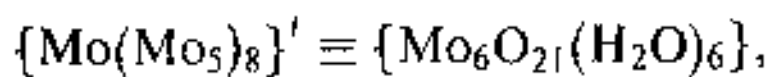


Рис. 6.14. Структура аниона (6.8) в кристаллах, в полиэдрическом (а, в) и атомном (б, г) представлениях. Обозначены разные строительные блоки и участки с разной локальной симметрией. Строительные фрагменты: $\{Mo_1\}$, $\{Mo_2\}$, $\{Mo(Mo_5)\}$ [17]

валентный кластерный анион (6.4) (рис. 6.14).



где



Соединение $Na_{48}[H_x Mo_{368} O_{1032} (H_2O)_{240} (SO_4)_{48}] \cdot ca. 1000 H_2O$ (6.8) кристаллизуется в пространственной группе $I4mm$ и содержит в элемен-

тарной ячейке два гигантских лимонобразных кластерных аниона (6.8), имеющих приближенную симметрию D_4 с почти сферическим центральным фрагментом $\{Mo_{288}O_{784}(H_2O)_{192}(SO_4)_{32}\}$ (фрагмент В) и двумя шапками $\{Mo_{40}O_{124}(H_2O)_{24}(SO_4)_8\}$ (фрагменты С). Фрагменты В и С обладают различной локальной симметрией — D_{4d} и C_4 соответственно. На рис. 6.14 а показан переход между двумя типами симметрии. Анион (6.8) построен из 6 перечисленных строительных блоков, из которых формируется полость $2,5 \times 4,0$ нм. В ней может разместиться до 400 молекул воды.

Применение гигантских кольцевых и сферических молекулярных нанокластеров позволяет, с одной стороны, переходить к все более крупным кластерам, меняя тем самым их свойства, с другой стороны, вести химическую реакцию по выбранным центрам. Особенно это может быть важным для катализа. Применение подобных систем весьма притягательно и для проведения реакции внутри полости гигантского кластера.

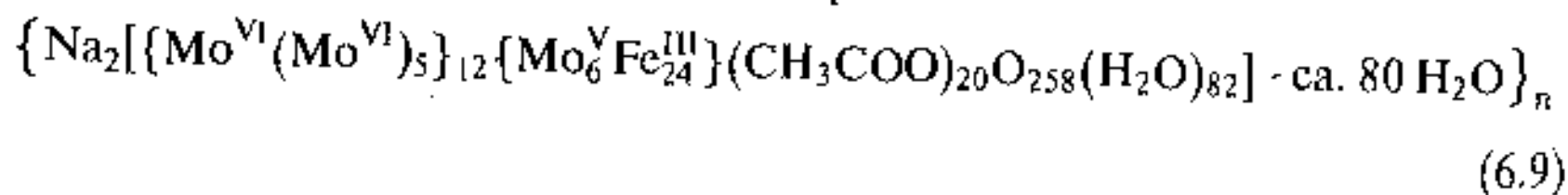
6.4. Свойства оксометаллических молекулярных кластеров

Как уже отмечалось, свойства таких нанокластеров могут быть изменены за счет размера кластера. Кроме этого, сильное влияние оказывает модификация гигантских кластеров атомами металлов, проявляющими ярко выраженные магнитные или проводящие свойства, например Fe или Cu.

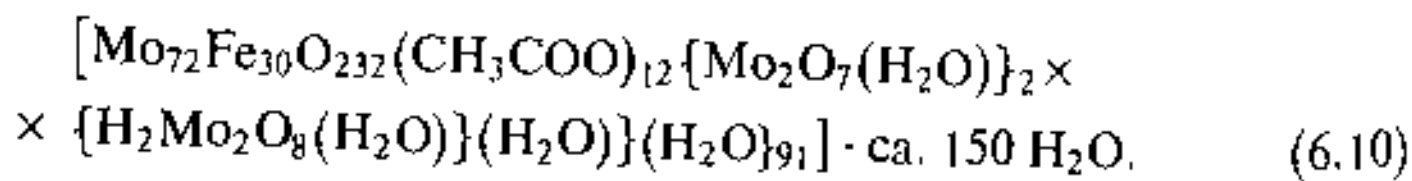
Так, магнитные свойства кольцевых кластеров зависят как от концентрации железа, так и от соотношения Fe^{II}/Fe^{III} . Увеличение концентрации железа ведет к увеличению магнитной восприимчивости [18].

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствует о ферромагнитных свойствах кластера при большом содержании железа. При малом содержании железа или полной замене его на ванадий наблюдается антиферромагнитное поведение нанокластера. Интересной особенностью появления антиферромагнетизма является влияние двухвалентного железа, приводящего к усилению эффекта. Поскольку измерение намагниченности требует макроскопического количества вещества и может быть результатом конкуренции влияния соседних кластеров, доказывається, что суммирование по спидам отдельных блоков идет в одном кластере.

Интересный эффект мезоскопического (наноскопического) магнетизма показывают кеплератные кластеры



и



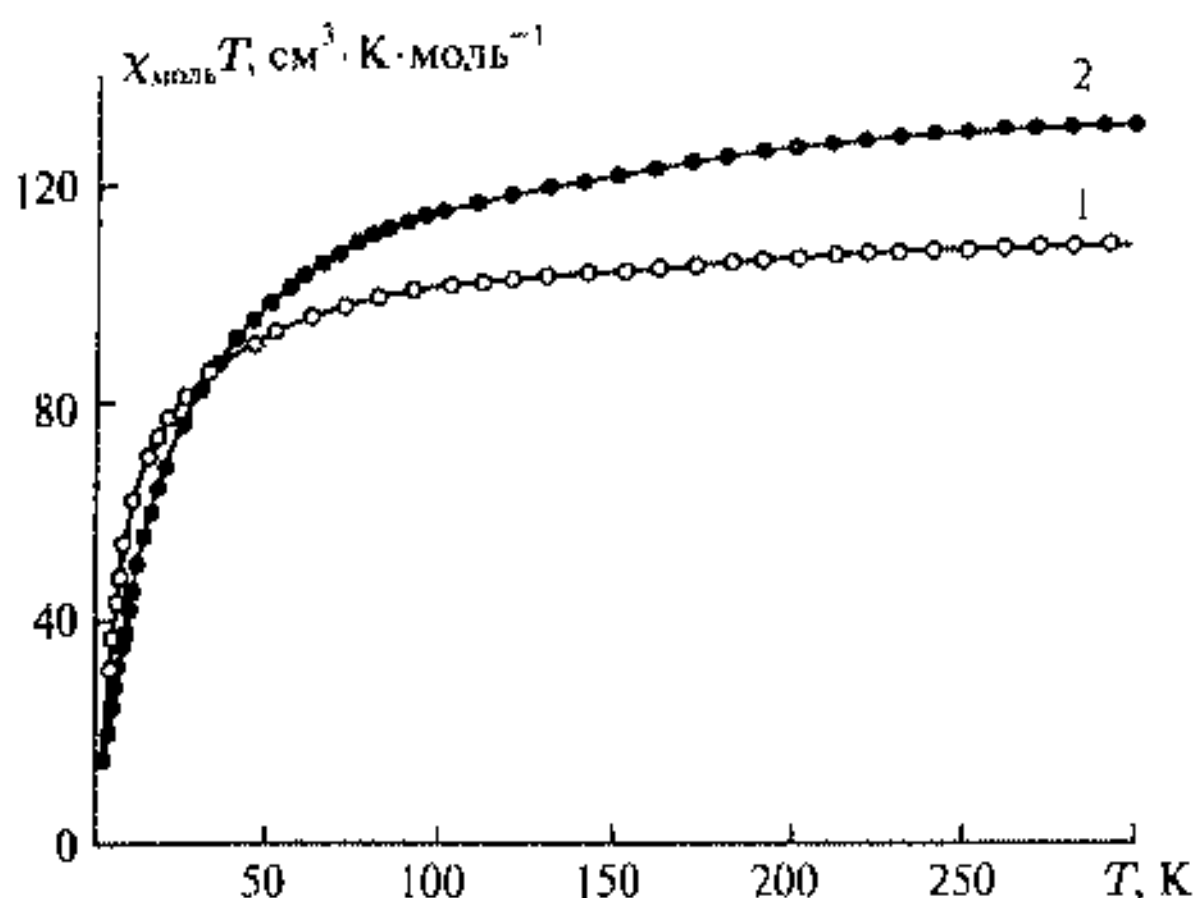


Рис. 6.15. Температурные зависимости $\chi_{\text{mol}}T$ для кластеров (6.9) — кривая 1 и (6.10) — кривая 2 [16]

Оба кластера обладают близким строением, но отличаются количеством атомов железа на кластер. Кластер (6.10) имеет суммарный спин $S = 150/2$, соответствующий 30 атомам Fe в октаэдрическом окружении. Для этого кластера значение намагниченности $\chi_{\text{mol}}T$ возрастает при повышении температуры от 20 до 300 К (рис. 6.15) и при комнатной температуре приближается к значению, характерному для невзаимодействующих центров с $S = 5/2$ [16] — $131,25 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В то же время измеренное при комнатной температуре значение $\chi_{\text{mol}}T$ для кластера (6.9) составляет $104,0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к ожидаемому значению ($105,0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для 24 невзаимодействующих центров Fe^{III} в кластере (6.9).

Считается, что частично делокализованные 4d-электроны атомов Mo сильно спарены и не вносят заметного вклада в суммарный магнитный момент. Значения магнитной восприимчивости находятся в соответствии с расчетными по уравнению Кюри—Вейса $\chi = C/(T - \theta)$, где θ — константа Вейса, причем для кластеров (6.9) и (6.10) температуры Вейса $\theta_{(9)} = -13 \text{ К}$, $\theta_{(10)} = -21,6 \text{ К}$ соответственно.

Различие θ легко объясняется различием числа атомов железа в кластере. Поскольку геометрические параметры соответствующих групп Fe—O—Mo—O—Fe в кластерах (6.9) и (6.10), включая мостиковые фрагменты между сферами, практически одинаковы, то взаимодействие между ближайшими соседями определяется одной и той же обменной энергией Гейзенберга. Тогда значения θ пропорциональны абсолютному числу контактов Fe...Fe между ближайшими соседями в каждой сфере. Для кластера (6.9) это число должно быть ниже, чем для (6.10), поскольку там имеется шесть центров, не занятых железом, которые не вносят вклад в магнитную восприимчивость. Имеющиеся 24 атома Fe в кластере (6.9),

статистически распределенные по 30 вершинам икосаэдра, образуют 38 контактов Fe...Fe в отличие от 62 контактов в кластере (6.10) (60 ребер икосаэдра и два мостика между соседними сферами цепи). Таким образом, если взять за исходную величину $\theta_{(9)} = -21,6$ К, то можно получить $\theta_{(8)} = -(38/62) \theta_{(9)} = -13,2$ К, что находится в согласии с экспериментом. Необходимо отметить, что подобное значение θ получается только для равномерного распределения немагнитных центров и в этом смысле данные магнитной восприимчивости как бы поправляют рентгеноструктурный анализ, который не позволяет различить ситуацию, когда все сферические фрагменты имеют один и тот же состав (как в данном случае) от ситуации, когда сферы имеют разный состав, но среднее соотношение $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Mo}^{\text{V}} = 24/6$.

Для наблюдения квантоворазмерных эффектов следует исследовать малые оксиметаллические или халькогенидные кластеры подобно металлическим лигандным кластерам. Здесь, безусловно, стоит остановиться на явлении квантового магнетизма, который наблюдался для кластеров $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \{\text{Mn}_{12}\}$ [19].

Кластер $\{\text{Mn}_{12}\}$ имеет тетрагональное двухслойное строение: атомы Mn^{4+} внутренней кубановой структуры Mn_4O_4 обладают суммарным спином $S = 3/2$, а восемь внешних атомов Mn^{3+} — спином $S = 2$. Обменные взаимодействия внутри кластера стабилизируют ферромагнитное состояние кластера с коллективным спином $S = 10$ (параллельное и антипараллельное выстраивание отдельных спинов Mn^{4+} и Mn^{3+}). Монокристалл, построенный из кластеров $\{\text{Mn}_{12}\}$, помещался во внешнее магнитное поле $H = 5$ Тл и измерялась его намагниченность при $T = 1,55 \div 3,2$ К. Результаты измерений приведены на рис. 6.16.

Кластер $\{\text{Mn}_{12}\}$ со спином $S = 10$ образует во внешнем магнитном поле уровни энергии. Электронные переходы между этими уровнями могут осуществляться или под действием тепловых флуктуаций, или благодаря квантовому туннелированию. Термоактивированный переход может происходить за счет суперпарамагнетизма (суперпарамагнитной релаксации), когда суммарный магнитный момент кластера флуктуирует как целое. В этом случае кривые намагничивания обладают обычным плавным характером. Однако для монокристалла, построенного из $\{\text{Mn}_{12}\}$ -кластеров, были получены необычные гистерезисные кривые типа ступенек (рис. 6.16), напоминающие кривые одноэлектронной проводимости для молекулярных металлических кластеров. Ступени на кривой намагничивания возникают тогда, когда включается механизм квантового туннелирования. Этот эффект реализуется при таких значениях напряженности магнитного поля, при которых уровни энергии совпадают. При этих значениях H переход из одного спинового состояния в другое происходит по туннельному механизму — скачком. В результате при низких температурах наблюдается серия скачков намагниченности в области значений H от 0 до 2,64 Тл с интервалом $H_{n+1} - H_n = \Delta H = 0,44$ Тл в соответствии с квантованием уровней спина в магнитном поле.

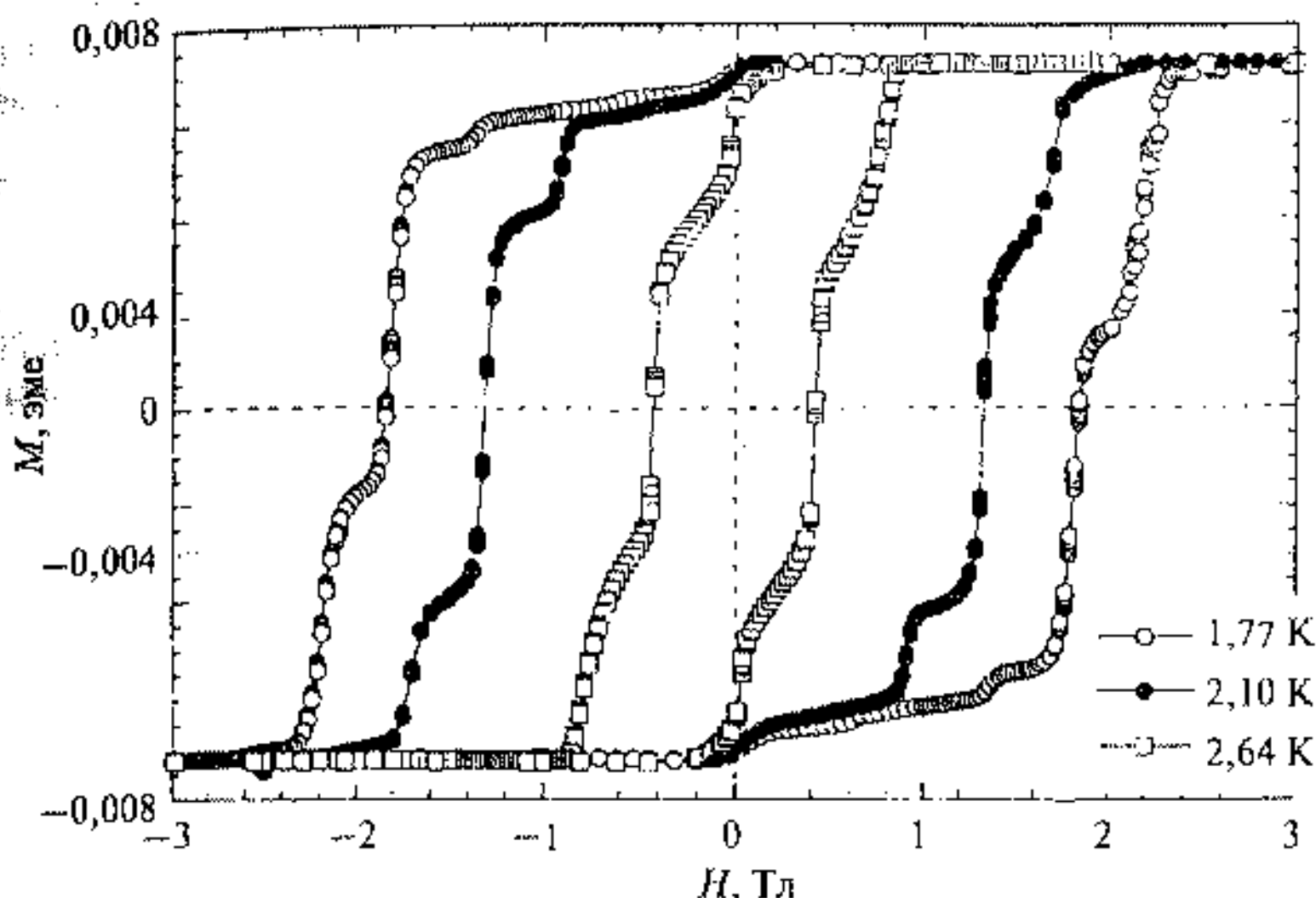


Рис. 6.16. Кривые намагничивания монокристалла ацетатного кластера $\{Mn_{12}\}$ при разных температурах [19]

Оксометаллические и халькогенидные кластеры должны обладать полупроводниковыми свойствами. Однако в области размеров ядра $1 \div 3$ нм следует ожидать разрушения электронных зон, их сужения и превращения в отдельные уровни атомов. Энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости будет увеличиваться с уменьшением размера кластера. В оптической спектроскопии такой эффект влияет на длину волны излучения таким образом, что в полупроводниковых кластерах должен наблюдаться голубой сдвиг излучения по сравнению с массивным материалом, который увеличивается с уменьшением размера кластера. Подобный эффект наблюдался, например, для кластеров $Cd_{32}S_{17}(SC_6H_5)_{36}(DMF)_4$ с халькогенидным ядром $\{Cd\}_{32} \sim 1,5$ нм. Возрастание частоты излучения сопровождается возрастанием силы осцилляторов переходов, поскольку происходит их концентрация на меньшем числе возможных переходов.

Уменьшение размера кластера приводит также к ограничению длины волны носителей в полупроводниках. Появление дискретных уровней в кластерах характеризует их как квантовые точки с нулевой размерностью.

В заключение следует отметить, что молекулярные кластеры металлов и оксидов металлов представляют неограниченные возможности полета фантазии и химического конструирования новых нанокластеров и наносистем. Число форм и разнообразие таких соединений превосходит всякое воображение, причем каждая форма может нести свой функциональный характер. Это могут быть сорбенты или катализаторы с определенным дизайном и химической активностью, миниатюрные одноэлектронные

устройства или наномангниты, обеспечивающие дискретные значения на магничности, оптические устройства с регулируемой за счет размера длиной волны.

Литература к главе 6

1. *Kharas K. C. C., Dahl L. F.* Ligand-Stabilized Metal Clusters: Structure, Bonding, Fluxionality, and the Metallic State // *Evolution of Size Effects in Chemical Dynamics* / Ed. I. Prigogine, S. A. Rice, New York: J. Wiley, 1988. P. 2.
2. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
3. *Corrandini P.* // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 71. P. 1676.
4. *Laucher J. W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. 530.
5. *Dorn H., Hanson B. E., Morrell E.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1981. Vol. 54. L54.
6. *Fluck E., Kerler W., Neuwirth W.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1973. Vol. 2. P. 277.
7. *Chini P.* // *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 200. P. 1985.
8. *Teo V. K., Sloan N. J. A.* // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. P. 4545.
9. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // *Успехи Химии.* 2001. Т. 70. С. 203.
10. *Варгафтик М. Н., Козицина Н. Ю., Черкашина Н. В., Рудый Р. Н., Кочубей Д. И., Новгородов Б. Н., Моисеев И. И.* // *Кин. и кат.* 1998. Т. 39. С. 806.
11. *Quinn S. M., McKiernan J. G. R., Redmond D. B.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2.* 1984. Vol. 80. 1507.
12. *Schmid G.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988. 1077.
13. *Volokitin Y., Sinzig J., Jough L. J. de, Schmid G., Vargaftik M. N., Moiseev I. I.* // *Nature (London).* 1996. Vol. 384. 621.
14. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
15. Мюллер А., Рой С. // *Успехи Химии.* 2002. Т. 71. С. 1107.
16. *Талисманов С. С., Еременко Н. Л.* // *Успехи Химии.* 2003. Т. 72. С. 627.
17. *Muller A., Beckmann E., Bogge H., Schmidtman M., Dress A.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 1162.
18. *Muller A., Plass W., Krickemeyer E., Sessoly R., Gatteschy D, Meyer J., Bogge H., Krockel M., Trautwein A. X.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. Vol. 271. P. 9.
19. *Thomas L., Lioni F., Ballou R., Gatteschi D., Sessoli R., Barbara B.* // *Nature.* 1996. Vol. 383. P. 145.

Глава 7

Безлигандные металлические кластеры

4268! Такой номер был у одного паровоза в Печках.

Этот паровоз стоял на 16 пути...

Чтобы закончить...

Вы думаете, господин фельдфебель, этот машинист запомнил?

Он перепутал и все перемножил на 3, так как вспомнил святую троицу.

Паровоза он не нашел. Так он и до сих пор стоит на 16 пути.

Я. Гашек.

Похождения Бравого Солдата Швейка

Безлигандные металлические кластеры ведут свое происхождение из атомных и молекулярных пучков, когда металл испаряется в вакуум или какой-нибудь инертный газ (см. гл. 1). Их размер может варьироваться от нескольких атомов металла до сотен и тысяч, однако линейный размер составляет, как и для молекулярных кластеров, $1 \div 2$ нм и в расчет берется только металлическое ядро. Условия образования таких кластеров определяются газовой фазой и уже не зависят от лигандов, а стабильность и свойства определяются магическими числами образующих кластер атомов. Читатель вправе задать вопросы: на что похожи такие кластеры, какие модели годятся для характеристики их свойств, какова их электронная структура и как она связана с размерными эффектами, какие основные свойства кластеров можно отслеживать с помощью эксперимента и как зависят эти свойства от характера металла. Целесообразно выделить простые щелочные металлы, например натрий и калий, которые обладают одним электроном поверх заполненной оболочки, и благородные металлы, например серебро, которые имеют один практически свободный d -электрон, что доказывается их замечательной электропроводностью. Далее большой интерес представляет алюминий, как проводящий металл с тремя электронами, которые можно считать также свободными. И наконец, переходные металлы проявляющие как электропроводящие, так и магнитные свойства. Все эти группы металлов и будут выделены в виде отдельных пунктов главы с учетом их персональных особенностей.

7.1. Кластеры щелочных металлов и серебра

Кластеры щелочных металлов должны обладать самым простым электронным строением с одним s -электроном в каждом атоме поверх заполненных электронных оболочек.

Образующиеся в атомных и молекулярных пучках и высоком вакууме, они не имеют лигандов и представляют собой замечательный объект для изучения электронных свойств наноразмерных объектов $1 \div 2$ н. Основными величинами, которые поддаются измерению и интерпретации, подобно молекулам, являются энергия ионизации кластера, сродство к электрону, энергия диссоциации, оптическое поглощение кластера. Изучение таких величин позволяет строить кластерные модели, характеризующие их свойства.

7.1.1. Ионизация s^1 кластеров

Энергия ионизации кластера характеризуется минимальной энергией в процессе



Определение энергии ионизации — E_1 (или потенциала ионизации) осуществляется с помощью варьирования энергии ионизирующего лазера или другого источника ионизации и фиксирования появления заряженных кластеров определенных размеров с помощью масс-спектрометра. Основным результатом подобных исследований это уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера кластера [1]. Другой важный результат состоит в полной совместимости щелочных металлов, так что

$$E_1(\text{Na}_p\text{K}_{n-p}) = \frac{p}{n}E_1(\text{Na}_n) + \frac{(n-p)}{n}E_1(\text{K}_n).$$

Экспериментальные данные могут быть объяснены с помощью двух моделей: металлической капли (классическая модель) и оболочечной модели (квантовая модель).

Модель металлической капли. Энергия ионизации в модели металлической капли будет соответствовать работе выхода электрона, т. е. энергии, необходимой для того, чтобы удалить электрон из капли на бесконечность. Эта задача решается с помощью хорошо известного приема электростатики — создания мнимого изображения [2].

Работа выхода электрона при этом вычисляется против силы изображения, действующей на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности. Для плоской металлической поверхности с нулевым потенциалом, что является необходимым условием отсутствия электрического тока внутри проводника, потенциал поля заряда e над поверхностью и его изображения $e' = -e$ под поверхностью записывается как

$$\phi = e \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right), \quad (7.2)$$

где r и r' — расстояние точки наблюдения от зарядов e и e' . На граничной плоскости $r = r'$ и потенциал имеет постоянное значение $\phi = 0$. Нетрудно вычислить силу изображения f на расстоянии заряда от поверхности $-a$ (2а между зарядами):

$$f = \frac{e^2}{(2a)^2} \quad (7.3)$$

и энергию взаимодействия, равную работе выхода электрона

$$W_s = \frac{e^2}{4a}. \quad (7.4)$$

При переходе от плоской металлической поверхности к металлической сфере с нулевым потенциалом можно записать

$$W_{R_0} = \frac{e^2}{4a} - \frac{1}{8} \left(\frac{e^2}{R} \right) \quad \text{для } R \gg a, \quad (7.5)$$

а для изолированной металлической сферы с учетом потенциала изображения изолированной сферы $-(e^2/(2R))$ получается [2]

$$W_R = \frac{e^2}{4a} - \frac{1}{8} \frac{e^2}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{R} \right). \quad (7.6)$$

Следовательно потенциал изображения изолированной сферы увеличивает работу выхода для металлической капли на величину $(3/8)(e^2/R)$. Для металлической сферы с зарядом Ze работа выхода электрона будет

$$W_{RZ} = \frac{e^2}{4a} - \frac{1}{8} \frac{e^2}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{R} \right) + \frac{Ze^2}{R}. \quad (7.7)$$

В результате работу выхода электрона из металлической сферы можно записать в виде

$$W(R, Z) = W_\infty + \left(Z + \frac{3}{8} \right) \frac{e^2}{R}, \quad (7.8)$$

где W_∞ — работа выхода электрона с плоской поверхности массивного металла.

Теперь сравним результаты капельной модели с экспериментальными данными.

На рис. 7.1 приведены результаты по потенциалу ионизации для кластеров квлиа в функции $1/R$, где R — радиус кластера, включающего n атомов, причем форма кластера предполагается сферической. Предполагая, что объем кластера это объем одного атома, умноженного на n , радиус кластера можно записать в виде $R = r_s n^{1/3}$, где r_s — радиус Вигнера—Зейтца. На рис. 7.1 представлены ионизационные потенциалы для первоначальных нейтральных, одно- и двухзарядных кластеров квлиа в функции n . Сплошными линиями показана работа выхода для металлической сферы также для нейтральных одно- и двухзарядных капель до критического радиуса, соответствующего пределу стабильности

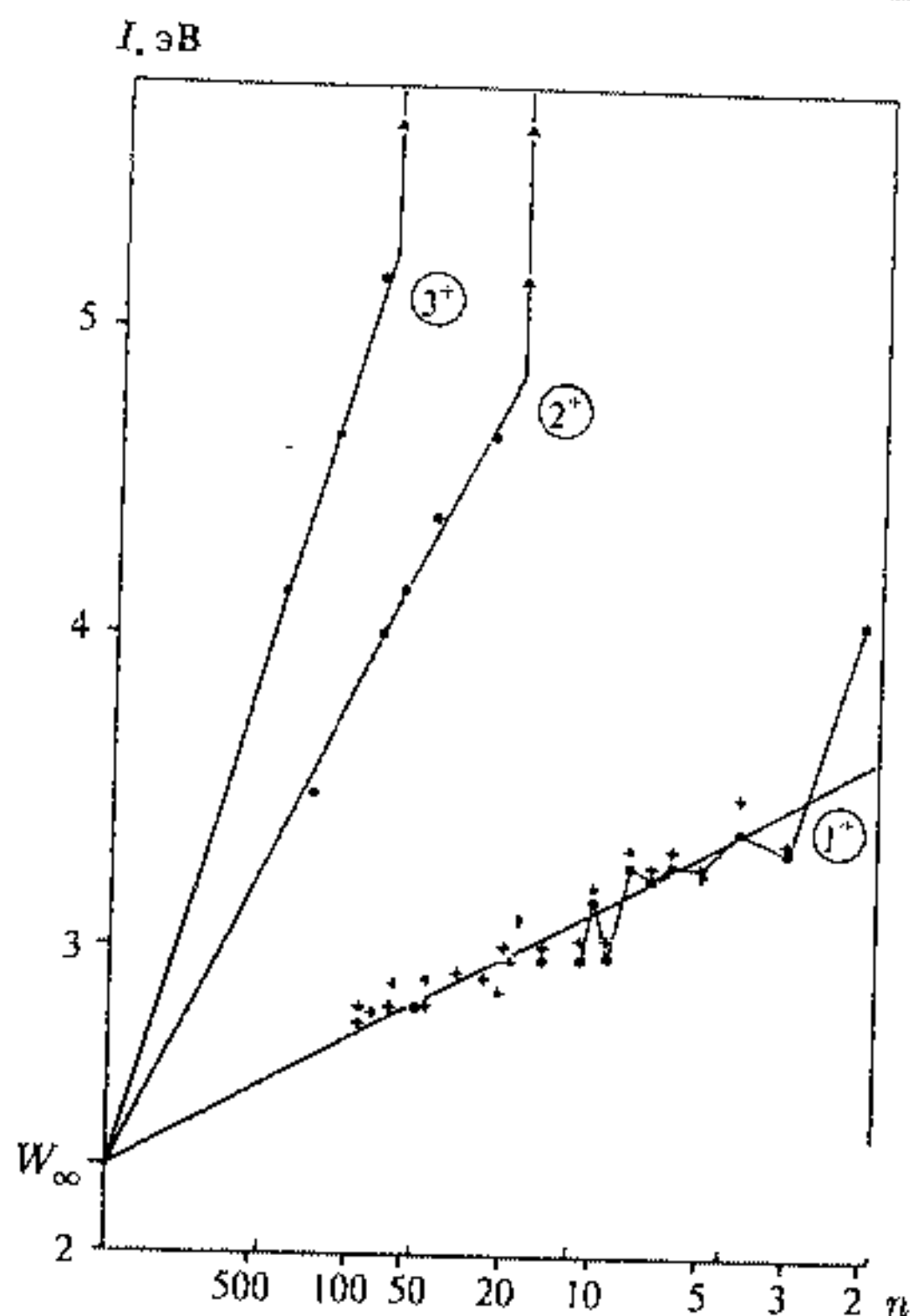


Рис. 7.1. Потенциалы ионизации для единично заряженных (1^+), дважды заряженных (2^+) и трижды заряженных (3^+) кластеров кальция. Сплошными линиями показаны результаты расчета по формуле (7.8) при $W = 2,28$ эВ [1]

заряженного кластера. Величина $W_\infty = 2,28$ эВ. Экспериментальные данные хорошо соответствуют модели металлической капли. Соответствие получено также для кластеров натрия и серебра.

Оболочечная модель кластера. Предыдущая классическая модель предсказывала правильные тенденции в размерных эффектах кластеров, однако вряд ли она имеет смысл для самых малых кластеров, состоящих, например, из трех атомов. Для небольших кластеров наблюдаются квантово-размерные эффекты и магические числа кластеров. В этом случае эффективна модель квантовой металлической капли, в которой s^1 -электрон рассматривается в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами и ионам кластера.

В этой модели, называемой также моделью желе, ионы атомов, формирующих кластер, создают усредненный положительный фон для движения электрона. Подобно атому для кластера строится оболочечная модель, когда после решения уравнения Шредингера в одноэлектрон-

ном приближении в поле потенциальной энергии прямоугольной ямы или гармонического осциллятора находятся энергетические уровни — собственные значения энергии электрона. В результате для кластеров с одним свободным электроном поверх положительного ядра должны наблюдаться энергетические уровни, характеризуемые главным квантовым числом N с числом радиальных волновых функций $N - 1$ и угловым моментом l с вырождением $2(l + 1)$. Эта модель квантовой металлической капли [3, 4] предсказывает электронную оболочечную структуру кластеров с замкнутыми оболочками для кластеров с числами атомов (числом свободных электронов) $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58$ и т. д. для $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g$ и т. д. электронов. Эти числа называют магическими числами.

Измерения энергии ионизации для различных размеров кластера представляют собой способ прямого наблюдения такого оболочечного строения кластера, при котором заполненные электронные оболочки кластера должны соответствовать их наибольшей стабильности и наибольшему значению энергии ионизации.

На рис. 7.2 представлены данные энергии ионизации для кластеров калия, натрия и серебра различного размера [1].

Отчетливо заметны колебания E_I для четного (большие величины) и нечетного (меньшие величины) числа атомов в кластере и максимумы при $n = 8$ и 20 , что соответствует выводам оболочечной модели. В случае серебра оболочечная структура более заметна из-за более сильной электронной связи и соответственно более глубокой потенциальной ямы, что приводит к большему разделению энергетических уровней.

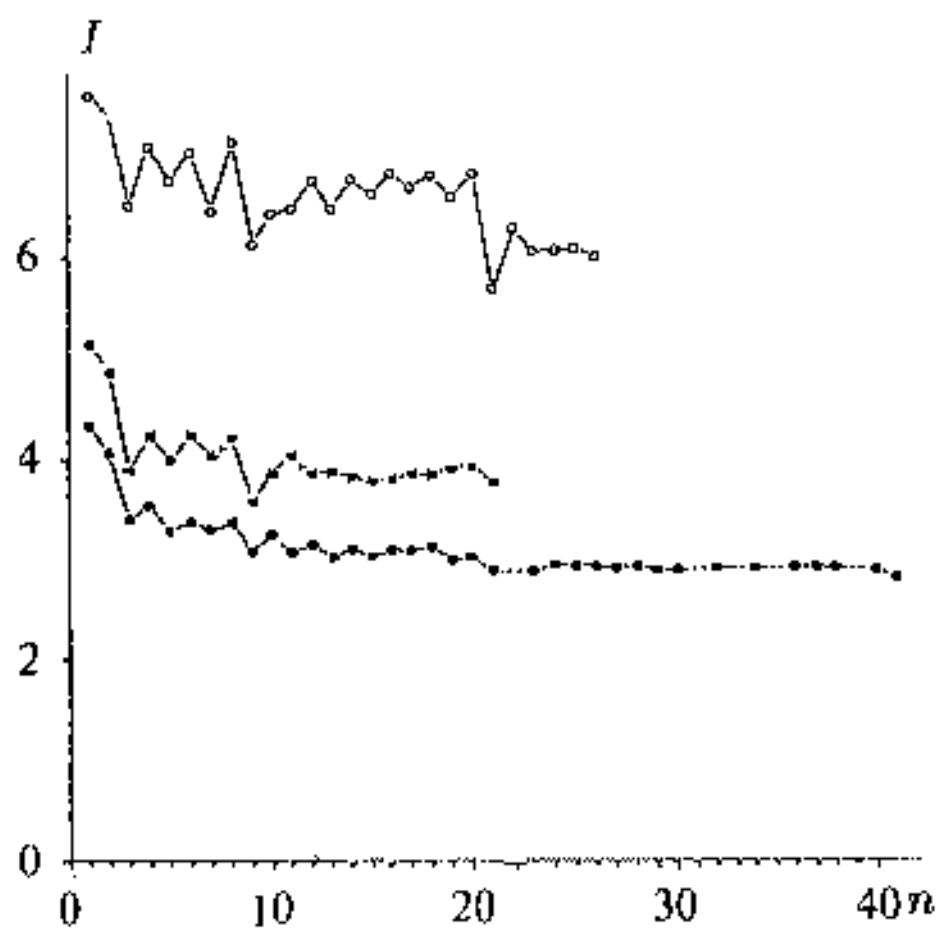


Рис. 7.2. Энергии ионизации для калия (\bullet), натрия ($*$) и серебра (\circ)

7.1.2. Сродство к электрону

Сродство к электрону представляет собой еще одну важную характеристику кластера, имеющую размерный характер и связанную с его оболочечной структурой. Для изучения этой величины исследуется отрыв электрона от отрицательно заряженных кластеров, например, с помощью лазера, с последующим изучением фотоэлектронных спектров. В модели классической металлической капли энергия сродства к электрону E_A может быть также характеризована выражением, подобным энергии иони-

зации (7.8) с обратным знаком

$$E_A = W_\infty - \frac{5}{8} \left(\frac{e^2}{R} \right) \quad (7.9)$$

и, таким образом, величина E_A увеличивается с ростом размера кластера.

Фотоэлектронные спектры дают уже детали, характеризующие электронную оболочку кластера. В качестве примера рассмотрим особенности электронной оболочки кластеров серебра, определенные с помощью фотоэлектронных спектров Ag_n^- [5].

На рис. 7.3 приведены фотоэлектронные спектры кластеров Ag_n^- с числом $n = 16 \div 21$. В этом диапазоне размеров в измерениях энергии ионизации для кластеров серебра наблюдались особенности, связанные с оболочечной моделью.

Спектры включают ряд линий, из которых А соответствует переходу аниона в основное нейтральное состояние кластера. Эта минимальная энергия связи соответствует также энергии сродства к электрону. Линии В, С, связаны с переходом аниона в возбужденное нейтральное состояние кластера, обусловленное различными спиновыми состояниями d -оболочки, линии D, E, F связаны либо с процессами встряски электронной оболочки, либо прямой фотоэмиссией электронов с определенной оболочки. Кластер Ag_{17}^- обладает замкнутой 18-электронной оболочкой с низшей незанятой $2s$ -орбиталью. Энергетическую щель между $1d$ и $2s$ оболочками можно оценить из различия в энергии связи между линиями А и В в спектре Ag_{18}^- . Здесь А связана с фотоэмиссией с $2s$ -оболочки, а В — с самой верхней занятой $1d$ -оболочкой. Разделение по энергии между ними составляет 0,73 эВ. Эта энергия соответствует также энергии, необходимой для перехода $1d$ электрона в Ag_{17}^- на $2s$ -орбиталь. Разделение между линиями А, В и С и предполагаемыми линиями переходов за счет встряски электронной оболочки D, E составляет 0,55 эВ. В связи с этим линии D и E могут быть связаны с переходами $1d \rightarrow 2s$, которые сопровождают процессы встряски в процессе фотоэмиссии с $1d$ -оболочки. Таким образом, для кластера Ag_{17}^- линии А, В, С соответствуют d -эмиссии. Необходимо обратить внимание на узость линий, что связано со значительным вырождением d -оболочки и характеризует сферическую симметрию кластера Ag_{17}^- . В кластере Ag_{18}^- линии А ÷ F связаны с фотоэмиссией электронных оболочек. Нейтральный кластер Ag_{18} имеет замкнутые оболочки, включающие 18 электронов. Дополнительный электрон аниона занимает низшую незанятую молекулярную орбиталь нейтрального кластера, соответствующую $2s$ электронной оболочке. В связи с этим энергетическое разделение между линией А (эмиссия с $2s$ -оболочки) и линией В (эмиссия с самого верхнего уровня $1d$ -оболочки) соответствует так называемой щели ВЗМО—ННМО (Высшая Занятая Молекулярная Орбиталь — Низшая Незанятая Молекулярная Орбиталь), которая определяет щель между зонами для кластера Ag_{18}^- . Начиная с кластера Ag_{19}^- происходит уширение линий, что свидетельствует об отклонении формы кластера от сфериче-

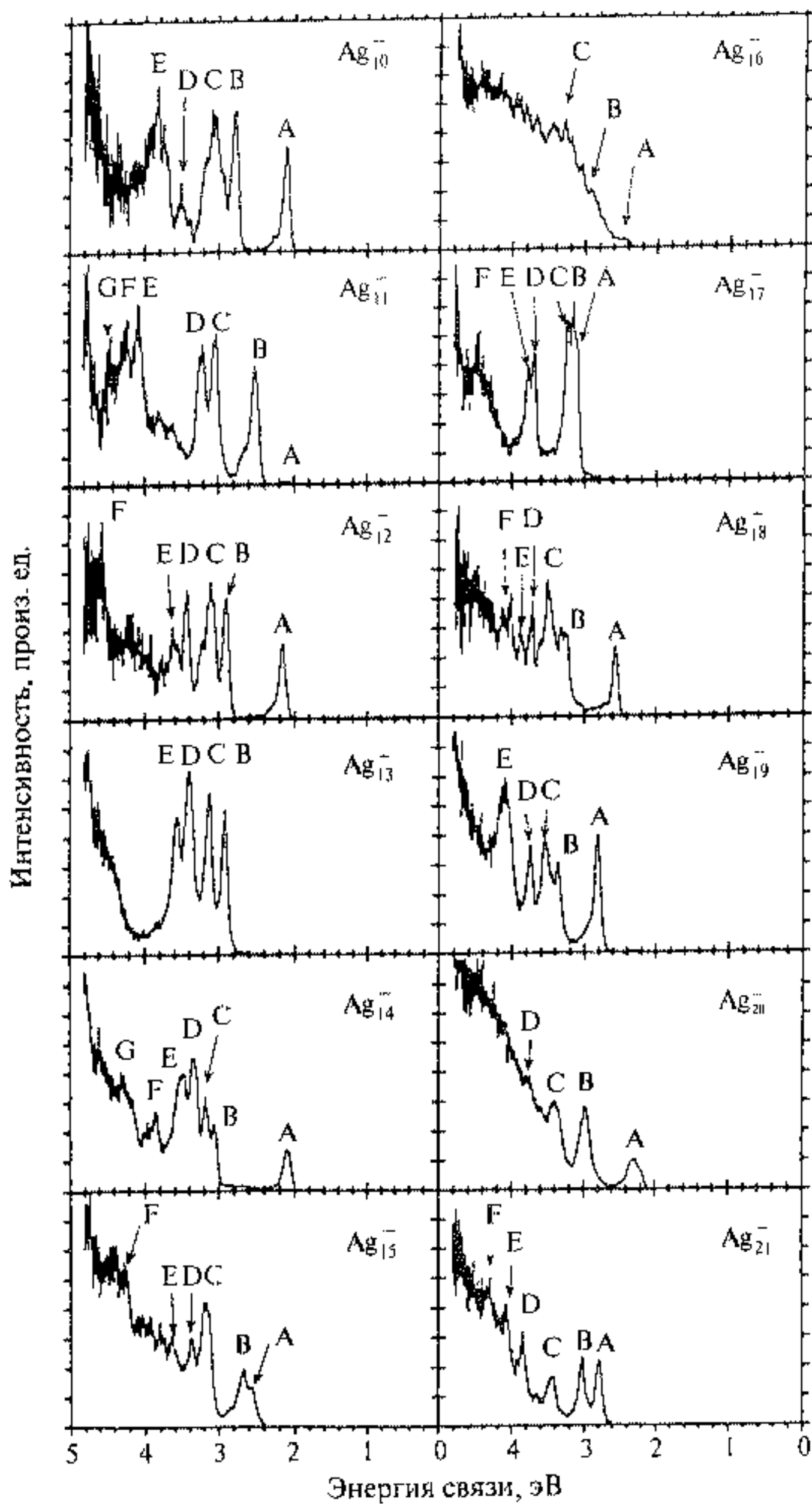


Рис. 7.3. Фотоэлектронные спектры Ag_n^- при $n = 16 \div 21$ и энергии фотонов 5 эВ [5]. Обозначения в тексте

ской, кроме того, энергия сродства к электрону начинает уменьшаться в соответствии с формулой (7.9).

7.1.3. Стабильность s^1 кластеров

Кластеры после возбуждения, например, лазером могут диссоциировать на атомные фрагменты, причем это могут быть отдельные атомы или более мелкие кластеры. Диссоциация кластера может идти по механизму испарения или деления, что характеризует применимость модели капли подобно превращениям в атомном ядре. Кроме того, диссоциация может идти по мономолекулярному механизму или сопровождаться каскадными превращениями. Стабильность кластера, состоящего из n атомов, определяется перераспределением поглощенной энергии по $3n - 6$ колебательным степеням свободы с последующей фиксации по определенному каналу развала кластера и определяется временем жизни возбужденного состояния. Стабильность кластера может характеризоваться также моделью металлической капли и оболочечной моделью.

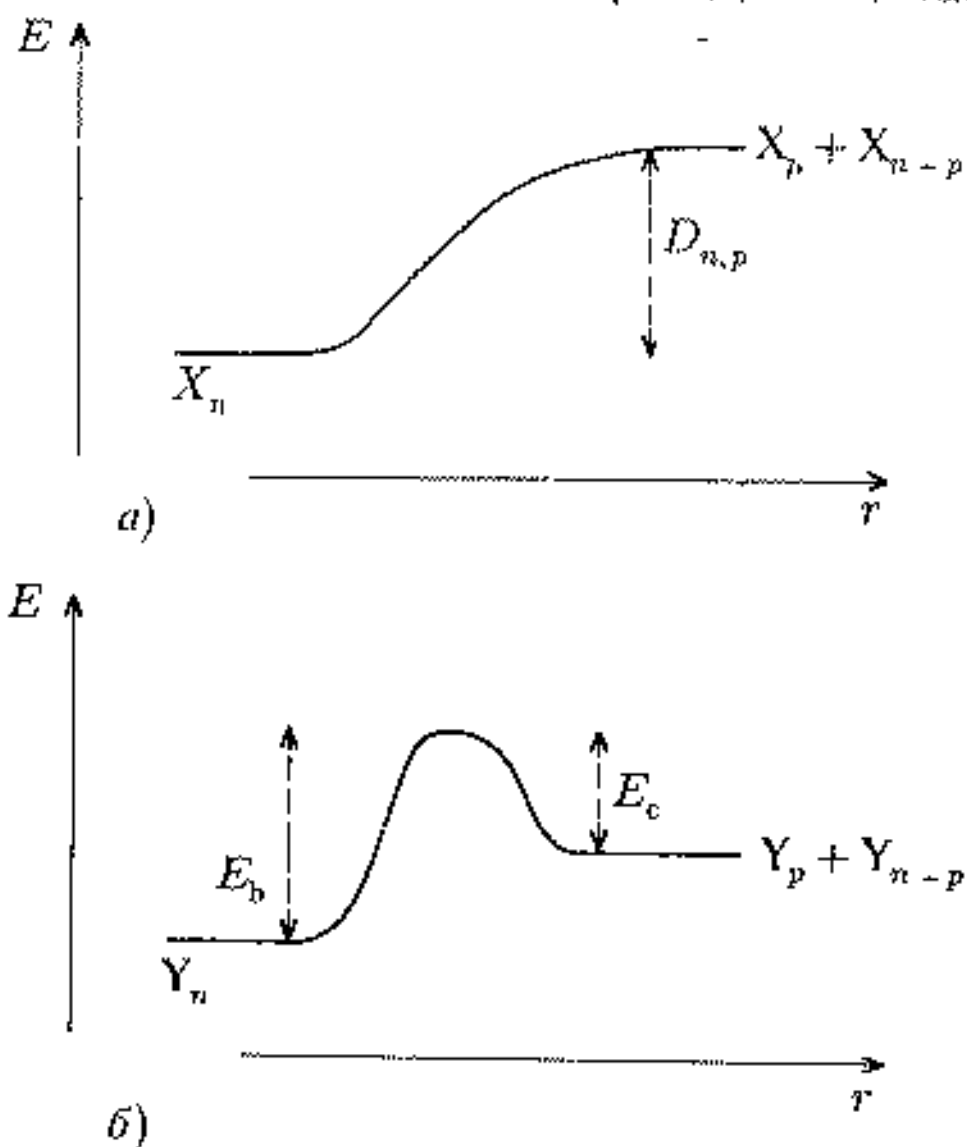
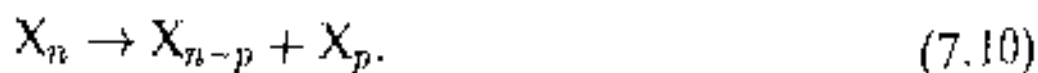


Рис. 7.4. Потенциальные кривые кластерной диссоциации в зависимости от расстояния между двумя фрагментами распада кластера: *a* — диссоциация без барьера нейтрального или однозарядного кластера; *б* — диссоциация с участием барьера для двухзарядного кластера

Уравнение мономолекулярного распада записывается в виде



При этом диссоциация кластера может носить безбарьерный и барьерный характер (рис. 7.4).

Для диссоциации без барьера энергия, необходимая для развала кластера, представляет собой энергию диссоциации $D_{n,p}$, которая является разностью энергий атомизации между начальным и конечным состоянием (рис. 7.4 *a*)

$$D_{n,p} = E(X_{n-p}) + E(X_p) - E(X_n), \quad (7.11)$$

где $E(X_n)$ — энергия, связанная с процессом



Для канала диссоциации по второму механизму с возникновением барьера энергия диссоциации увеличивается до величины E_b (рис. 7.4 б), которая характеризует промежуточное возбужденное состояние. При наличии нескольких каналов распада кластера фрагментация идет по каналу с минимальной затратой энергии.

Мономолекулярная диссоциация однозарядных кластеров. Для наблюдения мономолекулярного распада кластера нейтральные кластеры ионизируются лазерным импульсом и затем во время-пролетном масс-спектрометре за время $\tau = 10-200$ мкс разделяются по массам от $n = 3$ до 900. Процессы диссоциации кластера определяются временем существования возбужденного состояния кластера, поэтому если мономолекулярная диссоциация происходит в окне время-пролетной базы спектрометра, то, естественно, время локализации энергии по какому-либо каналу распада будет меньше τ . На рис. 7.5 приведены спектры мономолекулярной диссоциации кластеров Na трех размеров за времена несколько десятков микросекунд.

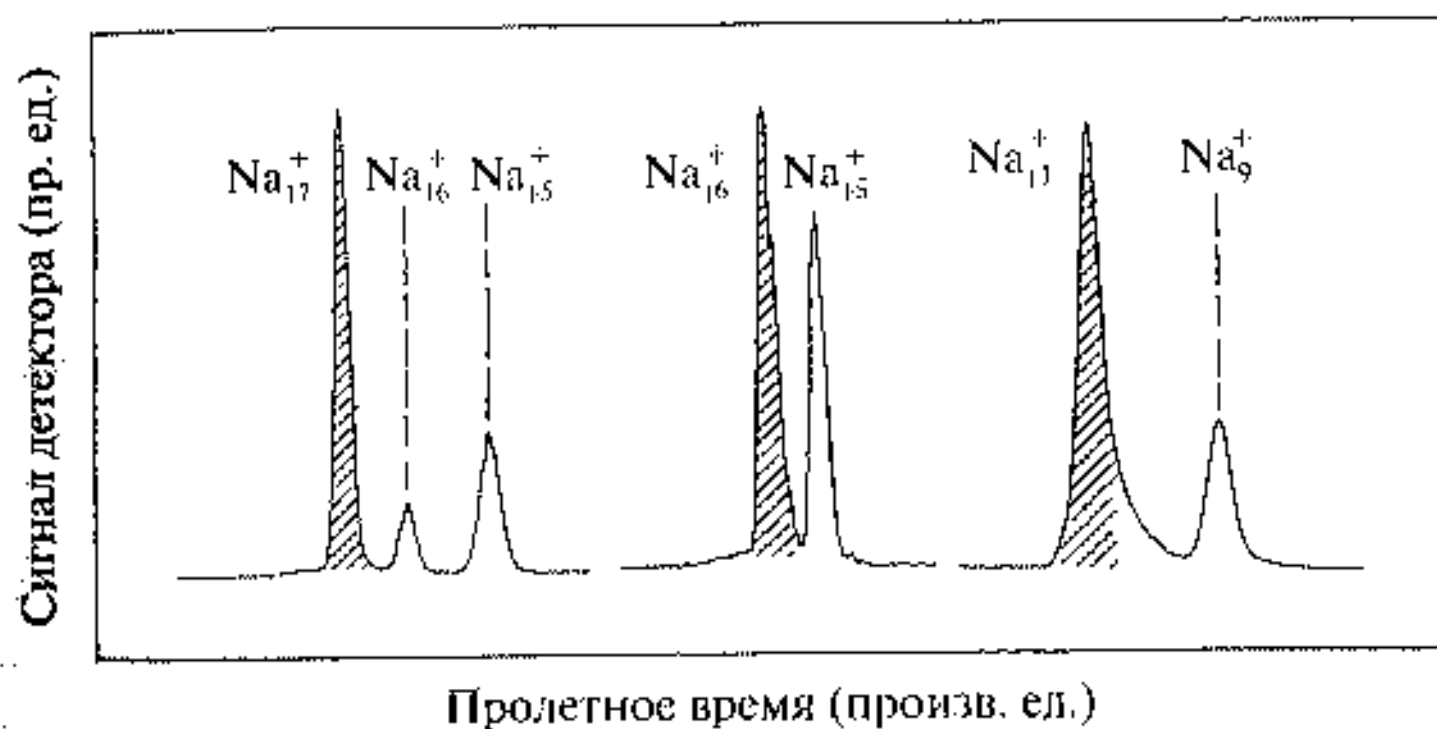
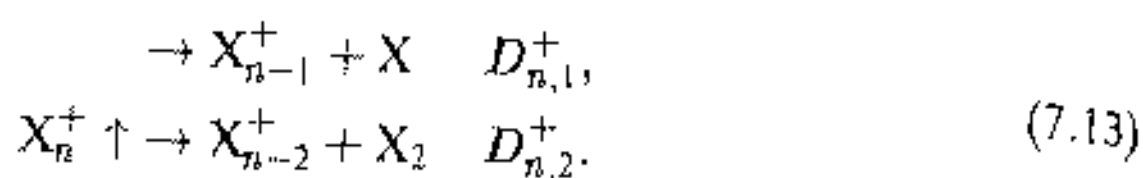


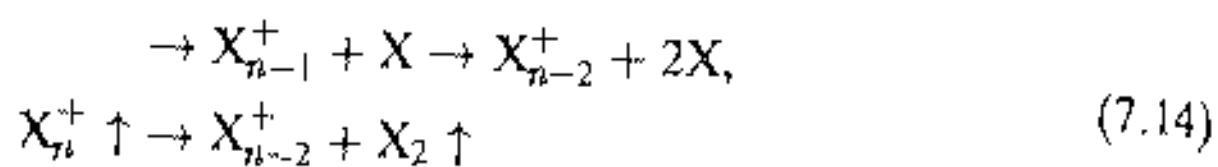
Рис. 7.5. Масс-спектры мономолекулярной диссоциации трех кластеров Na_{17}^+ , Na_{16}^+ и Na_{11}^+ (заштрихованные линии) во временном интервале несколько десятков мкс

Потенциальная энергия двух фрагментов кластера, разлетающихся друг от друга, идентична кривой потенциальной энергии сближения фрагментов и зависит от их заряда и размера первоначального кластера. После диссоциации кластера, если один из фрагментов нейтральный, потенциальная кривая плавно уменьшается при уменьшении расстояния между фрагментами без какого-либо барьера. Энергия между начальным и конечным состоянием соответствует энергии диссоциации (рис. 7.4). Характер мономолекулярной диссоциации определяется числом атомов составляющих кластер и энергией диссоциации. Для Na_{17}^+ энергии диссоциации $D_{17,1}^+$ и $D_{17,2}^+$, соответствующие отделению атома или димера, близки по энергии (рис. 7.5) и, таким образом, в процессе диссоциации присутствуют два канала. В противоположность этому для Na_{16}^+ и Na_{11}^+ имеется только один канал диссоциации.

Исследования диссоциации кластеров свидетельствуют о том, что для нейтральных и однозарядных кластеров имеется только два канала диссоциации, связанных испусканием атома или нейтрального димера и энергиями диссоциации: $D_{n,1}^+$ и $D_{n,2}^+$



Далее кластеры с четным числом атомов испаряют только один атом, а кластеры с нечетным числом диссоциируют двумя путями, испаряя атом или димер. Энергетический баланс цикла:



приводит к следующему соотношения между энергиями диссоциации

$$D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ = D_{n,2}^+ + D_2. \quad (7.15)$$

Для больших кластеров энергия диссоциации $D_{n,1}^+$ стремится к значению, соответствующему массивным материалам, которое больше энергии связи димеров D_2 . Тогда для выполнения равенства (7.15) величина $D_{n-1,1}^+$ должна быть меньше, чем $D_{n,2}^+$, и, следовательно, процесс испускания атомов должен превосходить процесс испускания димеров.

Исследования мономолекулярной диссоциации, как уже отмечалось, ведутся для характеристики стабильности кластера, в частности, для определения энергии диссоциации. Величины D определяются из скоростей мономолекулярной диссоциации. Значения энергий диссоциации приведены на рис. 7.6 [1]. Эти данные находятся в соответствии с электронной оболочечной моделью и капельной моделью. Общая тенденция отвечает увеличению энергии связи с ростом размера кластера.

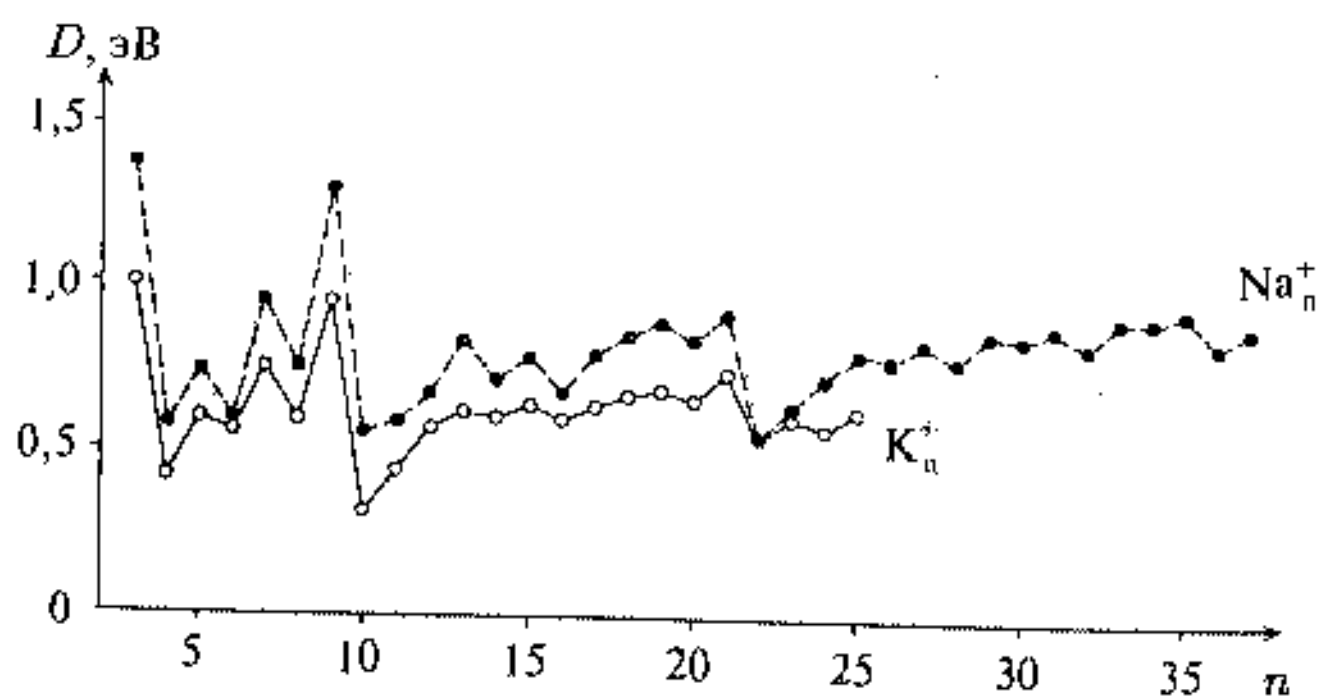
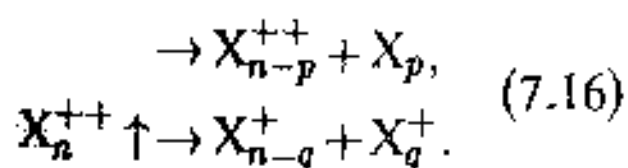


Рис. 7.6. Энергия диссоциации (минимальные значения) для кластеров натрия (\bullet) и калия (\circ)

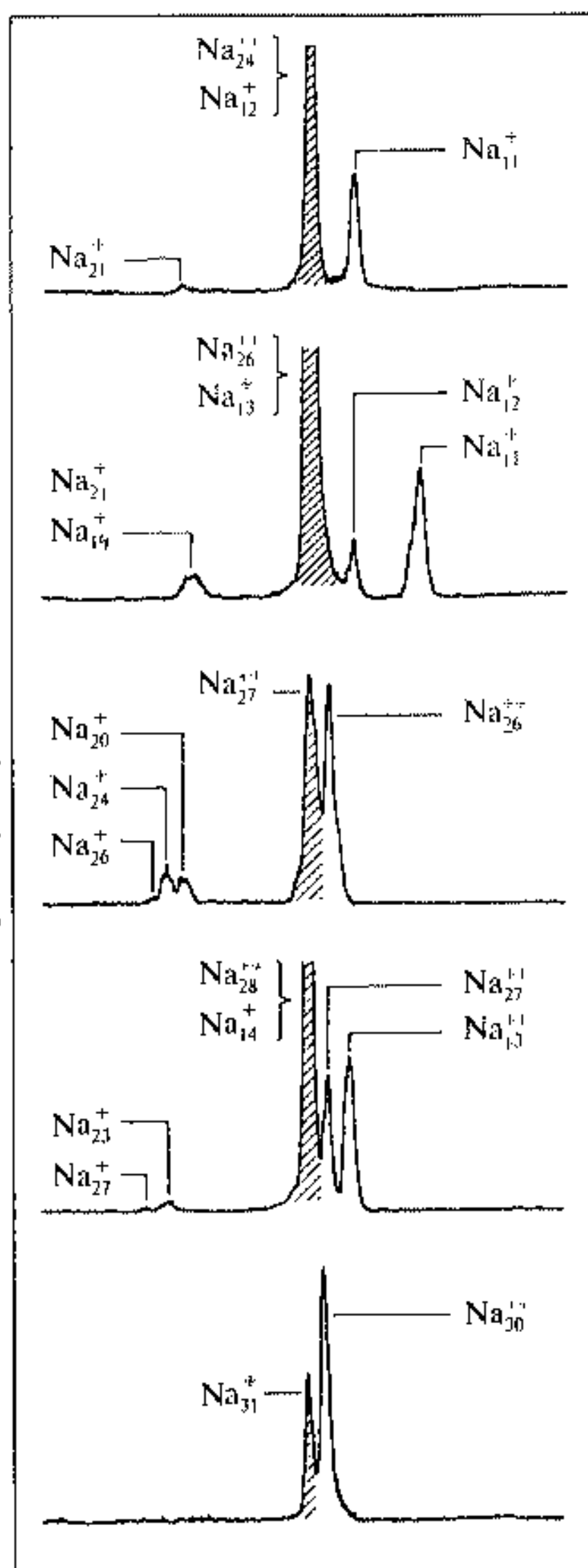
Резкое уменьшение величины D происходит для кластеров Na_n^+ , K_n^+ с числом атомов $n = 9$ и 21 , соответствующим числу электронов заполненной электронной оболочки 8 и 20. Большую стабильность показывают также кластеры с четным числом электронов, что характеризует всегда спаривание электронов. Эти эффекты более заметны для Na_n^+ , чем для K_n^+ , поскольку для натрия потенциальная яма для движения электронов глубже, чем для калия, и, следовательно, энергетические уровни более разделены.

Мономолекулярная диссоциация двухзарядных кластерных ионов. Этот процесс более сложный, чем распад однозарядных ионов, поскольку включает не только испарение, но и деление кластеров. В процессе распада реализуются две возможности: два заряда остаются на одном фрагменте или каждый фрагмент приобретает один заряд согласно схеме



Если два заряда остаются на одном фрагменте кластера, на кривой потенциальной энергии отсутствует потенциальный барьер (рис. 7.4). При этом фрагменты обладают кинетической энергией kT , где T

Сигналы спектрометра (произвольные единицы)



Пролетное время масс-спектрометра (пр. ед.)

Рис. 7.7. Масс-спектры мономолекулярной диссоциации двухзарядных кластеров натрия во временном интервале 50 мкс. Заштрихованы линии, соответствующие исходным (родительским) кластерам

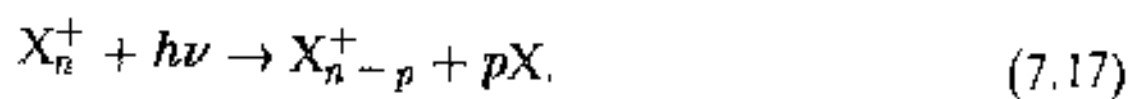
температура кластера. Если же каждый фрагмент приобретает свой заряд, то возникает кулоновский барьер, благодаря отталкиванию фрагментов X_{n-q}^+ и X_q^+ . Фрагменты разделяются после образования промежуточного состояния. Такой процесс часто называется кулоновским делением.

Малые дважды заряженные кластеры X_n^{++} часто не наблюдаемы в масс-спектрах, поскольку их наблюдение связано с критическим размером для кулоновского деления [6].

Обычно принимается, что малые дважды заряженные кластеры меньше критического размера n_c^- нестабильны, поскольку при этом энергия, связанная с отталкиванием положительно заряженных дырок, превышает энергию связи в кластере. В этой связи критический размер кластера будет определяться динамикой мономолекулярной диссоциации. На рис. 7.7 показаны масс-спектры мономолекулярной диссоциации при нескольких отношениях массы кластера Na_n^{++} к его заряду вблизи критического размера кластера.

Выбирая половину целочисленного отношения размера кластера к его заряду можно сфокусироваться на дважды заряженных кластерах Na_n^{++} , а выбирая целочисленное отношение размера к заряду — на Na_n^{++} и $Na_{n/2}^{++}$. На рис. 7.7 справа от исходных кластеров показана мономолекулярная диссоциация с участием нейтральных фрагментов, слева от исходных кластеров показаны самые тяжелые однозарядные фрагменты, вызванные асимметричным кулоновским делением. Для больших кластеров $n > 30$ испарение нейтральных кластеров превосходит кулоновское деление. Кулоновский барьер выше, чем энергия диссоциации. Для промежуточных размеров $26 < n < 30$ испарение и деление сосуществуют, показывая, что высота кулоновского барьера приблизительно равна энергии связи. Уменьшение интенсивности пиков деления по сравнению с испарением связано с большой кинетической энергией фрагментов деления, что снижает эффективность регистрации. Так, испарение фрагментов дает добавочную энергию около 0,005 эВ, деление же дает добавочную энергию порядка 1 эВ. Для малых кластеров с $n < 24$ высота кулоновского барьера становится больше энергии связи и существование дважды заряженных кластеров становится невозможным. Критический размер, для которого дважды заряженные кластеры элементов I группы $n_c = 24, 17, 19, 3, 5$ для Na, K, Cs, Au, Ag соответственно [1].

Каскадное испарение фрагментов и энергия атомизации кластеров. Рассмотренные случаи мономолекулярного распада кластера на два заряженных или нейтральный и заряженный фрагменты должны быть дополнены случаем каскадного распада кластера на атомы — множественного атомного испарения, если энергия, приобретенная кластером за счет поглощения, например, фотонов, будет достаточна. В этом случае во временном окне масс-спектрометра можно исследовать, например, для достаточно больших заряженных кластеров испарение атомов по схеме



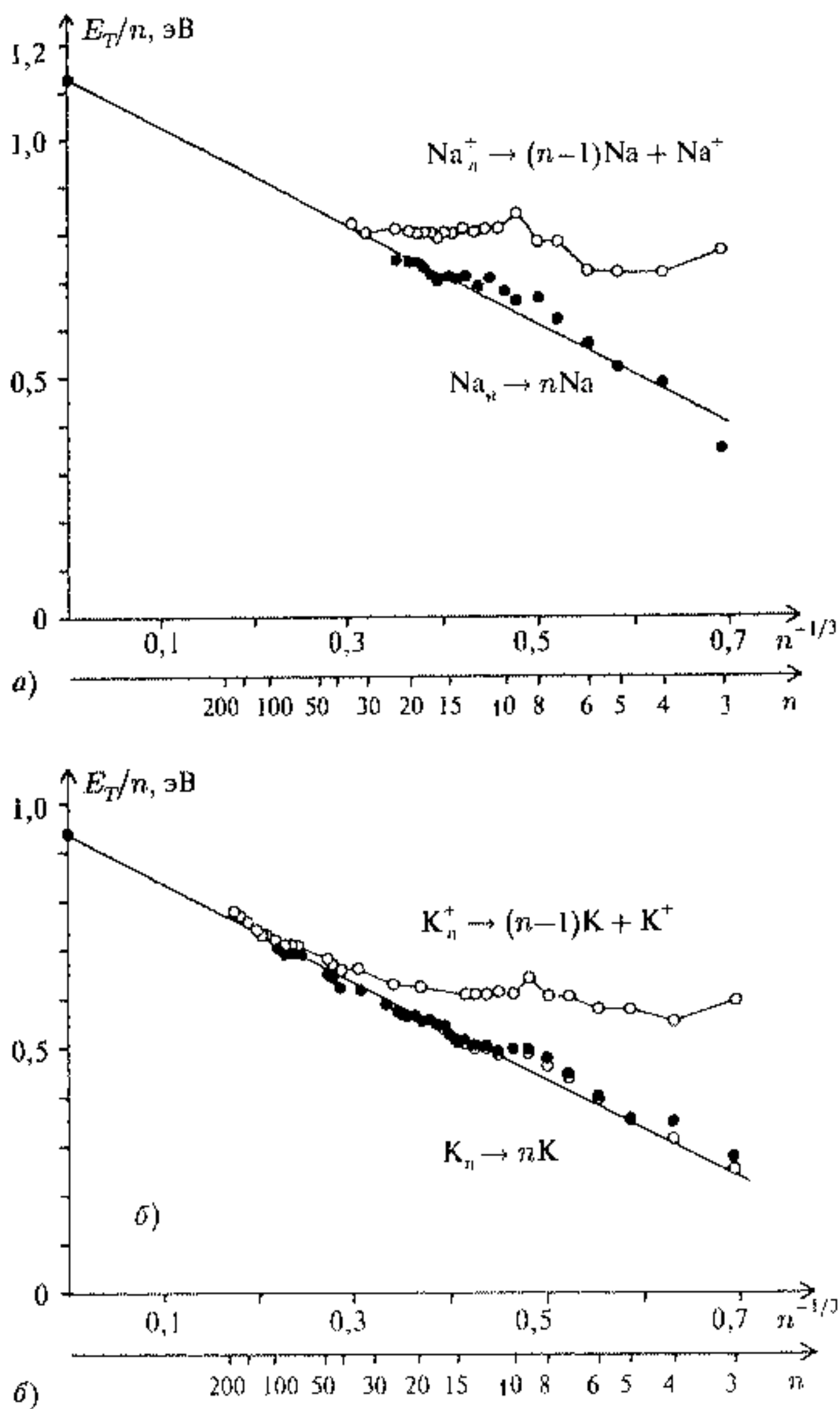


Рис. 7.8. Энергии атомизации и когезионные энергии для нейтральных (\bullet) и ионизованных кластеров (\circ) натрия (а) и калия (б) в функции $n^{-1/3}$ [1]

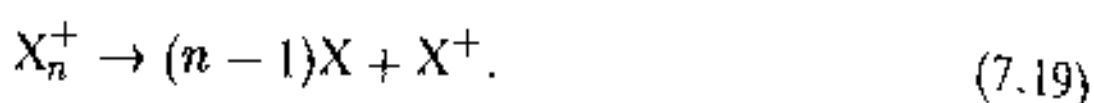
Число испаряемых атомов зависит от временного окна наблюдения и первоначальной температуры кластера.

Исследование каскадного испарения кластеров позволяет определить важную характеристику стабильности кластера — энергию атомизации

нейтрального и заряженного кластера. Для заряженного кластера энергия атомизации

$$\Delta E_n^+ = \sum D_{n,1}^+ \quad (7.18)$$

связана с реакцией



Для нейтрального кластера $X_n \rightarrow nX$ и

$$\Delta E_n = \Delta E_n^+ + E_1(X_n) - E_1(X),$$

где $E_1(X_n)$ и $E_1(X)$ — энергии ионизации кластеров X_n и X соответственно.

После измерения величин $E_1(X_n)$ и $E_1(X)$ можно определить энергию атомизации $\Delta E_n^+/n$ и $\Delta E_n/n$ на атом для ионного и нейтрального кластера.

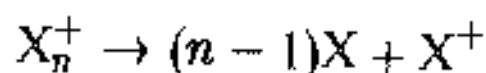
На рис. 7.8 приведены энергии атомизации на атом в зависимости от $n^{-1/3}$ для кластеров натрия и калия.

Для нейтральных кластеров, следуя модели классической капли, можно записать

$$\frac{\Delta E_n}{n} = a_v - a_s n^{-1/3}, \quad (7.20)$$

здесь a_v — энергия объема капли (подобно химпотенциалу), a_s — энергия поверхности. Обе величины a_v для кластеров натрия и калия совпадают с когезионной энергией для массивных материалов (около 1 эВ), в то время как для a_s эта величина для кластеров на 20 % больше, что следует приписать вкладу поверхностного натяжения. Следует отметить также, что для таких металлических кластеров простых металлов величины a_v и a_s близки, что связано, видимо, с влиянием свободных электронов и их кинетической энергии на величину связи, а не направленностью и числом соседей, как в ковалентных или вандерваальсовых кластерах.

Для ионных кластеров согласие с классической капельной моделью энергии атомизации кластера наблюдается только для больших кластеров с $n > 40$. С уменьшением этого размера наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону увеличения энергии, свидетельствуя о том, что кластерный катион имеет большую энергию связи. Отклонение от классической модели отражает перераспределение заряда в металлическом кластере. Действительно, распад



сопровождается не только разрывом связи, но и локализацией заряда на единственном ионе.

7.1.4. Оптические свойства s^1 кластеров

Наличие свободных электронов в кластерах щелочных и благородных металлов и их фотовозбуждение предоставляют еще одну возможность проверки капельной модели желе кластеров и влияния формы капли

на оптические спектры. Ранее Ми [7] была разработана теория поглощения и рассеяния света изолированными проводящими сферами в растворе.

Модифицированная теория Ми для малых кластеров металлов должна учитывать дискретность электронных уровней кластеров, что приводит к суммарному уширению линии поглощения за счет демпфирования отдельных осцилляторов [8].

Для малых металлических кластеров, как и для атомных ядер, наблюдается эффект гигантского резонанса, приводящего к значительному усилению поглощения электромагнитного излучения. Для кластеров это может быть или следствием когерентного сложения отдельных возбуждений электронов и дырок, или коллективного фотозвозбуждения электронов. Исследования фотозвозбуждения кластеров представляют, таким образом, эффективный инструмент для определения структуры таких кластеров.

Перед тем как перейти к рассмотрению оптических свойств кластеров и их связи со структурой кластеров полезно привести основные моменты теории Ми.

Коллективное движение электронного газа в потенциальной яме, создаваемой ядром положительных ионов и остовных электронов, записывается в виде уравнения вынужденных колебаний с затуханием

$$r'' + \Gamma r' + \omega_0^2 r = -\frac{e}{m} E_0 \exp\{-i\omega t\}, \quad (7.21)$$

где r — мера отклонения электрона от равновесия, Γ — константа демпфирования, $\omega_0^2 r$ — возвращающая сила ионного ядра, m — масса электрона, $E_0 \exp\{-i\omega t\}$ — электромагнитное поле светового излучения.

В то же время дипольный момент \mathbf{p} электронов

$$\mathbf{P} = [\chi] \mathbf{E} = n e \mathbf{r}, \quad (7.22)$$

где $[\chi]$ — тензор поляризации. Для сферической симметрии поляризация изотропна и равна

$$\chi = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \left[\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \right], \quad (7.23)$$

здесь ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума.

В случае отсутствия переменного электромагнитного поля для статического случая поляризация α равна

$$\alpha = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \left(\frac{1}{\omega_0^2} \right). \quad (7.24)$$

Когда электронная система возбуждается электромагнитным полем, динамическая поляризация приводит к оптическому поглощению с сечением поглощения

$$\sigma = \frac{n e^2}{m c \Gamma \epsilon_0} \left[\frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\Gamma)^2} \right], \quad (7.25)$$

это и есть известная формула Ми.

Для одновалентной металлической сферы резонансная частота дается в виде

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s^3}, \quad (7.26)$$

где r_s — радиус Вигнера—Зейтца.

Соответствующая плазменная частота для массивного металла

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v}, \quad (7.27)$$

где $v = (4/3)\pi r_s^3$. Тогда резонансная частота металлической сферы должна быть

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_p^2}{\sqrt{3}}. \quad (7.28)$$

Для металлического эллипсоида величины α будут отличаться по разным осям и сечение фотопоглощения будет зависеть от ориентации эллипсоида относительно поляризации фотонов. Для хаотично ориентированных кластеров с формой, отличной от сферической, уравнение (7.25) можно записать в более общей форме

$$\sigma = \frac{ne^2}{3mc\Gamma\epsilon_0} \cdot \sum_i \left[\frac{\omega^2 \Gamma_i}{(\omega^2 - \omega_{0i}^2)^2 + (\omega \Gamma_i)^2} \right]. \quad (7.29)$$

Γ_i представляет собой константу демпфирования вдоль оси i , связанной с резонансной частотой ω_i и соответствующей поляризуемости α_i :

$$\alpha_i = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{1}{\omega_{0i}^2} \right). \quad (7.30)$$

Кроме того, для гомогенного эллипсоида

$$\omega_{01} \omega_{02} \omega_{03} = \omega_0^3. \quad (7.31)$$

Оптические спектры поглощения малых кластеров щелочных металлов — димеров, тримеров и тетрамеров — свидетельствуют о наличии отдельных уровней, соответствующих колебательным состояниям. Для больших кластеров характер спектров меняется и при числе атомов в кластере больше восьми начинают проявляться коллективные эффекты. На рис. 7.9 приведены спектры фотопоглощения для 8-электронной замкнутой оболочки щелочных кластеров (спектры гигантского резонанса).

Каждая резонансная линия хорошо описывается уравнением (7.25). Увеличение энергии фотонов (голубой сдвиг) от Cs_8 к Na_8 согласуется с увеличением поляризуемости от натрия к цезию. Кластерная поляризуемость выводится из уравнения (7.24). Для одного и того же элемента положение резонансных пиков Na_8 и Na_9^+ и формы линии близки, что свидетельствует об определяющем влиянии числа валентных электронов. В то же время слабый голубой сдвиг Na_9^+ по сравнению с Na_8 свидетельствует о более слабой поляризуемости Na_9^+ . 9-ионный кластер Na_9^+

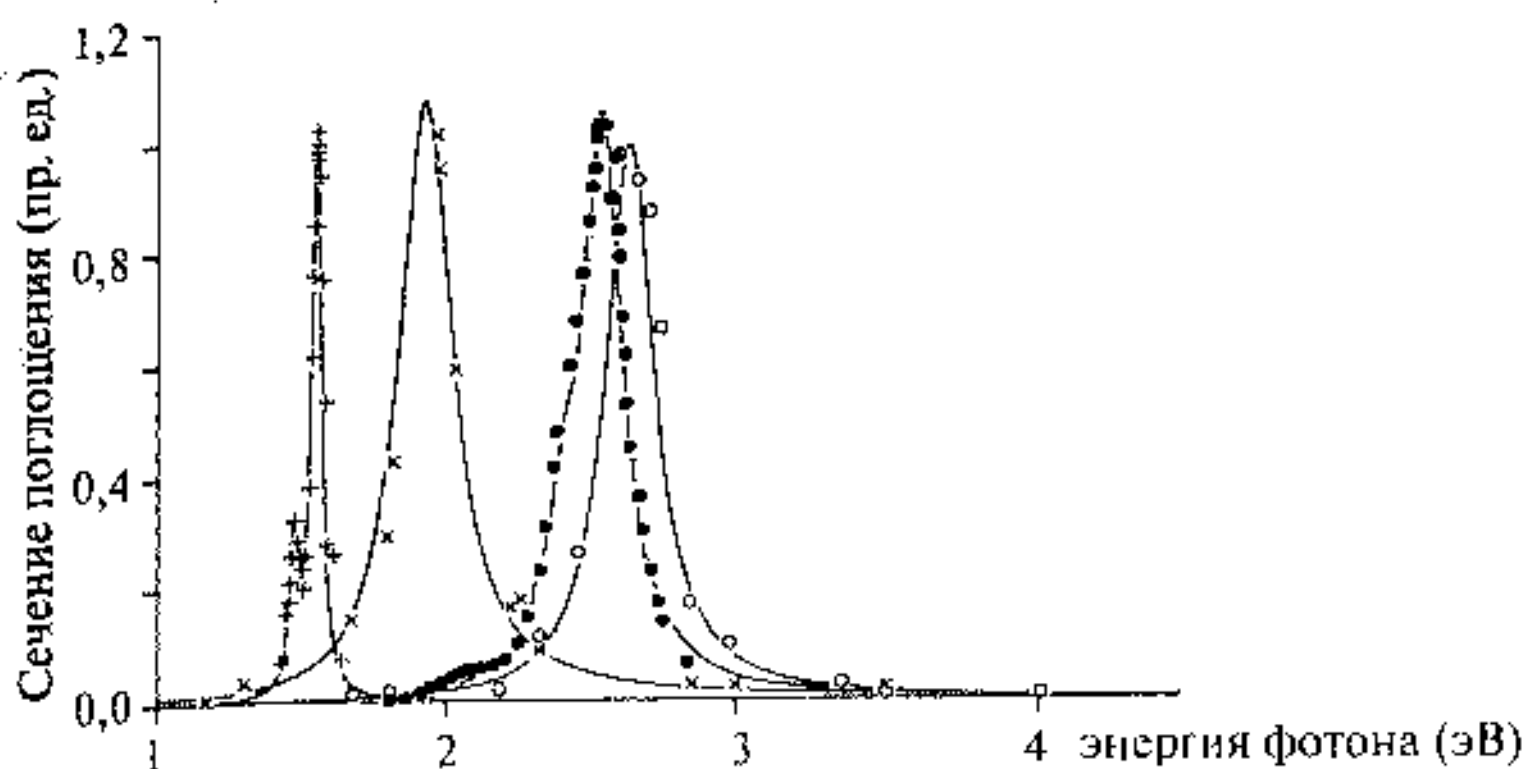


Рис. 7.9. Спектры гигантского резонанса 8-электронных кластеров: Cs_8 (+), K_8 (x), Na_8 (•), Na_9^+ (o). Одиночная линия свидетельствует о сферической симметрии кластеров [1]

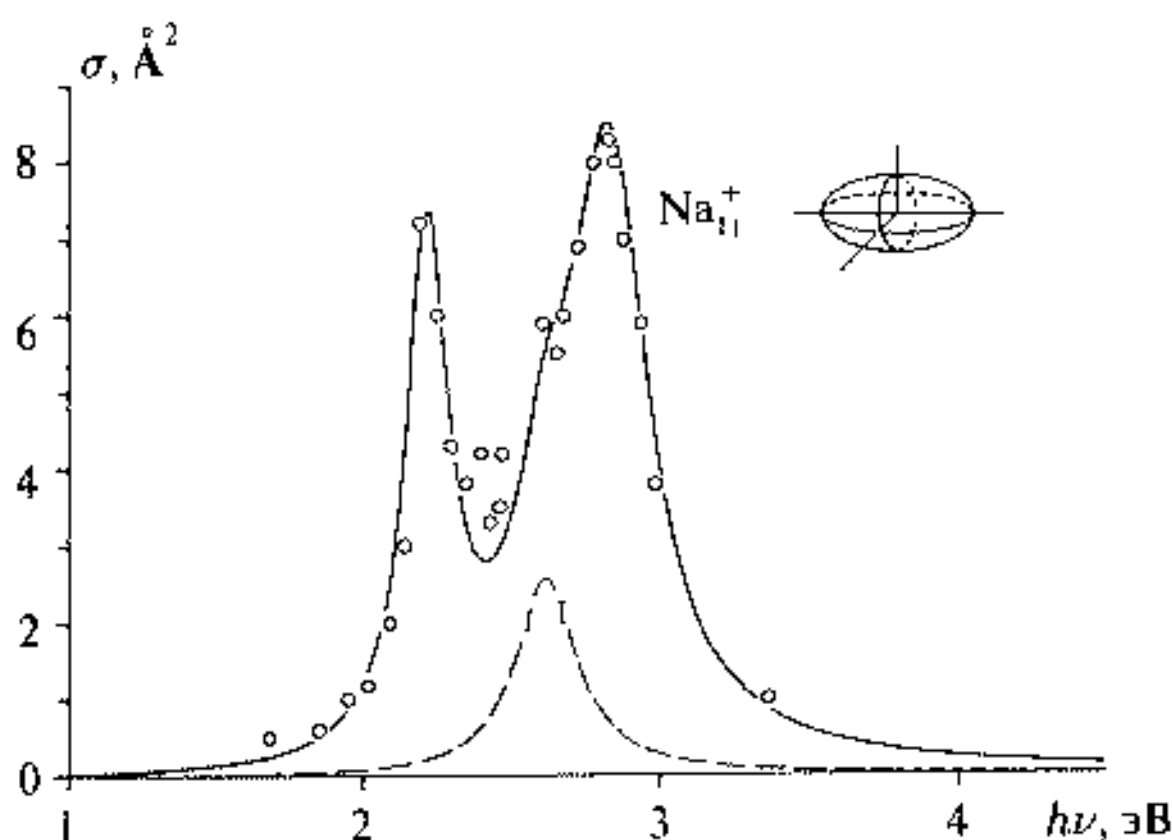


Рис. 7.10. Спектр гигантского резонанса для эллиптического кластера Na_{11}^+ . Пунктиром показана линия поглощения кластеров Na_9^+ , которые присутствуют в меньшем количестве в отобранном пакете Na_{11}^+

создает более слабую возвращающую силу для 8 электронов, однако, чем 8-ионный Na_8 . Однако это различие должно исчезать с ростом размера кластера.

Рис. 7.10 показывает фотоабсорбционный спектр кластера с незаполненной оболочкой [1]. Линия спектра, соответствующая низкой энергии поглощения, отвечает колебаниям вдоль большой оси эллипса, высокоэнергетическая линия — колебаниям вдоль малой оси эллипса.

В этом случае спектр гигантского резонанса включает две линии, которые могут быть описаны формулой (7.29), где $\omega_1 = \omega_2 = \omega_{\perp}$ и $\omega_3 = \omega_{\parallel}$.

Резонансная энергия для расчетного сферического кластера согласно (7.31) вычисляется из $\omega_0 = (\omega_{||} \cdot \omega_{\perp}^2)^{1/3}$, что хорошо совпадает с резонансной энергией, соответствующей резонансу ближайшей заполненной электронной оболочки кластера. Необходимо также отметить близость формы спектров для кластеров Na_{11}^+ [9] и Na_{10} [10].

Такое сходство формы резонансных спектров кластеров с одинаковым числом электронов и возможность их эффективной интерпретации с помощью применения модели классической капли сферической и эллипсоидальной формы позволяет сделать вывод о том, что геометрическая форма щелочных кластеров определяет симметрию электронного газа. Это, в свою очередь, позволяет отдать предпочтение коллективной модели электронных возбуждений и колебаний в электронном облаке относительно ионного ядра.

Что касается гигантского дипольного резонанса на ядрах, который может быть объяснен на основе коллективного движения протонов относительно нейтронов, то он показывает многие общие черты с гигантским резонансом в кластерах щелочных металлов. Так, для малых ядер были найдены единичные и двойные пики, связанные со сферическими и эллипсоидальными ядрами. Кроме того, коллективные взаимодействия в ядре, демпфирование этих движений и движение ядра связаны с шириной линии резонанса подобно гигантскому резонансу в кластерах.

Еще одна задача, которую можно решать для кластеров оптическим путем, это влияние подложки при введении кластера в матрицу на положение и ширину линии гигантского резонанса. Рассмотрим на примере кластеров натрия с размерами $10 \div 300$ атомов, введенных в матрицу нитрида бора, изменение свойства изолированных кластеров натрия, связан-

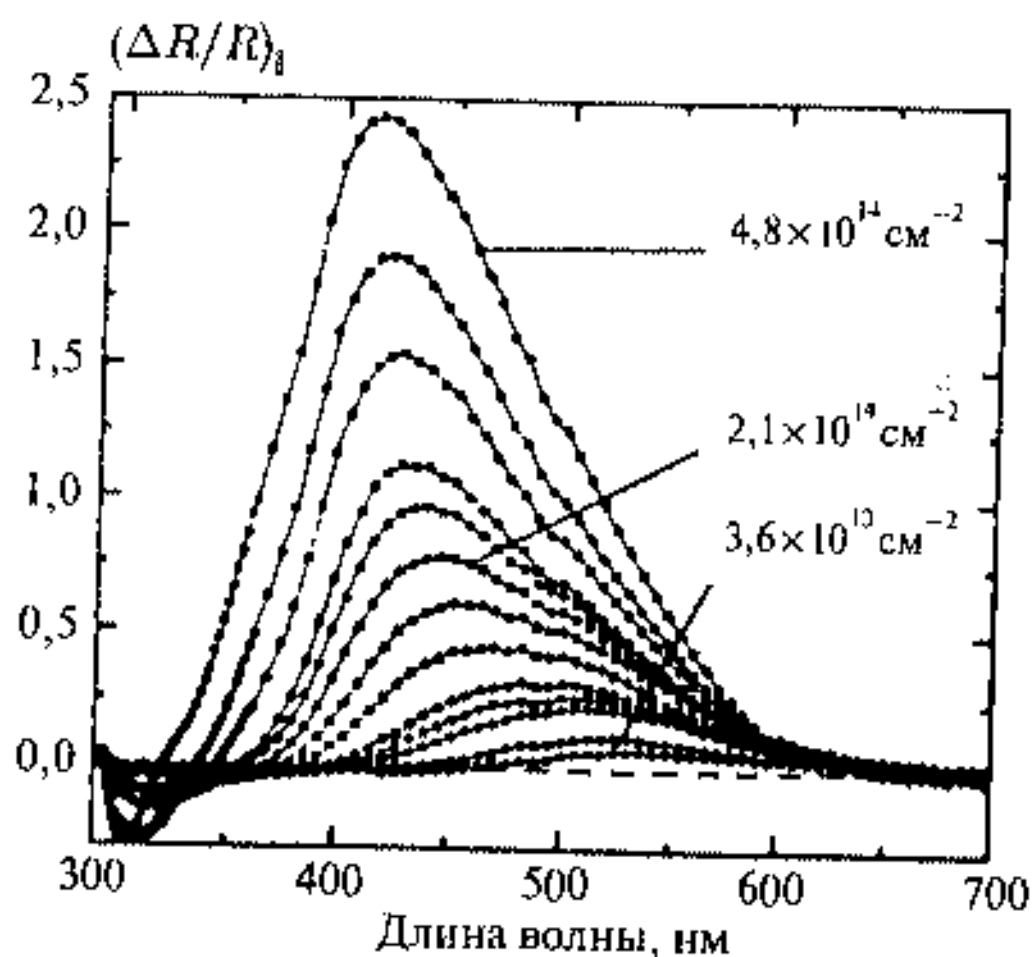


Рис. 7.11. Гигантский резонанс кластеров натрия различного объема на подложке [11]

ных с влиянием поверхности подложки. На рис. 7.11 приведены спектры гигантского резонанса в матрице с увеличением размера кластера.

Резонанс сдвигается от низкой энергии 2,4 кэВ, характерной для свободных кластеров натрия, до 3,4 кэВ при увеличении размера кластера, что уже соответствует массивному материалу. Одновременно увеличивается интенсивность спектрального поглощения, что связывается с увеличением плазмонного поглощения за счет поверхности. Однако главный вывод состоит в том, что взаимодействие кластера с подложкой разрушает действие модели металлической капли, при которой поверхность свободного кластера управляет оболочкой электронного газа.

7.2. Кластеры алюминия

Кластеры алюминия представляют интерес как модели, в которых присутствует свободный электронный газ в форме s^2p^1 , что обеспечивает алюминию хорошую металлическую проводимость. С другой стороны, алюминий интересен для исследования из-за его большой значимости в качестве конструкционного материала или материала для различных химических применений.

Состояние кластеров алюминия характеризуется, как и для кластеров щелочных металлов, энергией ионизации, характеристикой стабильности — энергией диссоциации кластера, поляризацией кластера и его химической активностью, проверяемой по реакциям с другими молекулами. Вопрос о применимости к кластерам алюминия электронной оболочечной модели или модели желе может быть проверен из анализа всех этих характеристик.

7.2.1. Энергия ионизации кластеров алюминия

При фотоионизации кластеров Al важно, чтобы кластеры добавляли как можно меньше собственной энергии к определению E_i , т. е. кластер должен быть по возможности холодным. На рис. 7.12 представлены результаты определения энергии ионизации для кластеров Al_n при $n = 2 \div 70$ [12].

Точками показаны результаты эксперимента, пунктиром предсказания модели кластера в виде металлической сферы подобно щелочным металлам (7.8).

Как это следует из рис. 7.12, наблюдаются резкие перепады с уменьшением E_i для кластеров $n = 7, 14, 23, 36$ и 67 . Согласно электронной оболочечной модели, замкнутые оболочки образуются при 20, 40, 58, 70, 92, 138 и 198 электронах. Падения величины E_i следует ожидать при одном или двух электронах сверх заполненной оболочки, т. е. при числе электронов 21, 41–42 и т. д. Теперь, если учесть, что в атоме алюминия валентными электронами являются s^2p^1 , получается, что наблюдается согласие эксперимента с оболочечной моделью, так как число свободных электронов будет для кластеров алюминия $3n$. Однако для более крупных кластеров

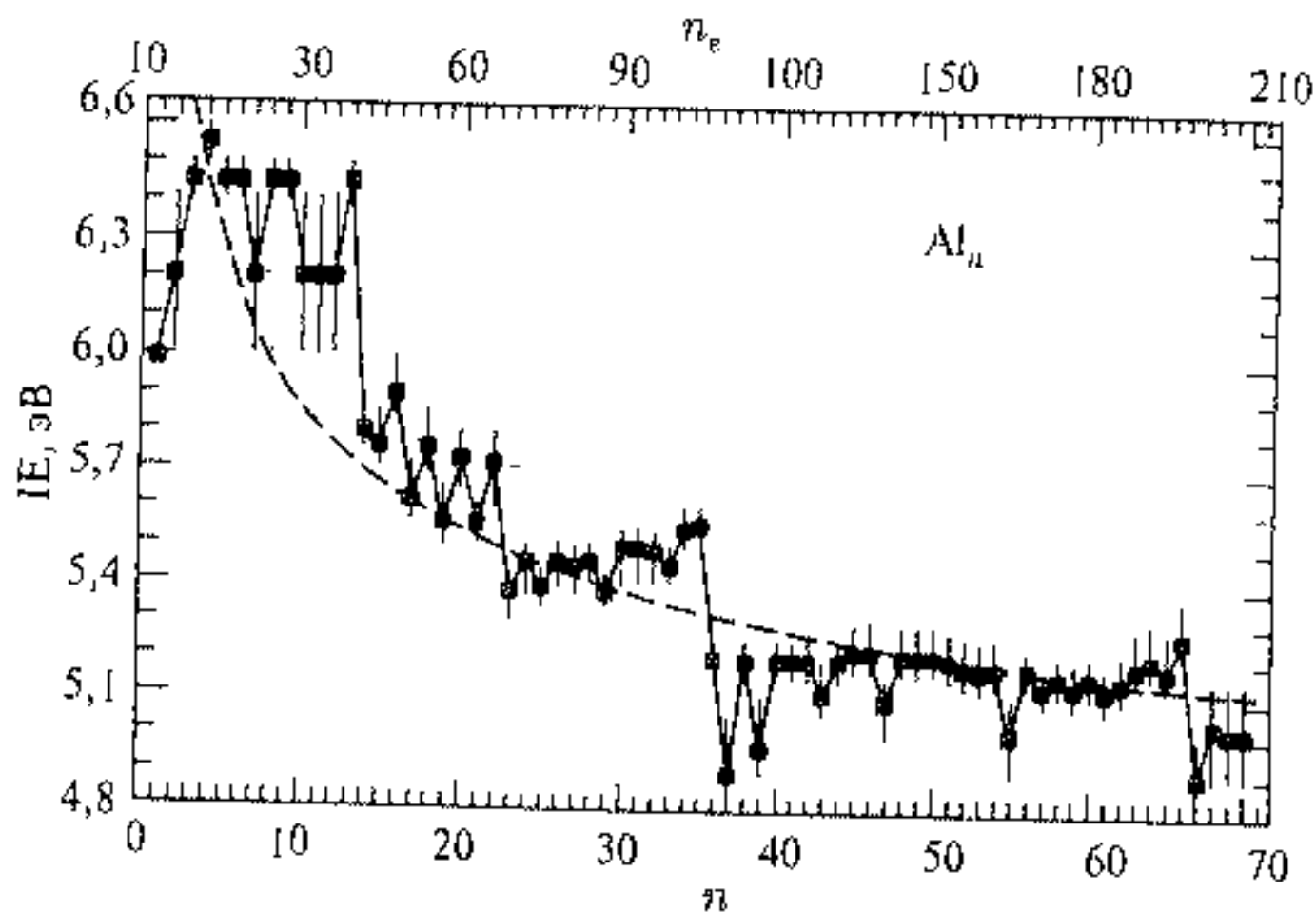


Рис. 7.12. Энергии ионизации кластеров Al_n , полученные после фотоионизации. Пунктирная линия — расчет для классической металлической сферы [12]

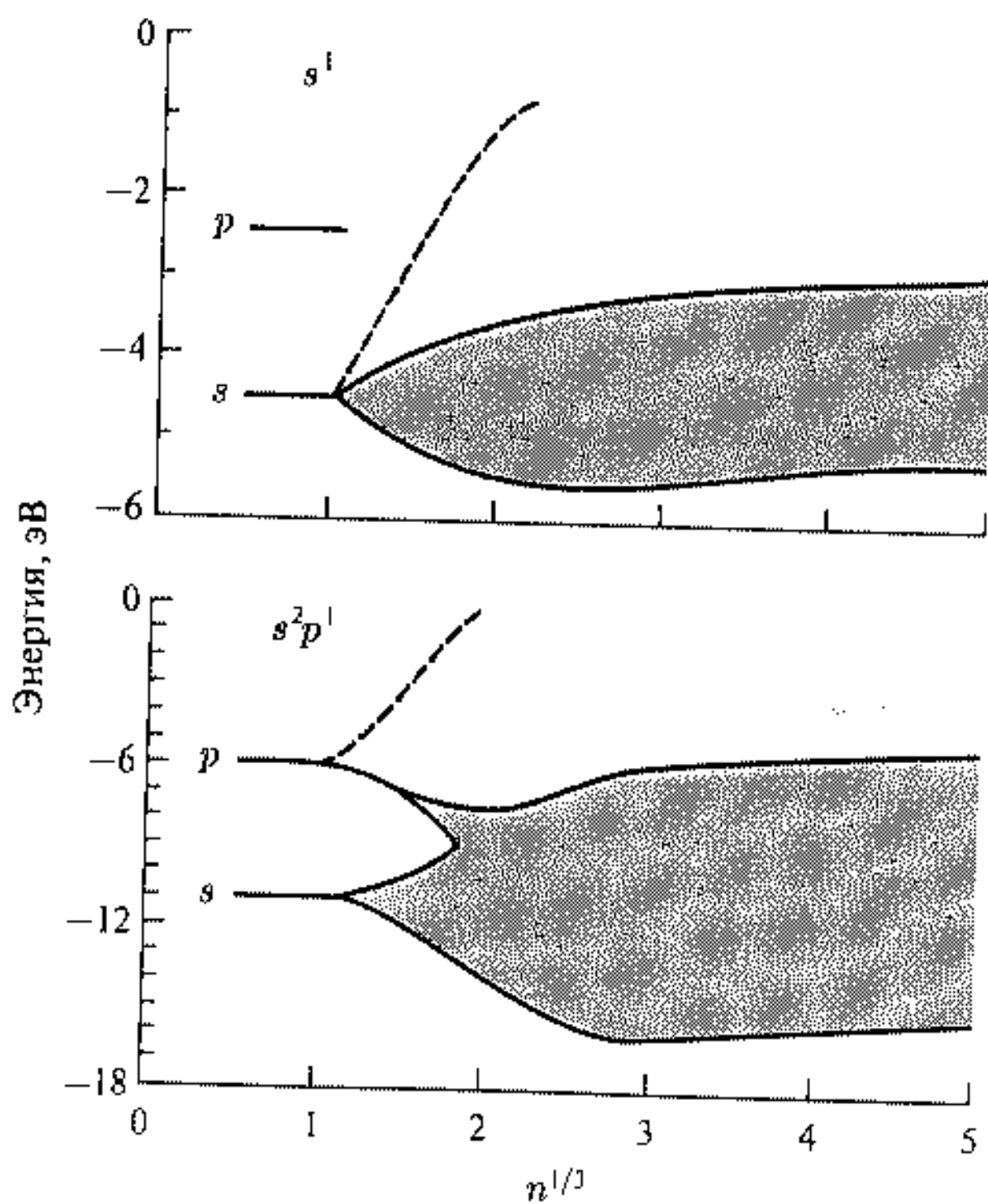


Рис. 7.13. Схема зонной структуры s^1 и s^2p^1 металлических кластеров

с $n > 20$ уже нет соответствия с предсказаниями оболочечной модели, хотя именно для больших кластеров она должна бы лучше выполняться.

Еще одна особенность для кластеров алюминия по сравнению с кластерами щелочных металлов заключается в значительном отклонении расчетной энергии ионизации (работы выхода электрона из металлической сферы) от эксперимента для малых кластеров (рис. 7.12). Объяснение этого эффекта состоит в рассмотрении различия в возникновении зон проводимости для щелочных металлов и для алюминия с ростом размеров кластеров (рис. 7.13).

Для щелочных металлов с наполовину заполненной s -зоной энергия ионизации убывает с ростом размера кластера. Для s^2p^1 кластеров верх p -зоны с ростом кластеров вначале убывает (энергия ионизации возрастает), а затем возрастает подобно кластерам щелочных металлов. Такой переход к совпадению с предсказаниями классической капли начинается где-то на уровне 25 атомов в кластере.

Структура зон кластеров алюминия может быть изучена с помощью фотоэлектронной спектроскопии. В этом случае применяются отрицательно заряженные кластеры. Эти эксперименты позволяют также определить энергию сродства кластеров алюминия к электрону. На рис. 7.14 приведены спектры фотоэлектронов кластеров Al_n^- с $n = 3 \div 32$, на которых стрелкой показана энергия сродства к электрону. Для кластеров с заполненной электронной оболочкой следует ожидать больших энергий сродства к электрону, а для кластеров с одним или двумя электронами поверх заполненной электронной оболочки — меньших энергий сродства к электрону.

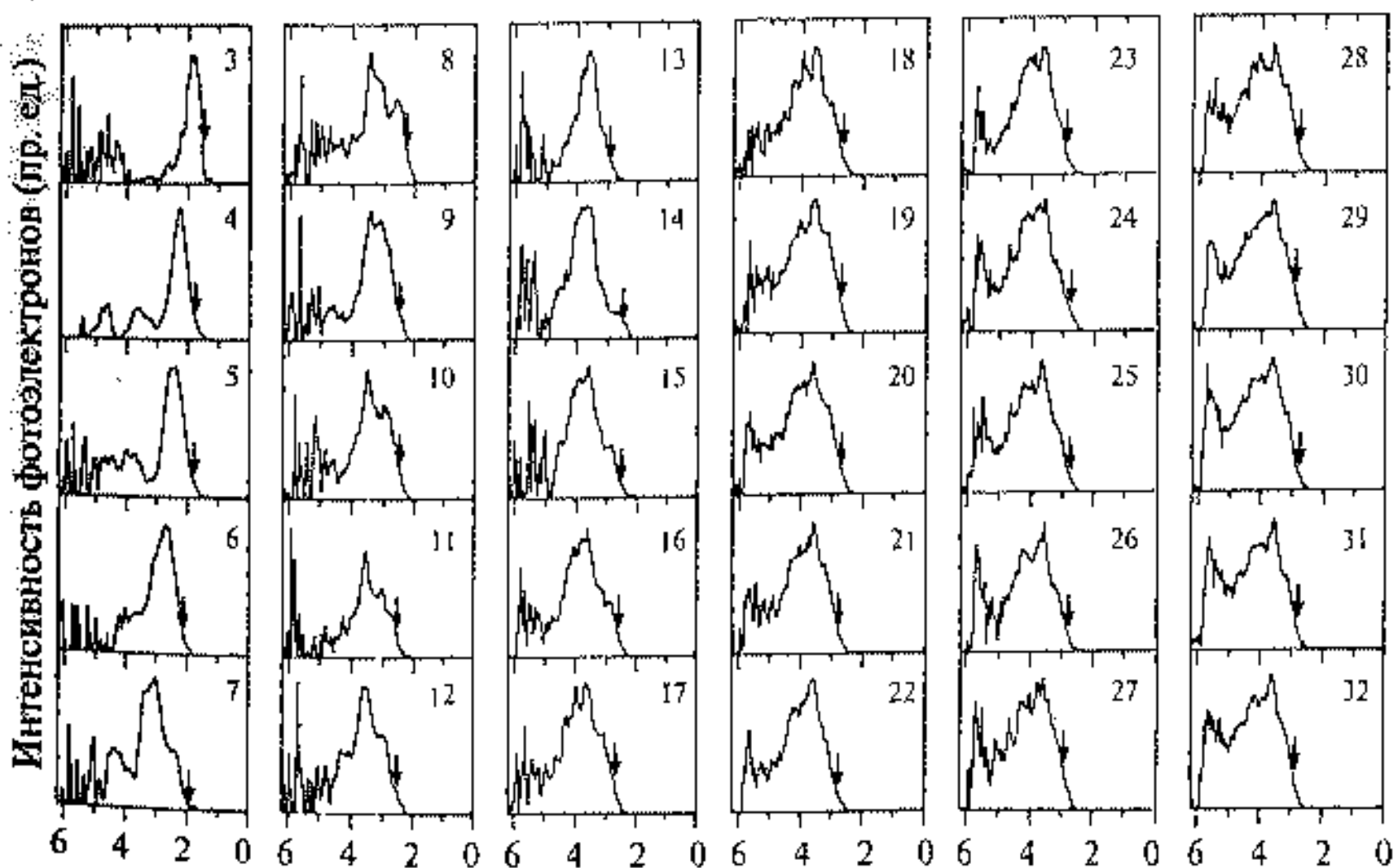


Рис. 7.14. Фотоэлектронные спектры кластеров Al_n^- с $n = 3 \div 32$. Стрелкой показаны значения энергий, используемых для определения сродства к электрону [13]

Данные рис. 7.14 действительно свидетельствуют о том, что сродство к электрону максимально для кластеров Al_n^- с $n = 6, 13$ и 23 , что соответствует оболочечной модели. В то же время общая зависимость энергии сродства к электрону по модели металлической капли свидетельствует о ее возрастании с увеличением размера кластера и следует формуле (7.9). Наиболее отчетливо заметно различие между спектрами Al_{13}^- и Al_{14}^- : для Al_{13}^- характерен резкий порог отрыва электрона, а Al_{14}^- соответствует отдельная ступенька, которая связана с началом заполнения новой электронной оболочки Al_{14}^- . Далее фотоэлектронные спектры на рис. 7.13 позволяют сделать заключение о том, при каких размерах кластеров происходит выход электронных свойств на массивный металл. В атоме алюминия энергетическая щель между s и p уровнями составляет $3,6$ эВ, в массивном металле соответствующие полосы перекрываются, тогда появление в спектрах линий с высокими энергиями, начиная с $n > 20$, представляет собой свидетельство начала перекрывания $3p$ -полосы с $3s$ -полосой в кластерах.

7.2.2. Поляризуемость кластеров алюминия

Поляризуемость кластера — важная характеристика, которая позволяет также сравнение с простой капельной моделью. Поляризуемость Al_n

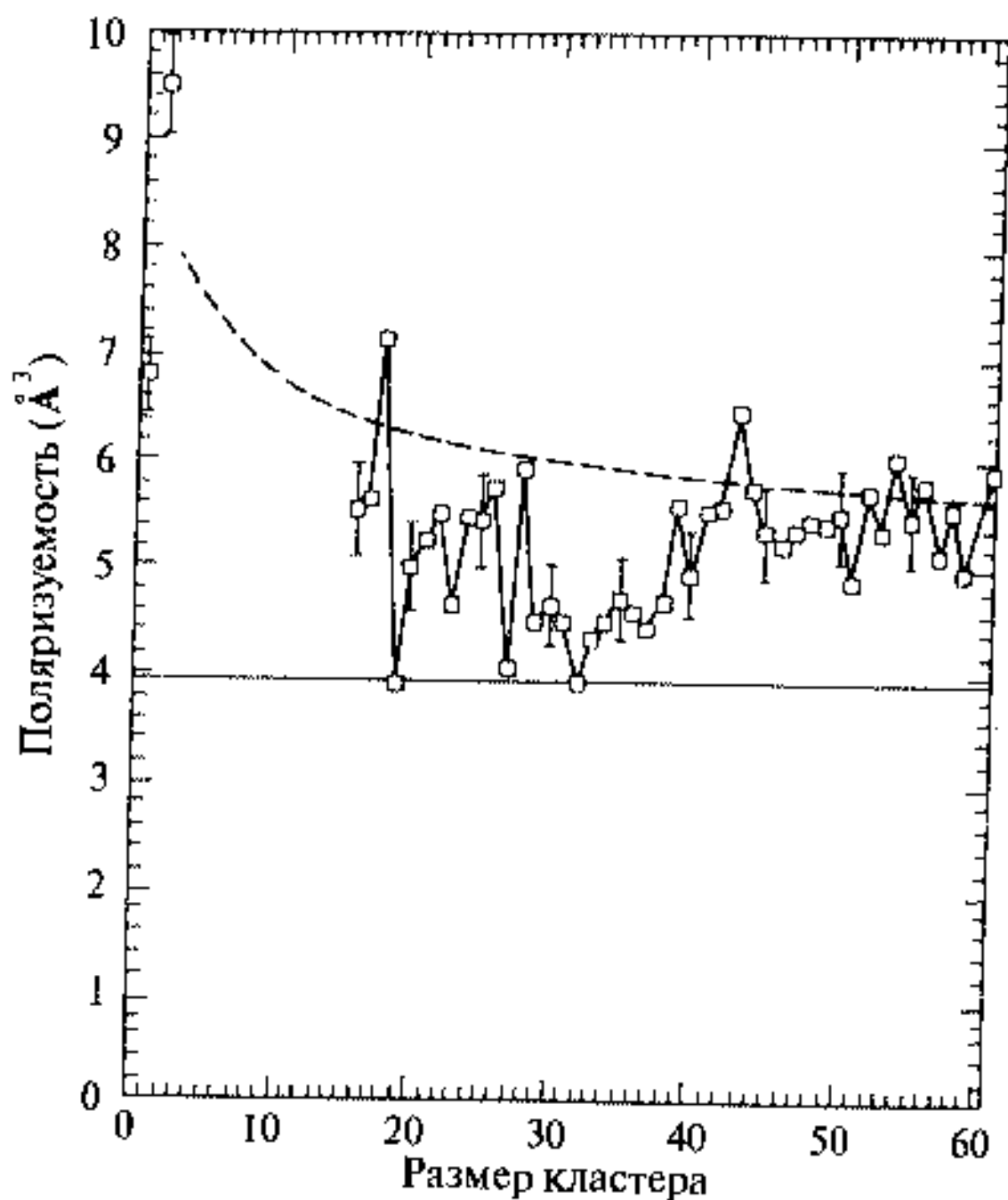


Рис. 7.15. Поляризуемость на атом для кластеров Al_n при $n = 15 \div 61$. Пунктирной линией показаны предсказания для сферической модели желе кластеров

с $n = 15 \div 61$ измерялась по отклонению в неоднородном электрическом поле [14].

Данные по поляризации представлены на рис. 7.15.

Поляризуемость металлической сферы пропорциональна ее объему, т.е. R^3 , однако для малых металлических кластеров поляризация должна возрастать из-за процесса выбрасывания электронов за пределы оболочки кластера, так что поляризация на один атом записывается как

$$\alpha_n = \frac{(R + \delta)^3}{n}, \quad (7.32)$$

где δ — доля электронного выброса. Как следует из рис. 7.15, экспериментальные данные значительно расходятся с моделью для $n < 40$. В этом существенное отличие кластеров алюминия от кластеров щелочных металлов, для которых наблюдается согласие с моделью. Такое различие для малых кластеров алюминия может объясняться различными причинами, но ясно влияние существования отдельных s - и p -полос с разной поляризуемостью пока при увеличении размеров кластера они не начали перекрываться.

7.2.3. Диссоциация кластеров алюминия

Диссоциация кластеров алюминия происходит главным образом за счет испарения, а не за счет деления. Происходит мономолекулярная диссоциация с испарением Al или Al^+ . В этом случае ожидается увеличение энергии связи на атом для кластера с увеличением его размера. Изучение диссоциации свидетельствует, что кластеры Al_n с $n = 7$ и $13 \div 14$ более стабильны, чем соседние. На рис. 7.16 приведены энергии диссоциации для кластеров Al_n при $n = 2 \div 17$.

В масс-спектрах появляются магические числа для стабильных кластеров Al_7^+ и Al_{14}^+ . Эти числа отличаются от магических чисел для щелоч-

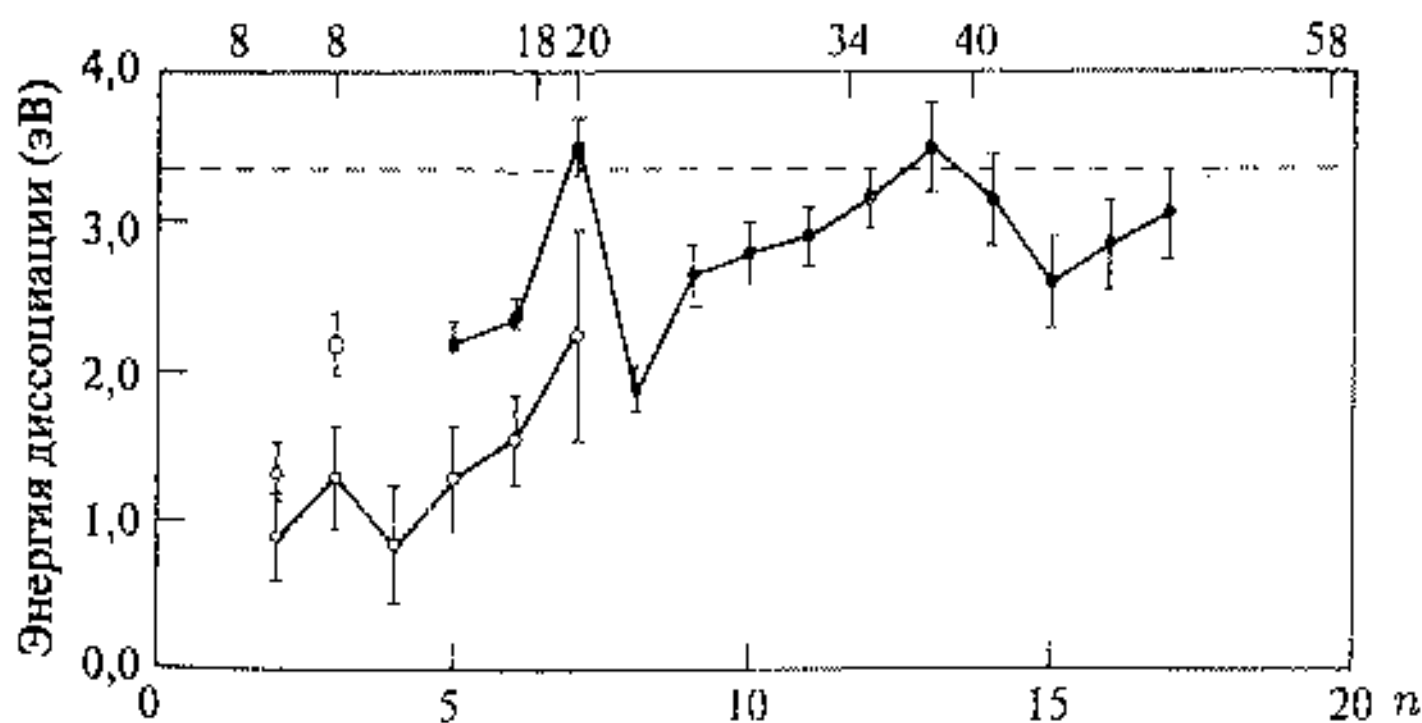


Рис. 7.16. Энергии диссоциации кластеров Al_n^+ при $n = 2 \div 17$ [15]. Пунктирная линия соответствует энергии связи для массивного материала (3,358 эВ)

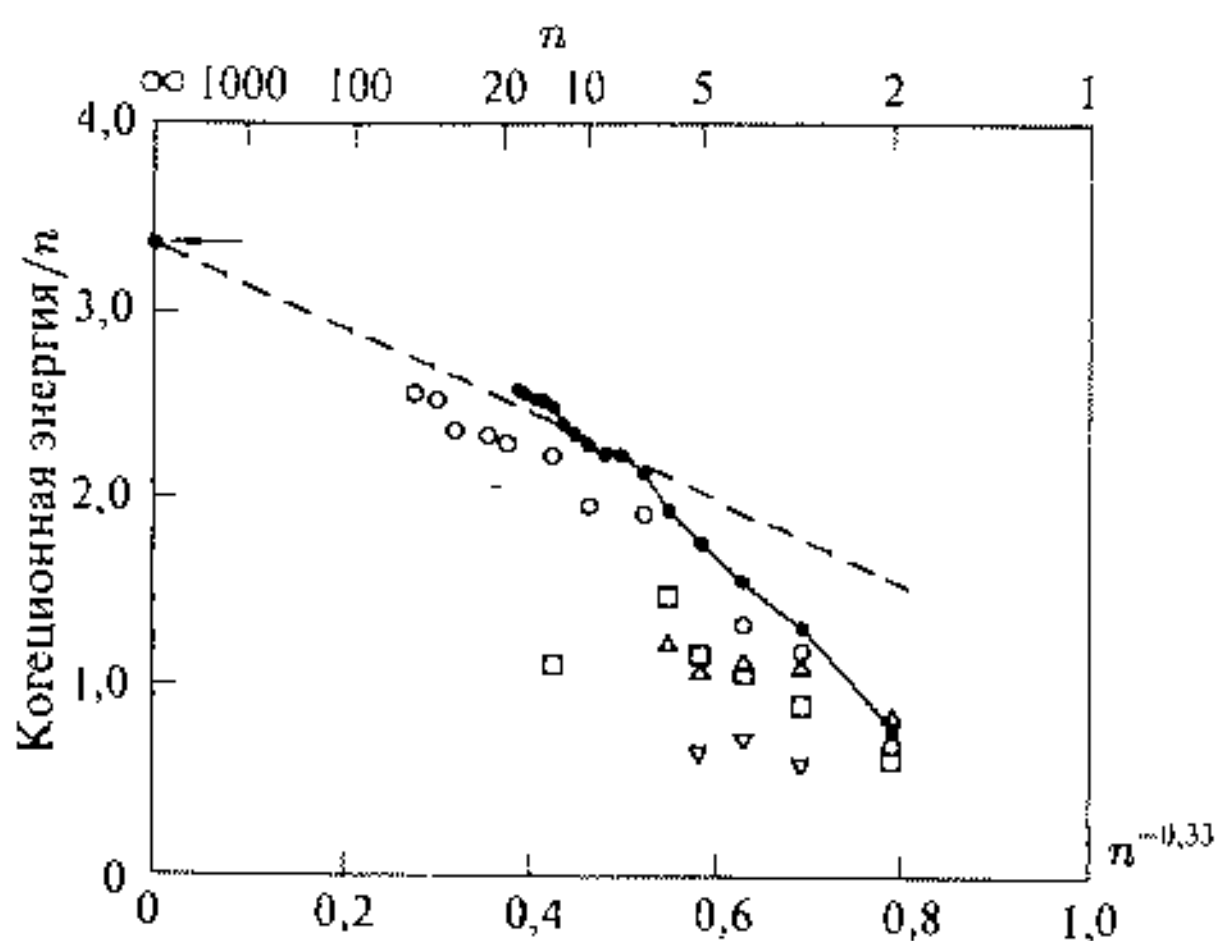


Рис. 7.17. Значения энергии диссоциации для нейтральных кластеров; ● — экспериментальные результаты; пунктир — расчет по модели капли [15]

ных металлов, но соответствуют оболочечной модели при $n = 7$ и $13 \div 14$. Действительно, в зависимости от типа потенциала, в котором движется электрон, замкнутые оболочки будут для $n = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68$ и 92 для $1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s$ электронов в прямоугольной яме (см. гл. 5) или $8, 20, 40, 70$ для гармонического осциллятора. Атом алюминия имеет валентность равную 3, следовательно кластер Al_7^+ включает 20 валентных электронов: $7 \times 3 - 1$ (с учетом заряда кластера), и, таким образом, получается первое магическое число 7. Аналогично для $Al_{13}^+ - Al_{14}^+$ получается замкнутая оболочка из 38–41 валентного электрона. Разумеется, конфигурация кластера алюминия более сложная, чем для щелочных металлов, поскольку имеется взаимодействие s и p валентных электронов. В схему электронных оболочек для кластеров алюминия укладываются также окисленные кластеры со связями O^{2-} или $O=Al$, которые отнимают от кластера два валентных электрона. Так, для кластера $Al_{15}O_2^+$, который был найден более стабильным, чем другие окисленные кластеры, суммируются $3 \times 15 - 1$ (влияние заряда кластера) $- 4$ (2 электрона на каждый кислород) $= 40$ валентных электронов, которые и образуют замкнутую электронную оболочку.

Энергия диссоциации увеличивается с увеличением размера кластера. Интересно сопоставить экспериментальные данные с расчетом по простой модели, связанной с рассмотрением энергии объема (химического потенциала) и поверхностной энергии, как это было сделано для кластеров щелочных металлов (7.20). Эти сравнения приводятся на рис. 7.17 для расчетной и экспериментальной зависимости энергии диссоциации (или энергии прилипания на атом кластера).

Модель приводит к формуле

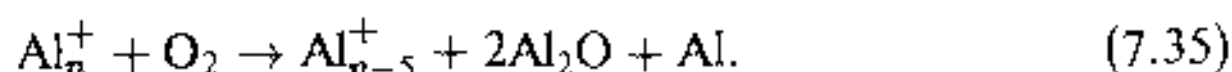
$$E(n) = \Delta H_{\text{vap}}^0 - \left[\frac{36\pi V_{\text{a}}^2 \gamma^3}{n} \right]^{0,33}, \quad (7.33)$$

где ΔH_{vap}^0 — теплота испарения массивного материала, V_{a}^2 — объем атома в массивном материале, γ — поверхностная энергия. Как это следует из рис. 7.17, экспериментальные точки совпадают с расчетом по модели для $n > 6$. Это можно отнести за счет приближения формы кластера к сферической с увеличением размера, однако в любом случае вызывает удивление такое совпадение с моделью металлической сферы для столь малых размеров кластера.

7.2.4. Реакционная способность кластеров алюминия

Взаимодействие кластеров алюминия с молекулами таких реагентов, как водород или кислород, представляет собой важную характеристику свойств кластеров. Здесь может прослеживаться связь формы кластеров с их реакционной способностью. Большинство данных свидетельствует о том, что активационный барьер реакции для кластеров малых размеров больше, чем для массивного материала [15].

В качестве примера полезно рассмотреть наиболее распространенные реакции кластеров алюминия с кислородом. Для нейтральных кластеров продукты реакции возникают в виде Al_nO_2 , причем отдельные атомы или димеры алюминия реагируют быстро, а далее с увеличением размера кластера происходит вначале уменьшение, а затем увеличение реакционной способности. Для положительно заряженных кластеров Al_n^+ с $n < 7$ Al_2O^+ основной продукт реакции взаимодействия с кислородом — Al_nO^+ . Для более крупных кластеров наблюдаются реакции:



Эти реакции обладают активационным барьером в десятые доли электронвольта для кластеров с $n = 3 \div 25$, в то время как массивный алюминий легко окисляется без активационного барьера, т. е. кластеры менее реакционноспособны, чем массивный материал. Реакции с отрицательно заряженными кластерами с избытком кислорода приводят к стабилизации продуктов реакции на кластерах с 13, 23 и 37 атомами. Это свидетельствует о влиянии оболочечной модели кластеров на реакционную способность, поскольку Al_{13}^- , Al_{23}^- и Al_{37}^- обладают 40, 70 и 112 валентными электронами соответственно, образующими замкнутую электронную оболочку в потенциале гармонического осциллятора. Форма кластера также связана с его реакционной способностью. Так, расчеты дают для Al_7^+ конфигурацию искаженного октаэдра, для которого все атомы находятся на одном расстоянии от центра масс так, как если бы они все находились на поверхности сферы. Действительно, для кластера Al_7^+ характерна замкнутая электронная оболочка, содержащая 20 валентных электронов, для

которой ожидается сферическая форма. Следующей замкнутой электронной структурой будет кластер Al_{13}^- , образующий икосаэдрическую форму. Эта стабильная структура обладает большой энергетической щелью между заполненными и незаполненными орбиталями, что обеспечивает низкую реакционную способность такого кластера.

7.3. Кластеры ртути

Кластеры ртути предоставляют уникальную возможность изучить переход от вещества, отвечающего свойствам диэлектрика, к проводникам. Сам атом ртути имеет замкнутую электронную оболочку с конфигурацией $([Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2)$, так что может рассматриваться в качестве элемента для построения вандерваальсовых связей, однако массивный материал ртути представляет из себя, как известно читателю, металл. Переход от вандерваальсовых к металлическим связям осуществляется с увеличением размера кластера, как это показано на рис. 7.18.

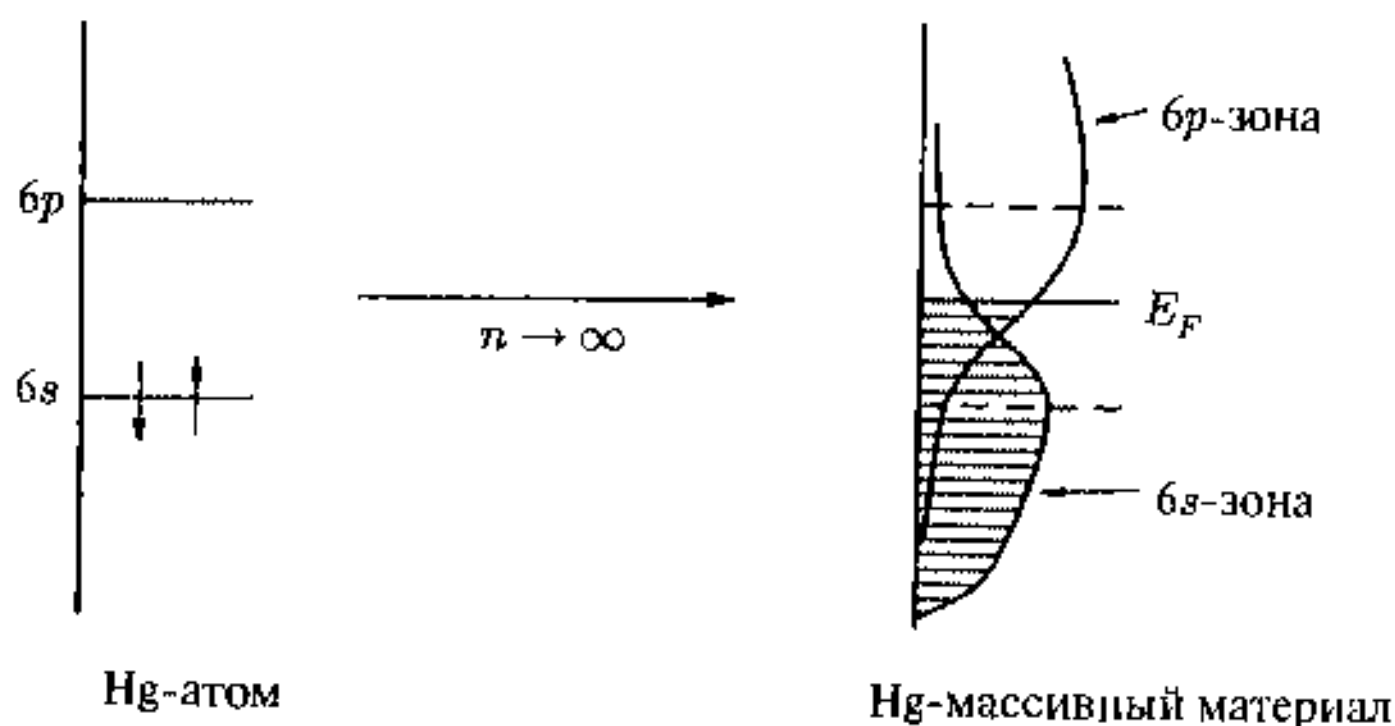


Рис. 7.18. Схема электронной структуры атома ртути и массивного материала ртути; E_F — уровень Ферми

Превращение атомных уровней — заполненных s -уровней и незаполненных p -уровней — в зоны и пересечение s - и p -зон ведет к появлению проводящих свойств материала. При этом металл уже имеет конфигурацию $([Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^{1.4} 6p^{0.6})$.

Как и для предыдущих случаев щелочных металлов, серебра и алюминия, важнейшим индикатором свойств служит энергия ионизации. На рис. 7.19 представлены результаты измерения энергии ионизации для кластеров Hg_n при $n = 1 \div 43$ в зависимости от $1/R$.

Для кластеров с $n \leq 13$ наблюдается уменьшение E_I с увеличением размера кластера. Однако в этом диапазоне n значения E_I заметно расходятся с предсказанием поведения энергии ионизации для металлической сферы (см. (7.8)).

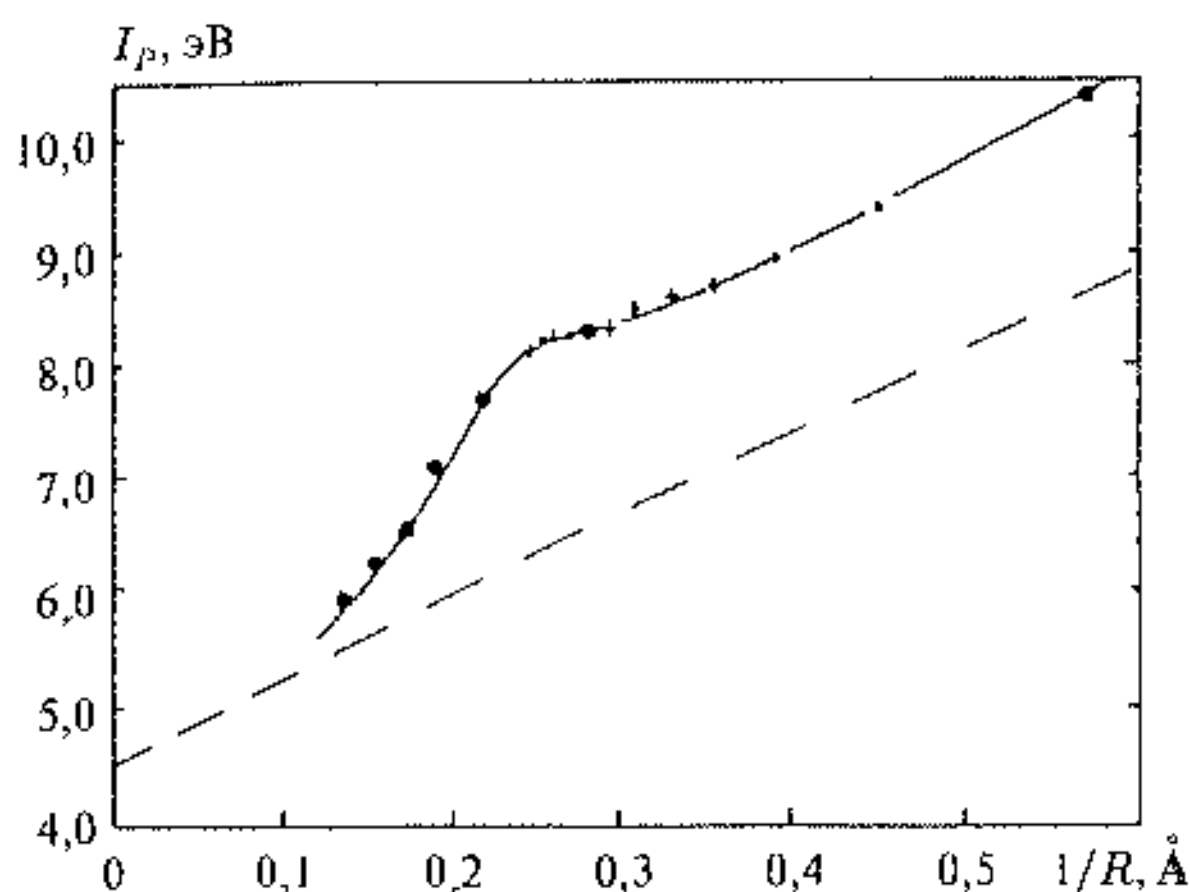


Рис. 7.19. Энергии ионизации для кластеров Hg_n в зависимости от обратного радиуса кластера [16]

Более того, экстраполяция E_{1n} при $n \rightarrow \infty$ дает величину 6,5 эВ, что значительно больше работы выхода электрона для массивного материала $\phi = 4,49$ эВ. Однако для $n > 13$ наблюдается резкое уменьшение E_{1n} и экспериментальные результаты приближаются к согласию с моделью металлической сферы.

Энергия ионизации была рассчитана путем применения расчетов молекулярных орбиталей типа Хартри—Фока [17]:

$$E_{1n} = E_n(v_t - 1) - E_n(v_t), \quad (7.36)$$

где $E_n(v_t)$ относится к общей электронной энергии n -атомного кластера с v_t валентными электронами. Было получено, что

$$E_{1n} = -\epsilon_{\text{HOS}}(n) + \frac{e^2}{2R}. \quad (7.37)$$

где $\epsilon_{\text{HOS}}(n)$ соответствует энергии высшего занятого состояния. Предполагается существование n_{cr} — критического размера кластера, например $n_{\text{cr}} = 13$, менее которого электрон локализован на атоме, а более — делокализован. Первый член уравнения (7.37) включает изменения энергии ионизации, связанные с изменением электронной структуры для разных размеров кластера,

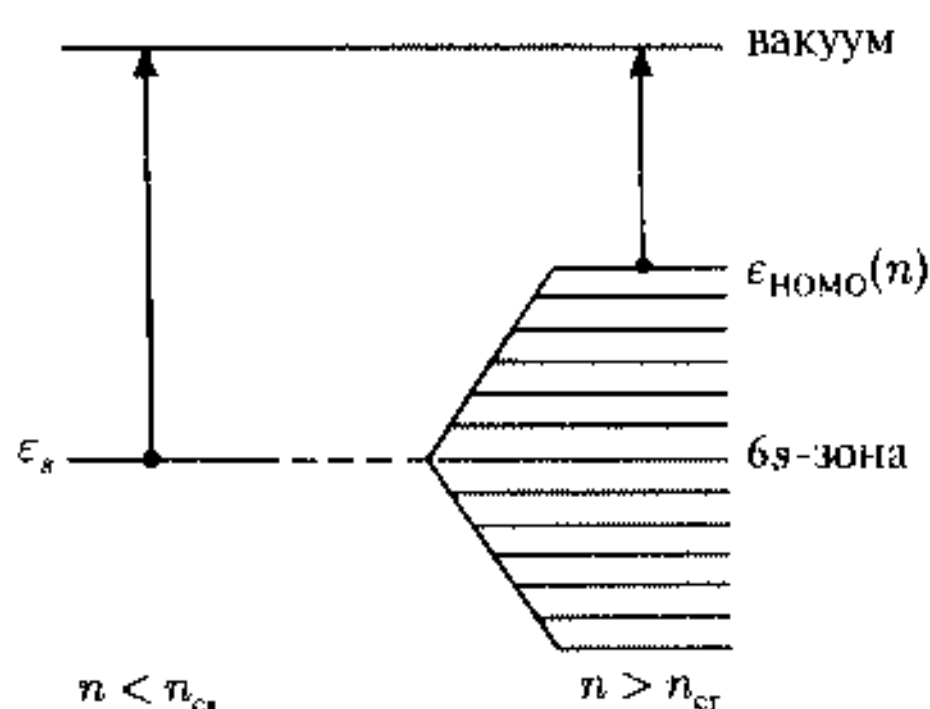


Рис. 7.20. Схема процесса ионизации для локализованных ($n < n_{\text{cr}}$) и делокализованных $n > n_{\text{cr}}$ электронных состояний Hg_n

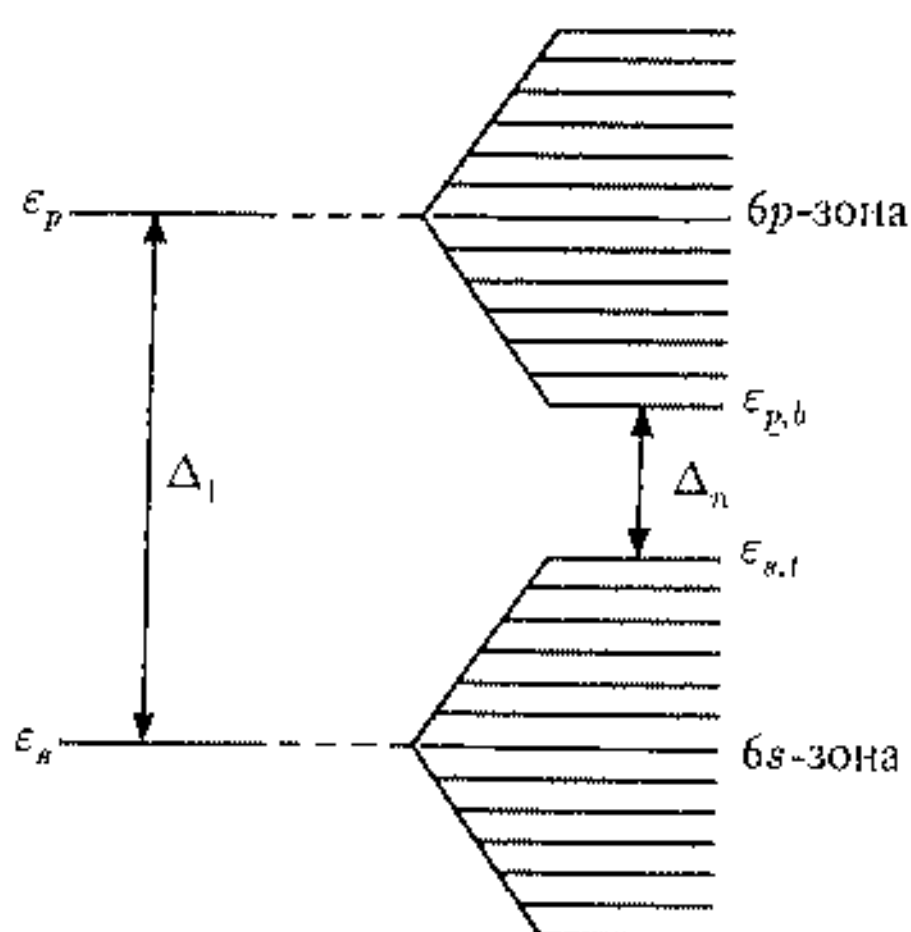


Рис. 7.21. Схема расположения уровней в атоме и кластере ртути

второй член представляет собой электростатический вклад после сдвига уровней энергии в результате ионизации $v_t \rightarrow (v_t - 1)$. Как это следует из рис. 7.20, для $n < n_{cr}$ электроны испускаются из атомного уровня и, таким образом, $\epsilon_{nos}(n) \sim \epsilon$ (атома), в то время как при $n > n_{cr}$ электроны делокализованы и $\epsilon_{nos}(n)$ относится к энергии высшей занятой молекулярной орбитали согласно расчетам по Хартри—Фоку: $\epsilon_{номо}$.

Другой важной характеристикой, связанной с изменением электронного состояния кластера, является энергетическая щель между p - и s -зонами кластеров ртути.

Металлическое состояние определяется величиной щели

$$\Delta_n = (\epsilon_{p,b} - \epsilon_{s,t}), \quad (7.38)$$

где $\epsilon_{p,b}$ относится к низшему уровню p -зоны, а $\epsilon_{s,t}$ соответствует высшему уровню s -зоны (рис. 7.21).

Методы расчета [17] позволяют проследить изменение Δ в зависимости от числа атомов в кластере вплоть до исчезновения щели ($\Delta \approx 0$), что свидетельствует о появлении металлического состояния.

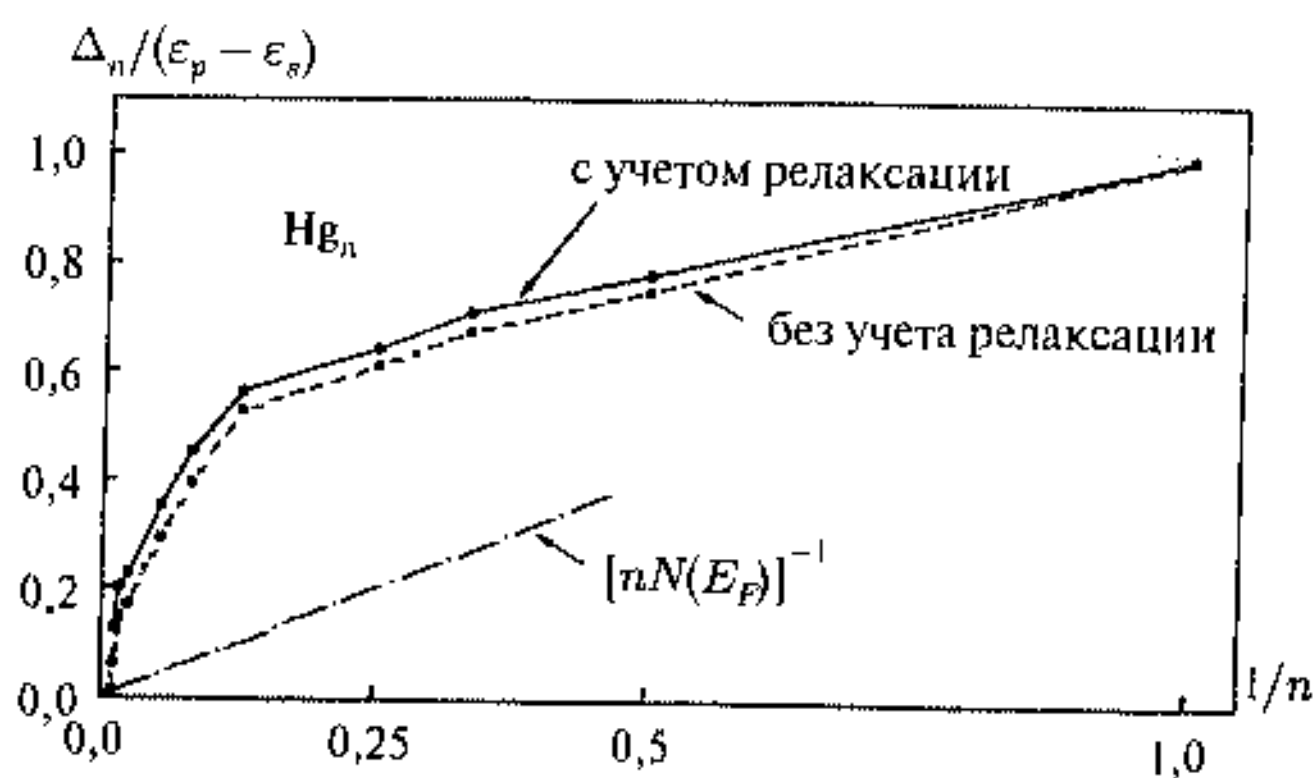


Рис. 7.22. Зависимость щели Δ_n между s - и p -зонами от $1/n$ согласно [17] для кластеров Hg_n

На рис. 7.22 показана зависимость щели Δ между s - и p -зонами от размера кластера по расчетам [17] в зависимости от обратного числа атомов ртути в кластере в приближении длин связи как в массивном материале без учета релаксации или как в кластере с учетом релаксации с максимальной энергией связи. Наблюдается более резкое уменьшение Δ_n , начиная с $n \sim 8$. Для $n < 8$ величина Δ_n довольно велика ($\Delta_8 = 3,2$ эВ) и поэтому малые кластеры представляют собой изоляторы. Как это следует из расчетов, электронное состояние кластеров Hg_n , начиная с $n = 19$, приближается к состоянию, подобному массивному материалу, хотя $\Delta_{19} \sim 1,8$ эВ и, таким образом, для такого кластера можно говорить о том, что он соответствует полупроводниковому состоянию. Для характеристики электронного состояния кластеров различных размеров и s - и p -зон эффективно сравнение спектров плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. На рис. 7.23 и 7.24 показаны данные плотности электронных состояний для кластеров Hg_n при различных n и для массивного материала.

Энергетическая щель еще заметна для кластеров с $n = 43$ (рис. 7.23). Для кластера с $n = 79$ величина $\Delta_{79} = 0,35$ эВ и становится близкой

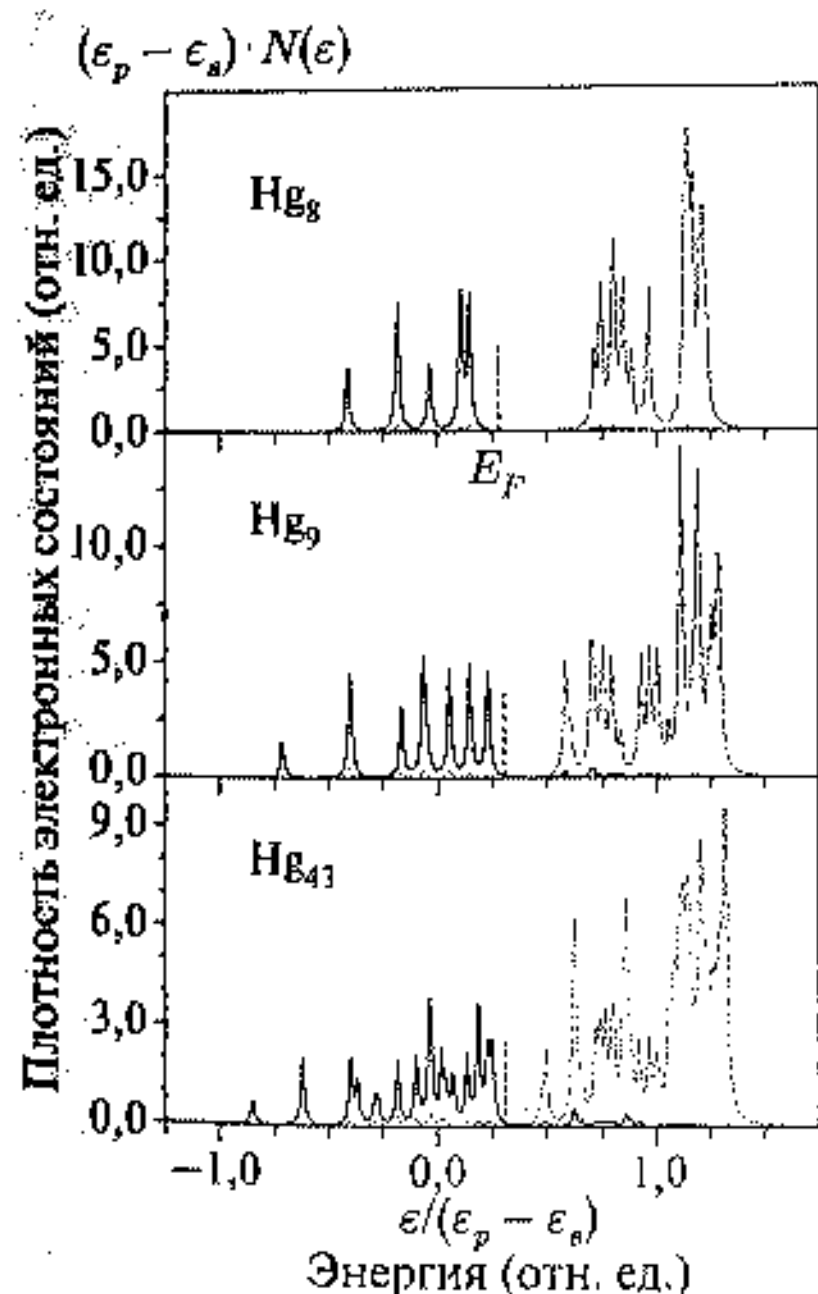


Рис. 7.23. Плотности электронных состояний кластеров Hg_n , $n = 8, 19, 43$; $N_s(\epsilon)$ — (сплошные линии) и $N_p(\epsilon)$ (пунктирные линии) относятся к s - и p -состояниям

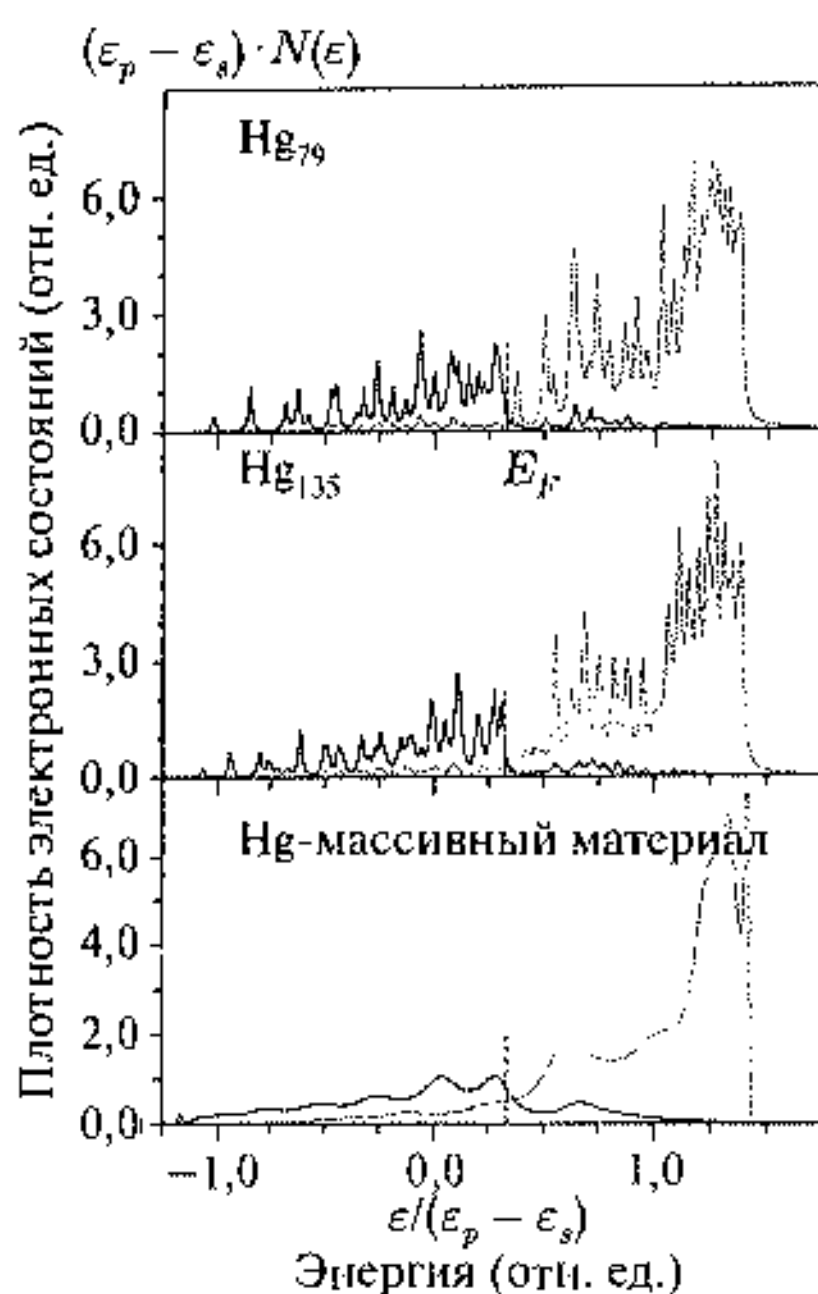


Рис. 7.24. Плотности электронных состояний кластеров Hg_n , $n = 79, 135$, и массивной ртути; $N_s(\epsilon)$ — (сплошные линии) и $N_p(\epsilon)$ (пунктирные линии) относятся к s - и p -состояниям

к пределу $[nN(\epsilon_F)]^{-1}$. Металлическое состояние для кластеров Hg_n наблюдается при $n \geq 80$ (рис. 7.24) подобно массивному материалу. Для больших кластеров sp -щель $\Delta_{135} < 0,1$ эВ. С увеличением размера кластера плотности электронных состояний переходит от узких одиночных линий к многолинейчатым полосам с широкими линиями, которые образуют s - и p -зоны.

7.4. Кластеры переходных металлов

Кластеры переходных металлов имеют более сложную электронную структуру, поскольку в них добавляются электронные d - или f -оболочки. Ранее отмечалось, что стабильность и реакционная способность кластеров обуславливается двумя рядами магических чисел, один из которых связан с электронной оболочкой, как у кластеров щелочных металлов, другой — с геометрическим фактором (плотнейшей упаковкой). Свойства кластеров переходных металлов, включая Cu , Ag и Au , определяются как электронной, так и геометрической структурой. Кроме того, для кластеров переходных металлов особое значение приобретает способность атомов находиться в разных окислительных состояниях, что создает явные отклонения от оболочечной модели.

Основные характеристики кластеров связаны, как и в предыдущих рассмотренных, с энергией ионизации кластеров, энергией сродства к электрону, шириной энергетической щели между зонообразующими уровнями и с энергией диссоциации и стабильностью кластера. Кроме того, здесь появляются магнитные характеристики, обусловленные d -оболочкой атомов кластеров.

7.4.1. Энергия ионизации

Изменение энергии ионизации кластеров с различным размером представляет собой весьма эффективный подход для изучения эволюции свойств кластеров к свойствам массивного материала и дает прямой выход на их реакционную способность, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях. Энергия ионизации определяется с помощью перестраиваемого лазера. На рис. 7.25 приведены данные по энергиям ионизации для кластеров Fe_n и Co_n при $n = 1 \div 100$ [18].

Эксперимент свидетельствует о значительных изменениях энергии ионизации в области малых кластеров. Эти колебания уменьшаются с ростом кластеров и при $n > 25$ зависимость практически отсутствует. На рис. 7.25 приведен расчет по капельной модели, которая хорошо работает для кластеров щелочных металлов (см. формулу (7.8)). Измеренные величины E_I значительно меньше тех, которые предполагает модель, кроме того, модель предсказывает уменьшение E_I на 0,4 эВ при увеличении n от 25 до 100, однако в этом диапазоне практически нет никаких изменений. Столь значительные отклонения могут быть следствием либо отличия структуры кластера от массивного материала, либо, что более

вероятно, являются следствием сильного влияния электронной структуры кластера, которая подвержена перестройке при заполнении d -оболочки. В пользу такого объяснения служит тот факт, что величины E_1 для кластеров с четным числом атомов больше, чем с нечетным числом. Эти колебания свидетельствуют о формировании d -оболочки.

7.4.2. Сродство к электрону

Удаление электрона под действием светового лазера для отрицательно заряженных кластеров позволяет определить энергию сродства к электрону. Это дает также возможность проанализировать структуру нейтрального кластера в геометрии аниона. Капельная модель кластера предсказывает убывание энергии сродства к электрону с уменьшением размера кластера (см. формулу (7.9)), что может быть выражено линейно в величинах $1/R$. Энергии сродства к электрону могут быть получены из фотоэлектронных спектров, при этом можно различить вклады, например вклады $4s$ - и $3d$ -полос. На рис. 7.26 приводятся энергии сродства к электрону для $4s$ - и $3d$ -полос, определенных из фотоэлектронных спектров кластеров Cu_n^- при $n = 1 \div 410$.

Для кластеров меди с заполненной d -оболочкой наблюдается характер изменения энергии сродства электронов, подобный капельной модели, однако для s -оболочки наблюдаются скачки, причем минимумы энергии сродства к электрону соответствуют четным числам атомов в кластере. Для кластеров Cu_n^- имеет место подобие капельной модели. Однако для других переходных металлов ситуация отлична, например, для Ni_n^- или Pd_n^- величина E_A значительно меньше, чем предсказывает капельная модель, что связывается опять с влиянием d -оболочек металла.

Для кластеров Nb_n^- , состоящих из атомов с более сложной электронной конфигурацией, чем атомы меди, измерение энергий сродства к электрону позволяет делать заключение не только об устройстве электронной оболочки, но и делать выводы об изменении энергетической

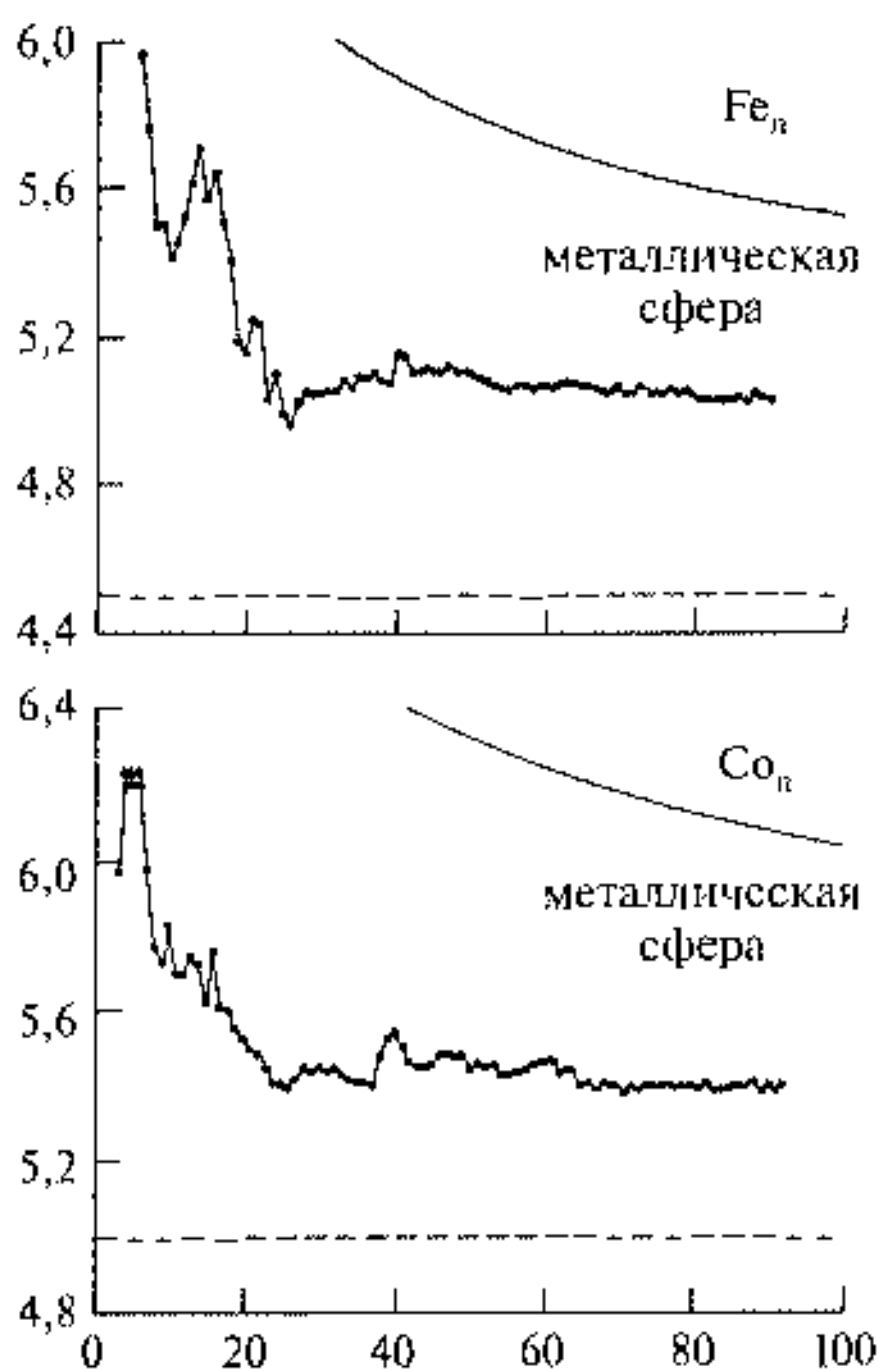


Рис. 7.25. Энергии ионизации для Fe_n и Co_n при $n = 1 \div 100$ [18]; пунктирная линия соответствует работе выхода электрона массивного материала, сплошная линия — результаты расчета согласно капельной модели

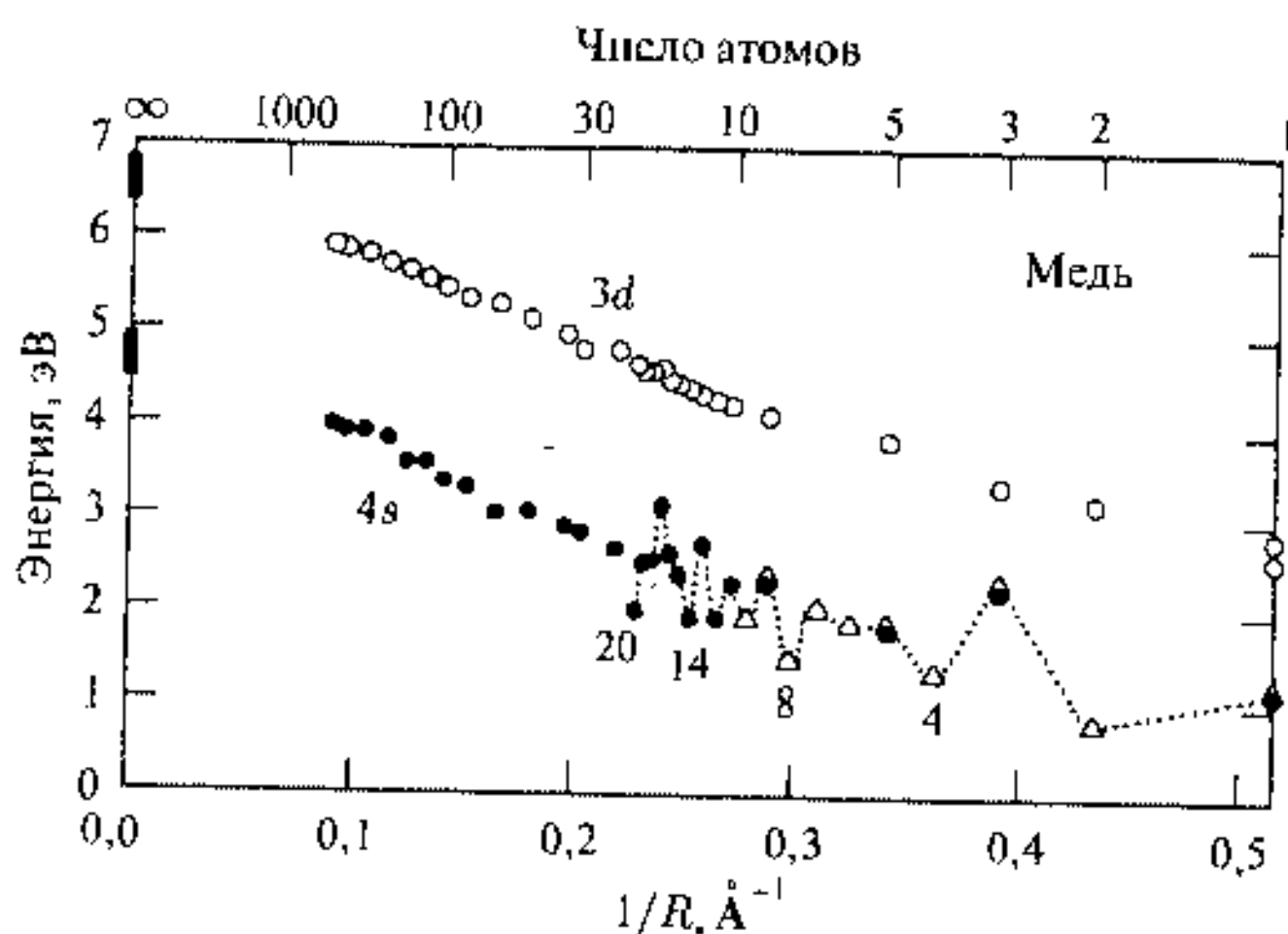


Рис. 7.26. Энергии сродства к электрону для 4s- и 3d-полос, определенные из фотоэлектронных спектров в зависимости от размера кластера меди. Темными линиями слева отмечены энергии для массивных материалов меди [19]

щели между уровнями, образующими зоны, и реакционной способности кластеров различного размера.

Определение энергии сродства к электрону производится с помощью фотоэлектронных спектров [20]. На рис. 7.27 приведены фотоэлектронные спектры отрицательно заряженных кластеров Nb_n^- с $n = 2 \div 20$.

Большинство спектров включает две или три линии в интервале энергий связи 1,5 ÷ 2,7 эВ и только спектры Nb_3^- и Nb_4^- обладают низкоэнергетическим пиком при 1,1 эВ. Эта линия может быть связана с фотоэмиссией электронов с 4d и 5s/p валентных орбиталей, которые затем преобразуются в валентную зону массивного Nb. Фотоэлектронные спектры позволяют определить энергию сродства к электрону, указанную стрелками на рис. 7.27. Результаты анализа представлены в виде зависимости энергии сродства к электрону от размера кластера на рис. 7.28.

Целесообразно рассмотреть две области размеров кластеров с $n = 7 \div 16$ и $n = 2 \div 25$.

Для кластеров с $n = 7 \div 16$ наблюдается изменение энергии при четном и нечетном числе атомов в кластере, что связывается со степенью электронной локализации и вырождения. Кластеры с четным числом атомов обладают замкнутой электронной оболочкой ($n = 8, 10, 12, 14, 16$). Добавочный электрон в отрицательном кластерном ионе занимает нижнюю незанятую молекулярную орбиталь, что и приводит к понижению энергии сродства к электрону. Исследование таких кластеров дает возможность определить энергетическую щель между нижней занятой молекулярной орбиталью и высшей незанятой молекулярной орбиталью. На рис. 7.27

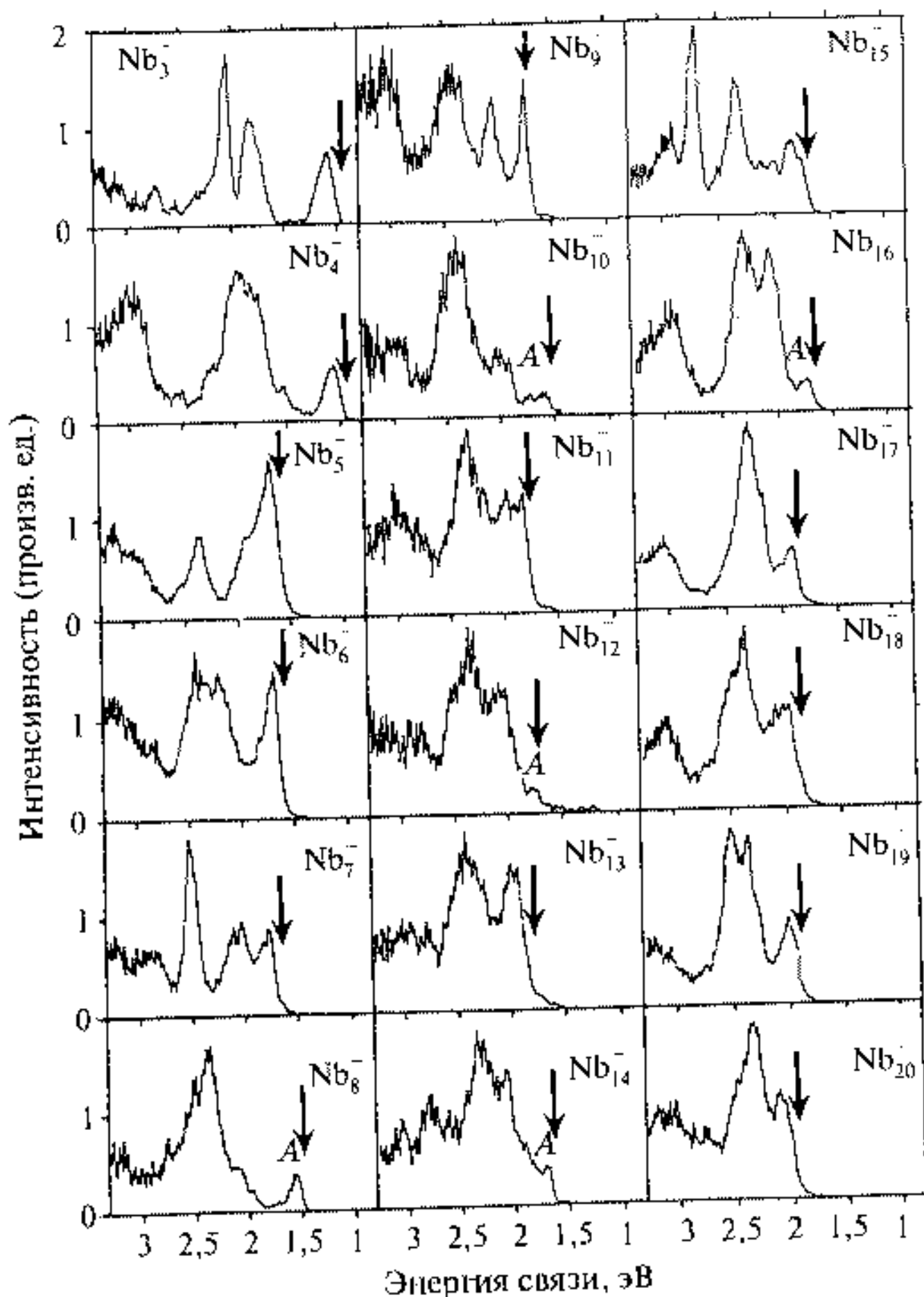


Рис. 7.27. Фотоэлектронные спектры отрицательно заряженных кластеров Nb_n^- с $n = 2 \div 20$. Стрелкой показаны энергии сродства электрону [20]

такие пики отмечены обозначением А. На рис. 7.28 изменение энергии щели происходит антибатно с изменением энергии сродства к электрону. Особенно значительны скачки в уменьшении энергии сродства к электрону и в увеличении энергетической щели для кластеров с $n = 8, 10$ и 16 . Эти особенности построения электронной оболочки кластера находятся в хорошей корреляции с его химической активностью при взаимодействии с молекулярным водородом. Кластеры с максимальной величиной энергетической щели ($n = 8, 10, 16$) обладают самой низкой реакционной способностью. Этот факт может иметь практическое значение для материалов водородной энергетики.

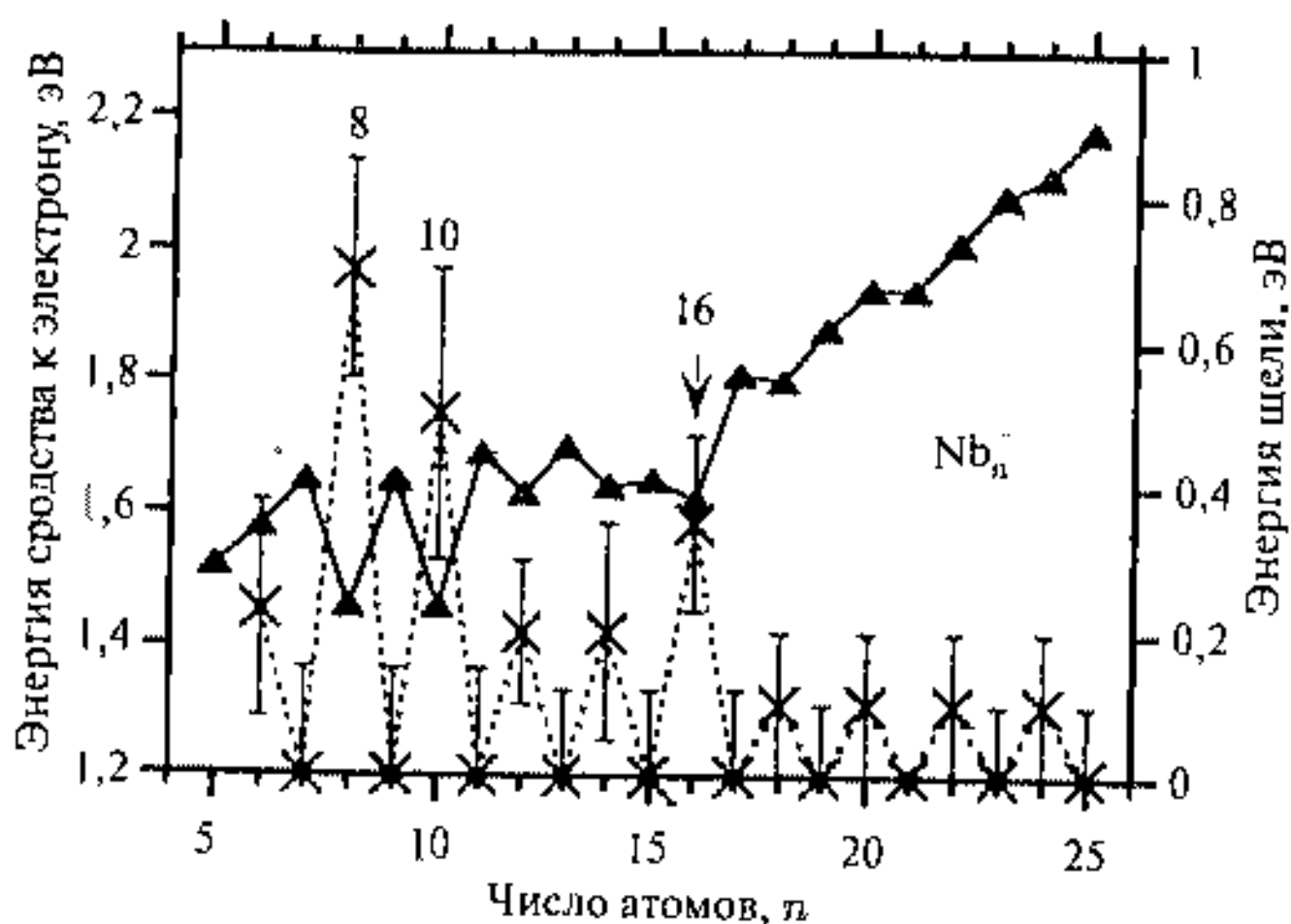


Рис. 7.28. Энергия сродства к электрону (треугольные точки, левая шкала) и энергетическая щель между высшей занятой молекулярной орбиталью и нижней незанятой молекулярной орбиталью (крестик, правая шкала) для отрицательно заряженных кластеров Nb_n^- при $n = 5 \div 25$

В этой области размеров исключение составляет кластер Nb_{15}^- , демонстрирующий отличный от других фотоэлектронный спектр. Наиболее вероятная трактовка этого спектра связана с плотно упакованной объемноцентрированной решеткой кластера, характерной для массивного металла. Читатель, вероятно, помнит, что в предыдущих случаях наиболее стабильным состоянием кластера отвечала плотнейшая упаковка икосаэдра с $n = 13$. Здесь же металлическая плотно упакованная структура, характерная для массивного металла, набирается, видимо, уже при 15 атомах на кластер.

Для кластеров с $n = 17 \div 25$ энергия сродства к электрону плавно возрастает в соответствии, например, с капельной моделью и нет уже колебаний на четные и нечетные числа атомов в кластере. Энергетическая щель между нижними заполненными и верхними незаполненными орбиталями близка к нулю и убывает с ростом числа атомов в кластере. Можно ожидать, что большие кластеры будут иметь высокую реакционную способность, подобно массивному металлу. Таким образом, электронные свойства и реакционная способность кластеров ниобия определяются, вероятно, как электронными оболочками, так и структурой кластеров.

7.4.3. Магнитные свойства кластеров

Магнитные свойства кластеров переходных металлов значительно отличаются от свойств массивных материалов. Кластер предоставляет возможность проследить, как изменяется магнитный момент вещества

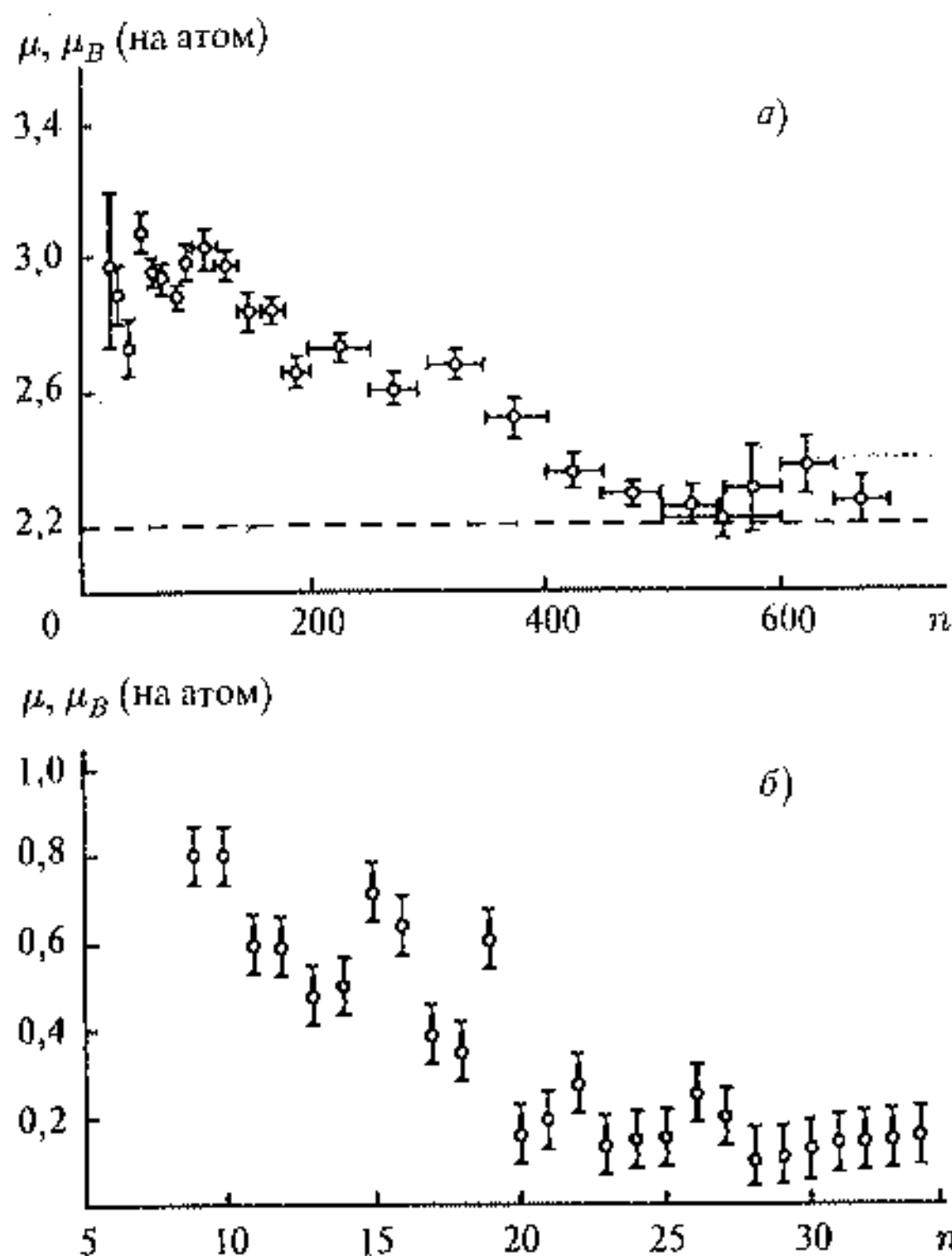


Рис. 7.29. Магнитные моменты (в расчете на один атом) для кластеров Fe_n [21] и Rh_n [22] различного размера. Штриховая линия соответствует магнитному моменту $\mu = 2,2\mu_B$ для массивного Fe; n — число атомов в кластере

при переходе от атома к твердому телу. Значение магнитного момента изолированного атома переходного металла не совпадает с его значением в массивном образце. Это связано с появлением в массивном металле d -зоны проводимости и обменного взаимодействия. Так, магнитный момент атома железа в моно- и биядерных соединениях железа составляет величину $6\mu_B$, в то время как магнитный момент атома железа в массивном металле составляет $2,2\mu_B$. Магнитные моменты атомов металла и магнитные свойства кластера зависят от числа атомов металла в кластере и изменяются в широком интервале. Это может быть связано с возможной перестройкой кристаллической решетки, характерной для массивного образца. Формирование магнитных свойств при кластерообразовании может проходить или в соответствии с геометрической моделью плотной упаковки, как в случае молекулярных лигандных кластеров с магическими числами 13, 55, 147, 304, 561 и т. д., или в соответствии с построением электронной оболочки, как в случае щелочных металлов.

Для кластеров Fe, Co, Ni наблюдалось увеличение магнитного момента атомов по сравнению с магнитным моментом в массивном образце (рис. 7.29).

Так, для кластеров Fe магнитный момент на атом возрастает до $3,2\mu_B$, при этом наблюдаются скачки величины момента, например, скачок около $n = 55$, что вероятно связано с заполнением плотно упакованного ядра. Магнитный момент $M = 2,2\mu_B$, характерный для массивного материала, достигается при $n = 500$. Для кластеров Ni_n наименьшие магнитные моменты наблюдались при $n = 13$ и 55 , что опять соответствует магическим числам плотнейшей упаковки. Однако при изменении размера кластера следует принимать во внимание и электронные свойства кластера, и наличие блуждающего магнетизма. Так, уменьшение размера кластера приводит не только к увеличению магнитного момента, но и к возникновению магнитного момента у немагнитного кластера Rh_n (рис. 7.29б).

Кластеры Fe_n с достаточным числом атомов интересны также с точки зрения другого магнитного свойства — суперпарамагнетизма, когда суммарный магнитный момент кластера меняет свое направление под действием тепловых флуктуаций.

Применение методики импульсного лазерного испарения кластеров с последующим анализом с помощью щелевого магнита типа Штерна—Герлаха и время-пролетного масс-спектрометра позволило наблюдать явление суперпарамагнетизма для кластеров Fe_n при $n = 120 \div 140$ [23]. На рис. 7.30 показаны результаты такого опыта.

Наблюдается отклонение профилей пучка кластеров железа в одну сторону и с возрастанием магнитного поля в противоположность случаю для одного атома железа с электронной конфигурацией 5D_4 , который после прохождения магнита Штерна—Герлаха должен показывать 9 подсостояний магнитного момента с $M_J = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$, симметрично

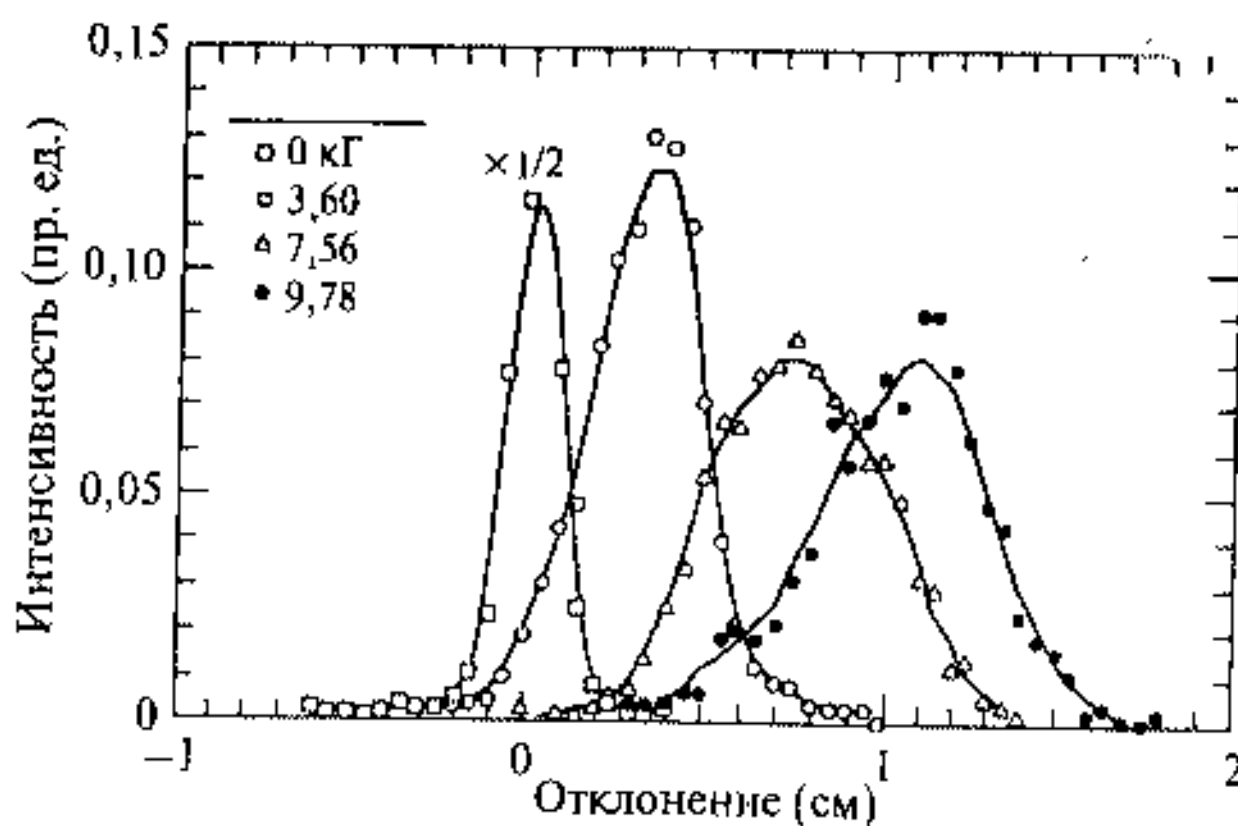


Рис. 7.30. Профили отклонения пучка кластеров Fe_n при $n = 120 \div 140$, прошедших через магнит Штерна—Герлаха [23]. Показано изменение профилей для различных значений магнитного поля

разделенных от нулевого отклонения с $M_J = 0$. Наличие симметричного пика при нулевом магнитном поле свидетельствует о быстрой релаксации суммарного магнитного момента кластера за время прохождения пучка в неоднородном магнитном поле магнита. Наложение магнитного поля тормозит релаксацию магнитного момента, причем в тем большей степени, чем больше магнитное поле, что и является доказательством суперпарамагнитного поведения таких кластеров. Другой пример, связанный с суперпарамагнитным поведением магнитных кластеров, приведен на рис. 7.31 для кластеров Gd_{17} , которые исследовались в подобной предыдущему случаю методике.

При более высокой температуре $T = 247$ К имеет место симметричное отклонение кластерного пучка в магнитном поле за счет быстрой релаксации и усреднения магнитного момента, однако при $T = 97$ К наблюдается уже асимметричное отклонение, связанное с замедлением тепловых флуктуаций магнитного момента кластера гадолиния, что и является доказательством проявления суперпарамагнетизма.

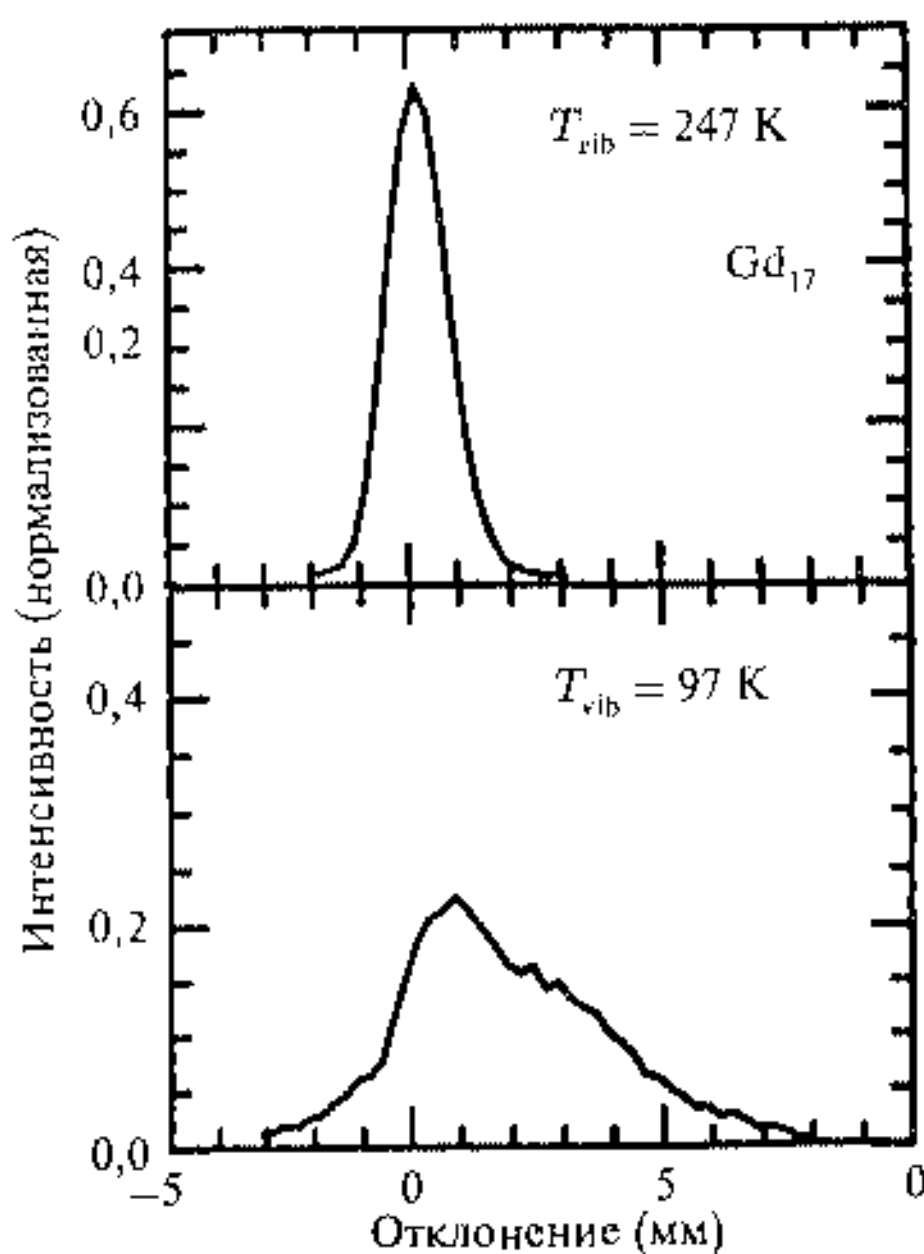


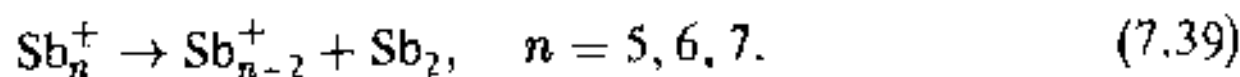
Рис. 7.31. Профили отклонения пучка кластеров Gd_{17} при низких температурах [24]

7.4.4. Стабильность и диссоциация кластеров

Исследование диссоциации кластеров на заряженные и нейтральные фрагменты, определение соотношения испарения и деления кластеров под влиянием воздействия, например, лазера, представляет собой важный аспект определения структуры и стабильности кластеров. В качестве примера рассмотрим в этом пункте мономолекулярные реакции диссоциации, относящиеся к распаду заряженных кластеров Sb_n^+ [25].

Превращения заряженных кластеров изучались после воздействия лазера во время-пролетном масс-спектрометре во временном интервале 50 мкс.

Мономолекулярная диссоциация однозарядных кластерных ионов Sb_n^+ . Малые кластеры с $n < 8$ распадаются с появлением нейтрального димера.

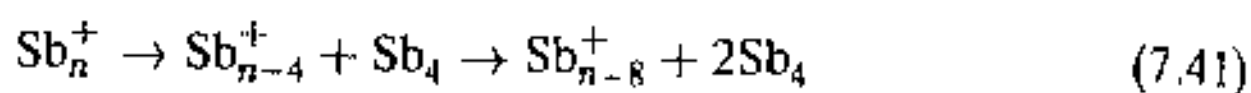


Кластеры больших размеров ($8 \leq n < 80$) распадаются согласно



Скорость мономолекулярной диссоциации кластеров Sb_n^+ (F_n) определяется как отношение числа заряженных фрагментов распада к числу исходных родительских ионов. Мономолекулярная диссоциация для малых кластеров с большой долей вероятности происходит в один этап, при котором испаряется один фрагмент кластера. Для больших кластеров имеет место два или даже три акта испарения.

Для мономолекулярного испарения при $n > 8$ цепочка превращения кластера выглядит следующим образом



и скорость мономолекулярного распада определяется как

$$F_n = \frac{[I(\text{Sb}_{n-4}^+) + I(\text{Sb}_{n-8}^+)]}{[I(\text{Sb}_n^+) + I(\text{Sb}_{n-4}^+) + I(\text{Sb}_{n-8}^+)]}, \quad (7.42)$$

где приведены интенсивности пиков масс-спектров, относящихся к исходным, родительским ионным кластерам — $I(\text{Sb}_n^+)$ и интенсивности пиков фрагментов — $I(\text{Sb}_{n-4}^+)$ и $I(\text{Sb}_{n-8}^+)$. На рис. 7.32 приведены зависимости скорости диссоциации кластеров Sb_n^+ для разных размеров кластера.

Скорость диссоциации в целом увеличивается при локальных максимумах для $n = 24, 40$ и 56 , которые отражают уменьшение энергии диссоциации.

Экспериментальные данные следует сравнить с предсказаниями простейших моделей диссоциации согласно общему закону

$$F_n = s \left(\frac{kT}{D} \right)^2 \cdot \ln \left[\frac{(t_1 + t_2)}{t_1} \right], \quad (7.43)$$

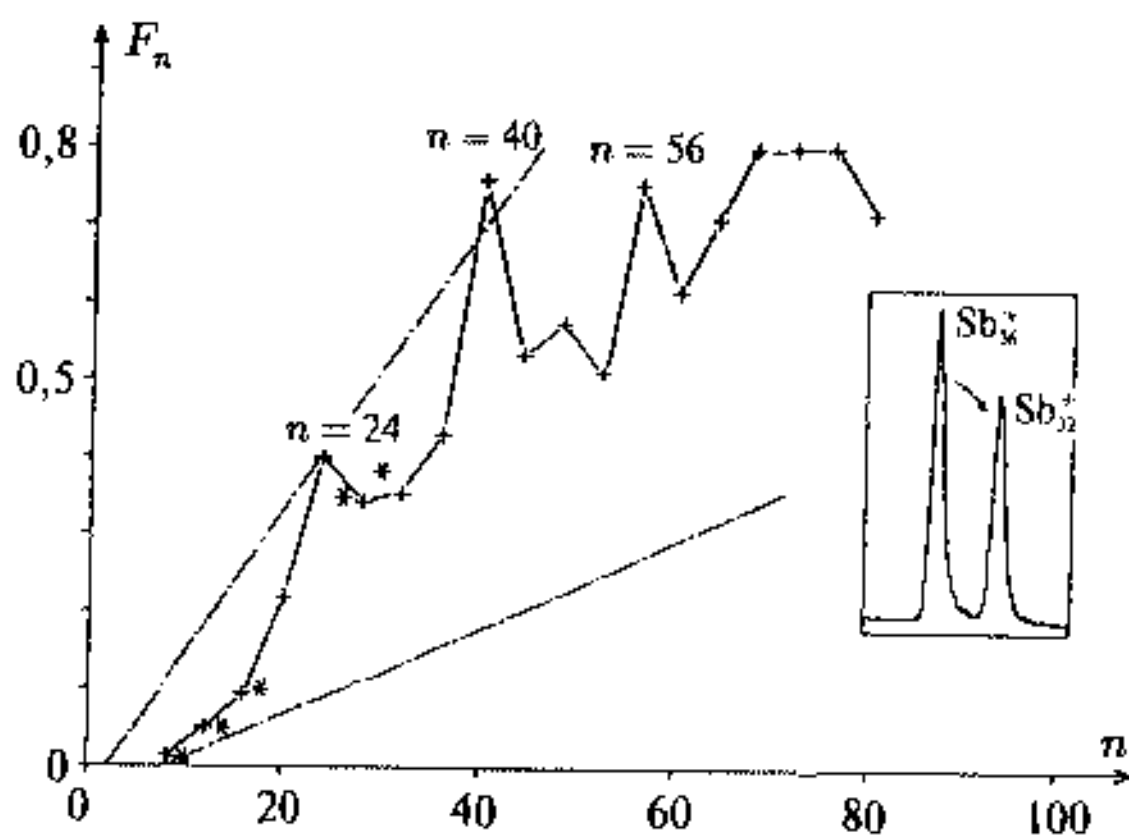


Рис. 7.32. Скорости диссоциации кластеров Sb_n^+ для разных размеров кластера. Пунктиром показаны расчетные зависимости для испарения фрагментов в приближении атомной или молекулярной модели (см. текст) [25]

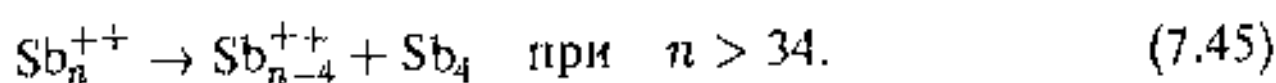
где T — кластерная температура, t_1, t_2 — времена прохождения кластером области ионизации и время-пролетной базы соответственно, s — число колебательных состояний, которые вовлечены в процесс испарения и D — средняя энергия диссоциации. На рис. 7.32 приведены расчетные зависимости распада кластеров по формуле (7.43) для двух случаев. Верхняя прямая соответствует скорости распада n -атомного кластера, обусловленная $3n - 6$ колебательными состояниями, нижняя зависимость отвечает скорости распада кластера на $(X_4)_x$ молекулярных кластера, в которых молекулы X_4 считаются жесткими. Экспериментальные данные находятся между этими двумя линиями. Однако за исключением случаев при $n = 20$ скорость распада Sb_n^+ ближе к атомарному, чем к молекулярному.

Мономолекулярная диссоциация двухзарядных кластеров Sb_n^{++} . Мономолекулярная диссоциация кластеров Sb_n^{++} проходит с участием как испарения, так и деления. Продукты асимметричного деления обнаруживаются в масс-спектрах, соответствующих более ранним временам, чем родительские ионы.

При $n > 24$ осуществляется мономолекулярный распад



В случае испарения наиболее вероятна потеря тетрамера



Для малых кластеров с $n < 32$ преобладает деление, как и в случае щелочных металлов, в то время как для $n > 32$ деление сочетается с испарением.

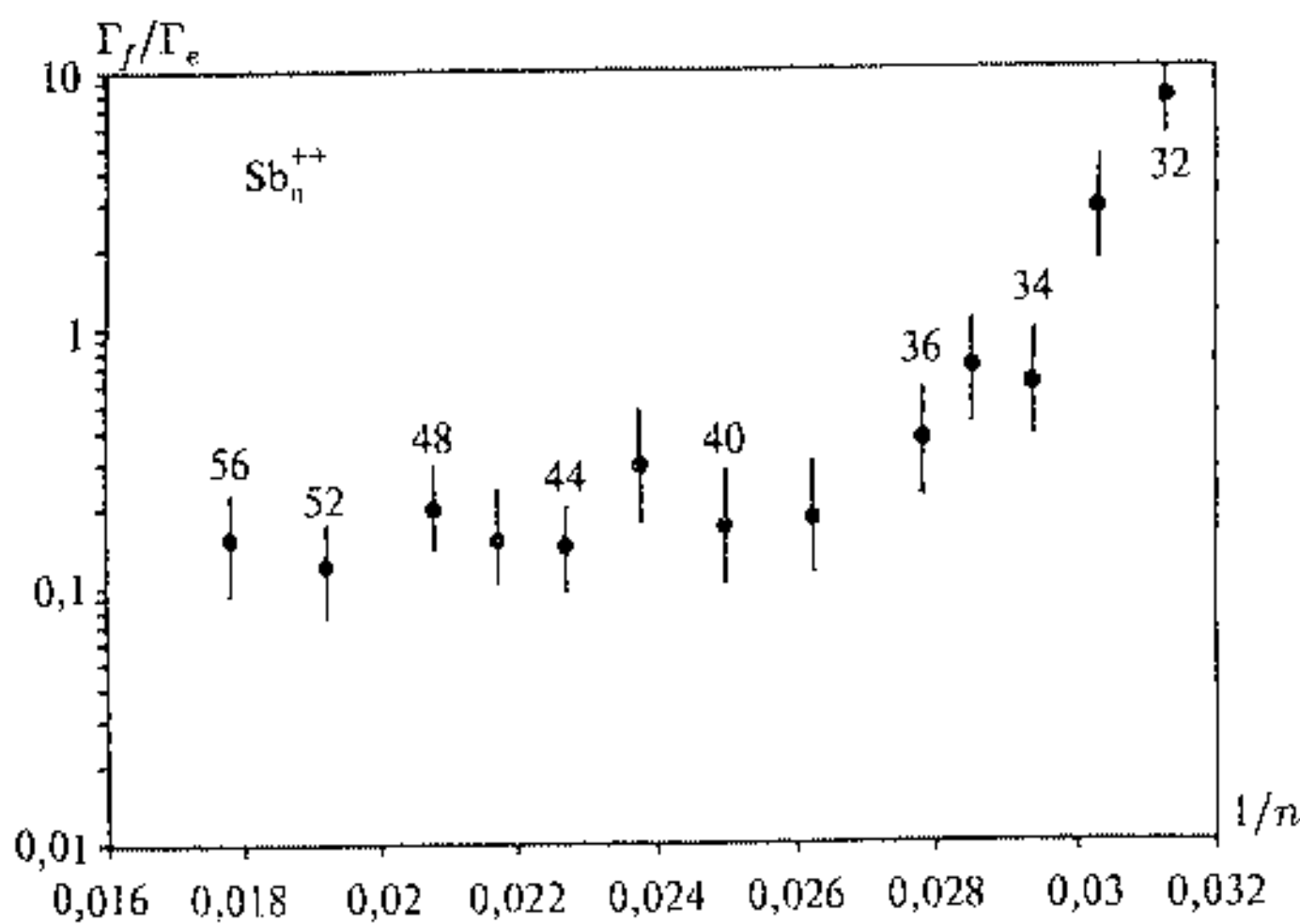


Рис. 7.33. Отношение скорости деления к скорости испарения Γ_f/Γ_e для дважды заряженных кластеров сурьмы в зависимости от $1/n$

На рис. 7.33 приведены результаты изменения соотношения скоростей деления и испарения Γ_f/Γ_e в зависимости от $1/n$ для кластеров Sb_n^{++} с $n = 32 \div 56$.

Модель жидкой капли предсказывает для двухзарядных кластерных ионов зависимость отношения кулоновского отталкивания к поверхностной энергии, которая должна быть пропорциональна e^2/n . Эта модель работала, например, для щелочных металлов. Для малых кластеров до $n < 40$ действительно наблюдается линейная зависимость, характерная для одновременно идущих процессов испарения и деления. Однако скорость деления не идет в нуль, а остается постоянной величиной. Этот результат свидетельствует об умеренном росте кулоновского барьера, который даже для больших кластеров остается сравнимым с энергией связи атомов в кластере, что отличает кластеры сурьмы от кластеров щелочных металлов.

Литература к главе 7

1. Brechignac C. Alkali Clusters // Clusters of Atoms and Molecules / Ed. H. Haberland. Berlin: Springer Verlag, 1994. P. 255.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы. С. 22.
3. Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. P. 1558.
4. Knight W. D., Clemenger K., Heer W. A. de, Saunders W. A., Chou M. Y., Cohen M. L. // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52., P. 2141.
5. Handschuh H., Chif Yen Cha, Bechthold P. S., Gantefor G., Eberhardt W. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406.
6. Echt O. // Physics and Chemistry of Small Clusters // Ed. Jena P., Rao B. K., Khanna S. N. N. Y.: Plenum, 1987. P. 623.
7. Mi G. // Ann. Physik. 1908. Vol. 25. P. 377.
8. Wood D. M., Ashcroft N. N. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25. P. 6255.
9. Brechignac C, Cahuzac Ph., Carlier F., Fruto M. de, Leygnier J. // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 189. P. 28.
10. Selby K., Wollmer M., Masui J., Kresin V., Heer W. de, Knight W. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. P. 5417.
11. Parks J., Mc Donald S. // Rev. Mod. Phys. 1989. Vol. 62. P. 713.
12. Schriver K. E., Persson J. L., Honea E. C., Whetten R. L. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64., P. 2539.
13. Taylor K. J., Pettiette C. L., Craycraft M. J., Chesnovsky O., Smalley R. E. // 1988. Vol. 152., P. 347.
14. Heer W. A. de, Milani P., Chatelain A. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 63., P. 2834.
15. Jarrold M. F. // Clusters of s^2p^1 metals and semiconductors // Clusters of atoms and molecules / Ed. Haberland H. Berlin: Springer, 1994. P. 288.
16. Rademann K., Kaiser B., Even U., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. P. 2319.
17. Pastor G. M., Dorantes-Davila J., Bennemann K. H. // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 148. P. 459.
18. Yang S., Knickelbein M. B. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 5760.

19. Chesnovskii O., Taylor K. J., Conceicao J., Smalley R. E. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 64. P. 1785.
20. Kietzmann H., Morenzin J., Bechtold P. S., Gantefer G., Eberhardt W. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 2275.
21. Billas I. M., Becker J. A., Chatelain A., Heer W. A. de // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 71. P. 4067.
22. Cox A. J., Lounderback, Apsel S. E., Bloomfield // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1994. Vol. 49. P. 12295.
23. Heer W. A. de, Milani P., Chatelain A. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 63. P. 2834.
24. Douglass D. C., Cox A. J., Bucher J. P., Bloomfield L. A. // *Phys. Rev.* 1993. Vol. B. 47. P. 12874.
25. Brechignac C., Cahuzac Ph., Carlier F., Frias M. de, Leygnier J., Roux J. Ph. // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102. P. 763.

Глава 8

Углеродные кластеры

Мы расплющили банку, мы превратили ее в куб, мы придавали ей возможные очертания, встречающиеся в геометрии, но не смогли пробить в ней дыру. Наконец, за банку взялся Джорж, под его ударами она приняла такую дикую, нелепую, чудовищно уродливую форму, что Джорж испугался...

Джером К. Джером.
Трое в одной лодке, не считая собаки

Кластеры углерода относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи. Кроме широкого применения в процессах горения, углерод один из наиболее распространенных во Вселенной элементов после водорода, гелия и кислорода. Кроме того, это первый стабильный элемент, который возникает в процессе термоядерного синтеза, вовлекающего водород и гелий после «большого взрыва», положившего начало Вселенной. Известно, что звезды красные гиганты испускают в межзвездное пространство огромное количество углерода и, вероятно, звездная пыль состоит из углеродных кластеров. Однако кроме технологических аспектов и звездных аспектов углеродные кластеры представляют собой широкое поле деятельности в области физики и химии. Кластеры углерода в лабораторных условиях получают лазерным или дуговым испарением и разделяются по массам с помощью масс-спектрометра. Получающийся при этом масс-спектр носит бимодальный характер с числом атомов $n < 24$ — малые углеродные кластеры и $n > 24$ — фуллерены. Эта глава также включает два раздела: малые углеродные кластеры и фуллерены.

8.1. Малые углеродные кластеры

Первые углеродные кластеры были получены в начале 40-х гг. прошлого столетия с помощью разряда между угольными электродами [1].

На рис. 8.1 а представлены относительные интенсивности положительно заряженных ионов в эксперименте [2].

Спектр проявляет отчетливую периодичность в 4 атома углерода с четно-нечетным колебанием интенсивности синтезированных атомов. Такая же периодичность наблюдается и для кластеров, полученных путем лазерного испарения (рис. 8.1 б). Более совершенная техника с применением лазерного испарения и инертного газа в качестве охлаждающего носителя дает уже более четкое распределение по массам, где отчетливо определяются магические числа для малых кластеров углерода C_n : $n = 7, 11, 15, 19$ и 23 (рис. 8.1 в). Подобные масс-спектры получают после ионизации в ультрафиолетовом излучении нейтральных кластеров, полученных лазерным испарением. Изучение процесса фотофрагментации показало, что основным фрагментом являются нейтральные кластеры C_3 , а для более крупных кластеров возможна фрагментация и на C_5 кластеры. Это характеризует особую стабильность C_3 фрагментов.

Квантовохимические расчеты для нейтральных кластеров углерода предсказывают, что форма кластеров должна быть в виде цепочки вплоть до 9 атомов в кластере, а затем превращаться в кольцевую форму. Это можно себе представить на основании того, что кластер, образованный за счет ковалентных связей, стремится к сокращению свободных связей. В этой связи форма кластера будет определяться оптимизацией между увеличением числа связей атомов углерода в кластере, хотя каждая последующая связь слабее,

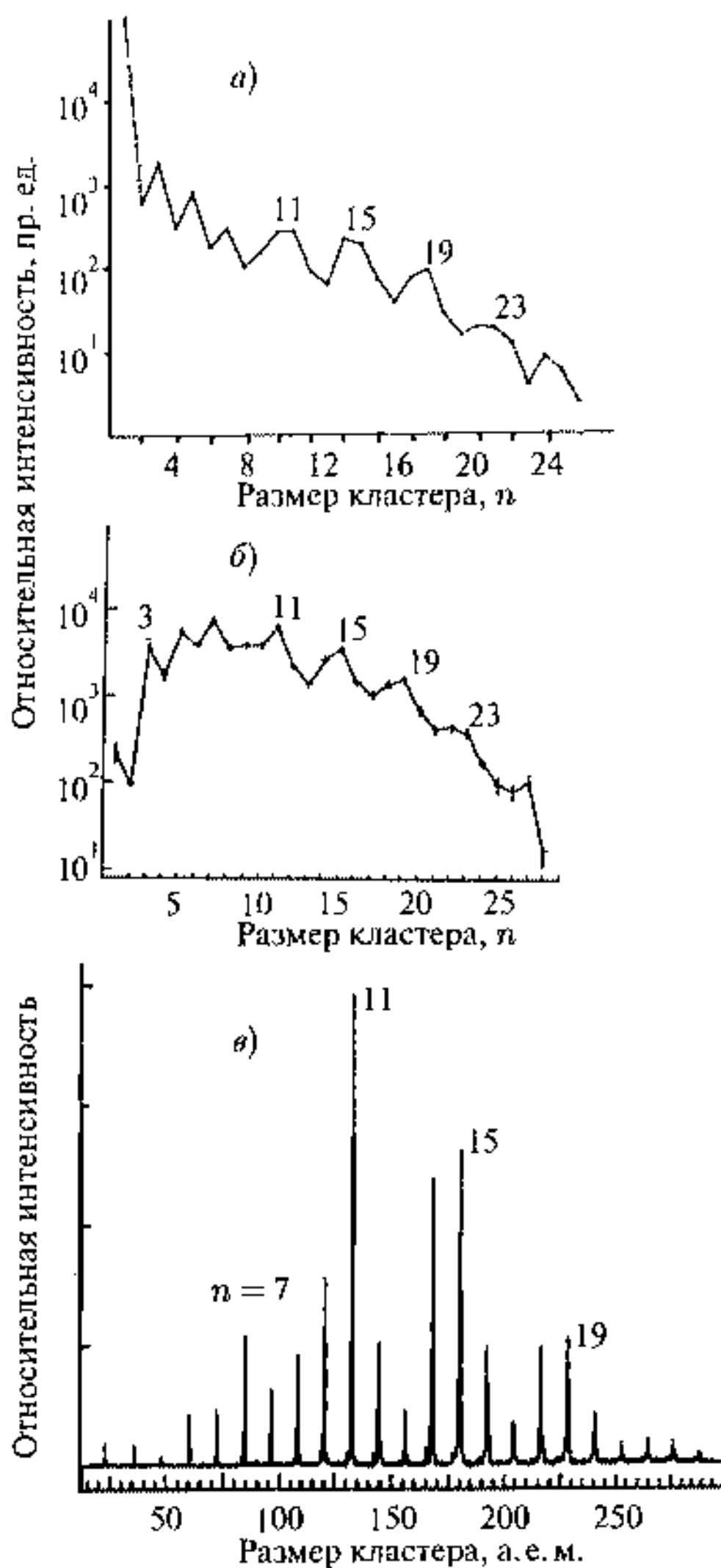


Рис. 8.1. Интенсивности положительно заряженных кластеров углерода, полученных: а) в дуговом разряде [2]; б) после лазерного испарения углеродной пластины, без применения газа носителя [3]; в) после лазерного испарения графита с применением газа носителя [4]

чем предыдущая, и возникновением свободных связей. Для кластера C_3 принимается линейная форма [5]. Образование из атомов углерода кольца приводит к исчезновению свободных углеродных связей, но зато создает дополнительные напряжения в кластере.

В результате кольцевая форма характерна для более крупных кластеров. Такой переход от цепочки к кольцу должен происходить для $n = 10$, хотя кластеры с четным числом атомов имеют тенденцию образовывать кольца при низких температурах. Простое рассмотрение на основе атомных связей и молекулярных орбиталей позволяет дать оценочные выражения для числа атомов углерода, образующих стабильные кластеры в цепочечной и кольцевой структуре [6].

Стабильность, а следовательно, и большая интенсивность в масс-спектрах для цепочечных кластеров с нечетным числом атомов связана с числом $(n - 1)$ σ -связей и $(2n - 2)$ электронами и $2(n - 1)$ электронами на π -связях; π -орбитали дважды вырождены и могут быть заняты 4 электронами и, следовательно, кластеры с полностью заполненными высшими молекулярными орбиталями будут наиболее стабильны. Этому соответствуют кластеры с нечетным числом атомов углерода.

Для кольцеобразных структур имеется $2n$ σ -электронов $2n$ π -электронов, что дает полностью заполненные высшие молекулярные орбитали для $n = 4k + 2$, где k — целое число.

Предсказанные расчетные стабильности отдельных форм углеродных кластеров и их переходы из цепочечной к кольцевой структуре наблюдались в опытах с использованием фотоэлектронных спектров для отрицательно заряженных кластеров. Это позволяет определять

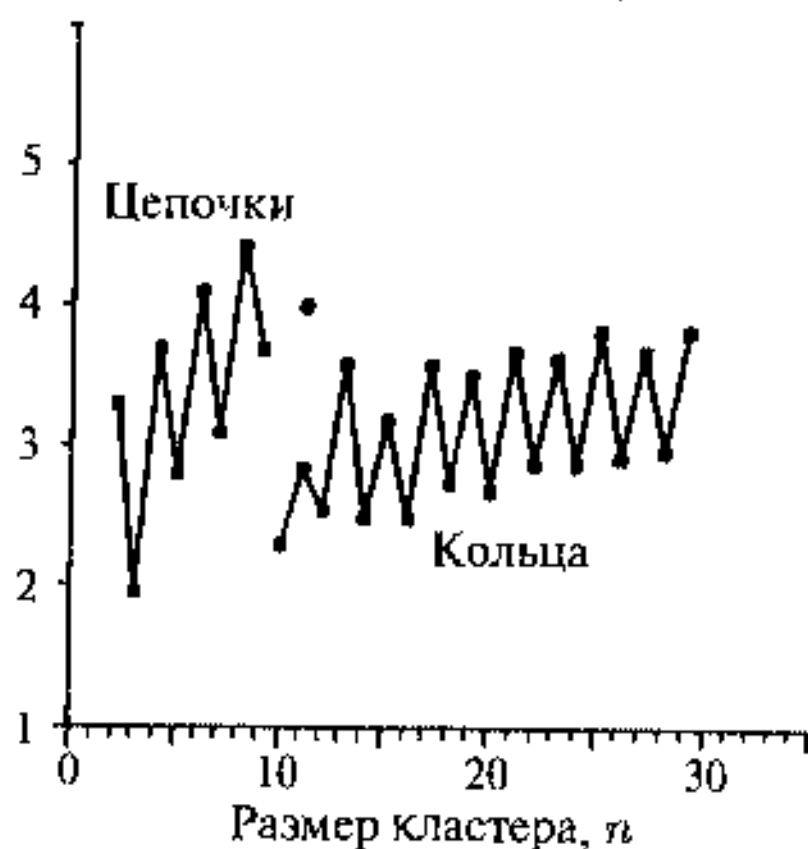


Рис. 8.2. Энергии сродства к электрону для нейтральных кластеров углерода, полученных после фотоионизации отрицательно заряженных кластерных ионов [7]

средство к электрону для соответствующих нейтральных кластеров. На рис. 8.2 представлены энергии сродства к электрону, полученные для C_n с $n = 2 \div 29$ [7].

Здесь цепочечные кластеры с $n = 3, 5, 7, 9$ обладают замкнутой электронной оболочкой, что соответствует минимальному средству к электрону, а кластеры с четным числом атомов и незаполненной электронной оболочкой имеют большие энергии сродства к электрону. Для кластеров с кольцевой формой и с четным числом атомов $n = 4k + 2$ наблюдаются низкие значения энергии сродства к электрону при сохранении чередования максимумов и минимумов.

Энергии ионизации кластеров также определяются построением электронной оболочки и находятся в соответствии с появлением магических чисел для положительно заряженных кластеров с кольцевой структурой (рис. 8.1). Прежде всего, энергия ионизации нейтральных кластеров с $n = 4k + 3$ ($n = 11, 15, 19, 23$) будет меньше, чем энергия ионизации, соответствующая нейтральным магическим числам с $n = 10, 14$ и т. д. с заполненной электронной оболочкой, поскольку лишняя пара π -электронов, соответствующая нечетным числам атомов, занимает разрыхляющую орбиталь. Далее фотофрагментация кластеров с четным числом атомов углерода за счет испускания кластеров C_3 приводит к возникновению кластеров с нечетным числом атомов $n = 4k + 3$. Оба эффекта приводят к возникновению магических чисел для положительно заряженных кластеров углерода с кольцевой структурой (рис. 8.1).

Кластеры C_3 находят в спектрах комет, кластеры C_3 и C_5 в околозвездном пространстве углеродных звезд, причем данные колебательной спектроскопии подтверждают цепочечную форму таких кластеров.

Форма более крупных углеродных кластеров рассчитывается на основе той или иной квантово-механической модели, например модели Хартри—Фока или модели плотности состояний [8].

Для кластера C_{20} расчеты позволяют существовать трем изомерам: кольцевому, чашеобразному и фуллереноподобному (см. рис. 8.3).

В принципе додекаэдр, включающий 12 пентагонов и 20 атомов углерода, представляет собой самый малый возможный фуллерен. Однако в опытах с лазерной абляцией получают только кластеры кольцевой формы. Кроме того, кластер, образующий чашеобразную форму, который минимизирует число свободных связей в графитоподобной структуре, также энергетически возможен.

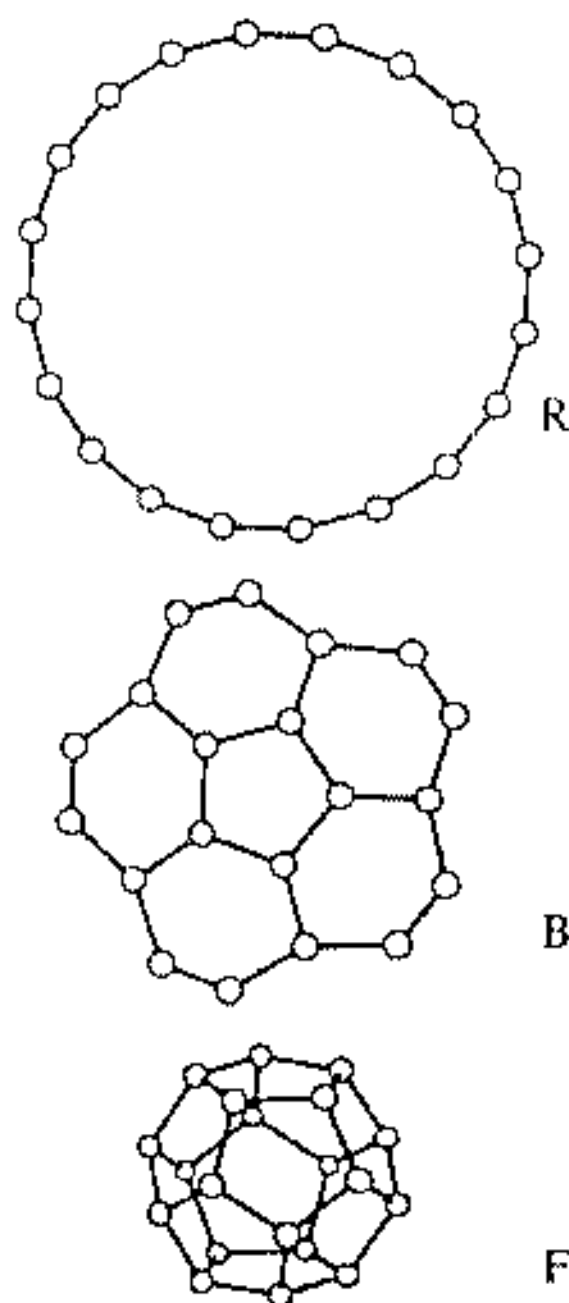


Рис. 8.3. Изображение кольцевого (R), чашеобразного (B) и фуллереноподобного (F) изомеров C_{20}

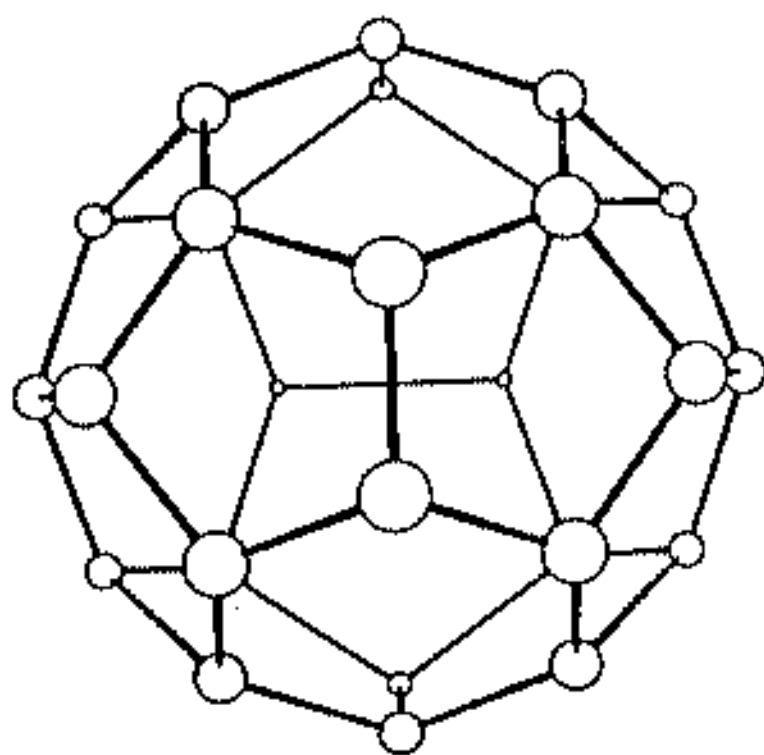


Рис. 8.4. Проекция тетраэдрической структуры C_{28}

Еще одна стабильная структура для кластера C_{28} представлена на рис. 8.4.

Это тетраэдрическая структура, включающая 28 идентичных атомов. Расчеты показывают, что C_{28} выглядит как суператом с валентностью равной 4 и высокой реакционной способностью как для вхождения атома металла внутрь кластера, так и присоединения по периферии. Экспериментально обнаружено, что во внутреннюю полость этого кластера может быть помещен атом урана, что обозначается в виде $U@C_{28}$ [8]. Кроме того, такие металлы, как скандий, титан, цирконий, гафний также могут быть заключены в полость C_{28} . Предсказываются также и экзоэдральные полимеры типа $C_{28}H_4$ [9].

8.2. Фуллерены

Первые большие углеродные кластеры-фуллерены были обнаружены в 1985 г. Крото, Смолли и Керлом. Инициатором поиска был Крото, который вначале занимался изучением лазерного испарения и масс-

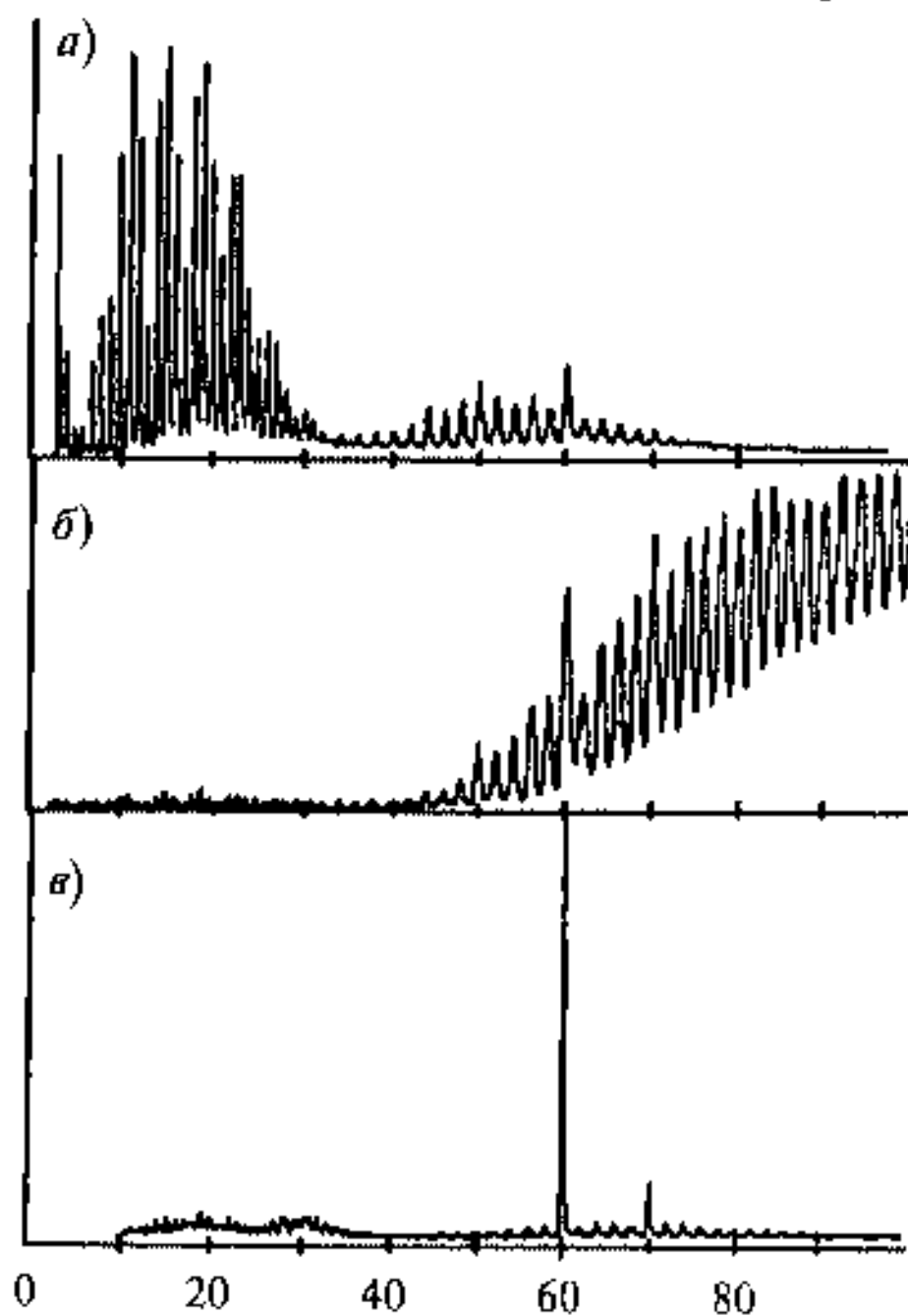


Рис. 8.5. Масс-спектры углеродных кластеров в сверхзвуковом луче после лазерного испарения в присутствии газа носителя при условиях увеличения степени кластерообразования (а-в) [10]

спектроскопией малых углеродных кластеров, однако затем обратил внимание на одиночный пик в спектре при определенных условиях получения углеродных кластеров. На рис. 8.5 показаны масс-спектры кластеров углерода.

Отчетливо заметно, как при определенных условиях синтеза в масс-спектре наблюдается интенсивная линия, соответствующая стабильным кластерам C_{60} , название которых пошло от имени архитектора Бакминстера Фуллера [11].

Структура фуллерена C_{60} показана на рис. 8.6.

В структуре C_{60} осуществляется внедрение пентагонов в гексагональные графитовые плоскости, допускающие sp^2 -гибридизацию. В результате образуется структура с полостью без свободных связей, стабилизированная π -связями. Уникальность структуры C_{60} можно себе представить на основании

того, что $5/6$ кольцевая структура, где все атомы эквивалентны и напряжения отсутствуют, образует минимальную структуру, для которой все пентагоны могут быть изолированы. Следующий возможный подобный фуллерен — C_{70} — также неоднократно наблюдался.

8.2.1. Формирование фуллеренов

Первый вопрос, который может возникнуть у читателя, как это при высоких температурах лазерного испарения и возникающей при этом хаотической плазмы возникают столь упорядоченные стабильные структуры. Это могут быть кусочки графита, удаляемые с помощью лазера, которые затем формируют полые структуры. Однако варьирование исходного материала, в том числе полиимидов, не приводит к изменению спектра фуллеренов. Другое направление трактовки образования фуллерена соответствует механизму образования сажи. Изучение рис. 8.1 [10] приводит к выводу о том, что количество C_{60} не увеличивается в потоке сверхзвукового пучка кластеров, а просто количество других кластеров уменьшается. Получается, что C_{60} выживает в течение процессов, происходящих в кластер-

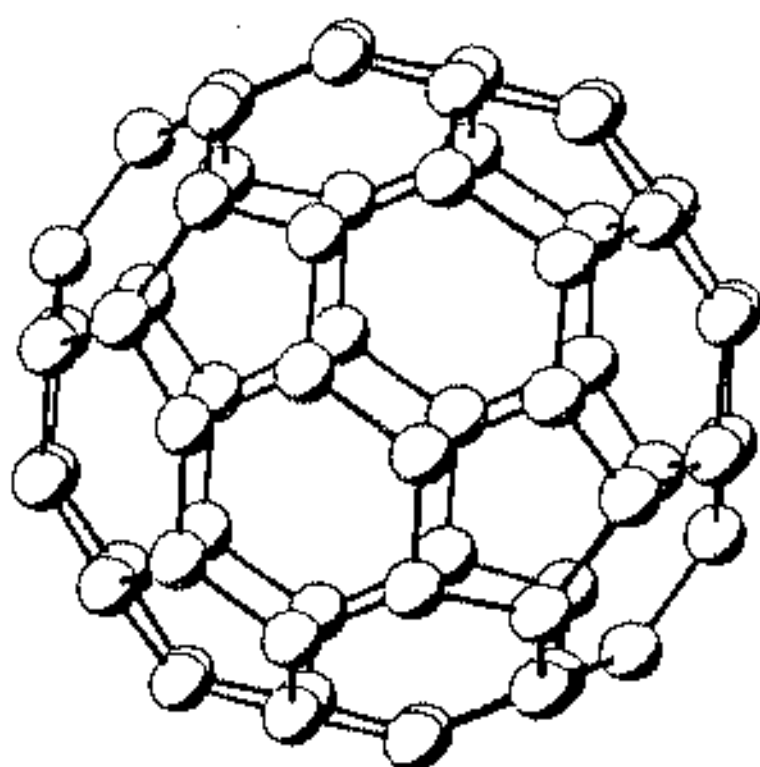


Рис. 8.6. Структура усеченного икосаэдра кластера C_{60}

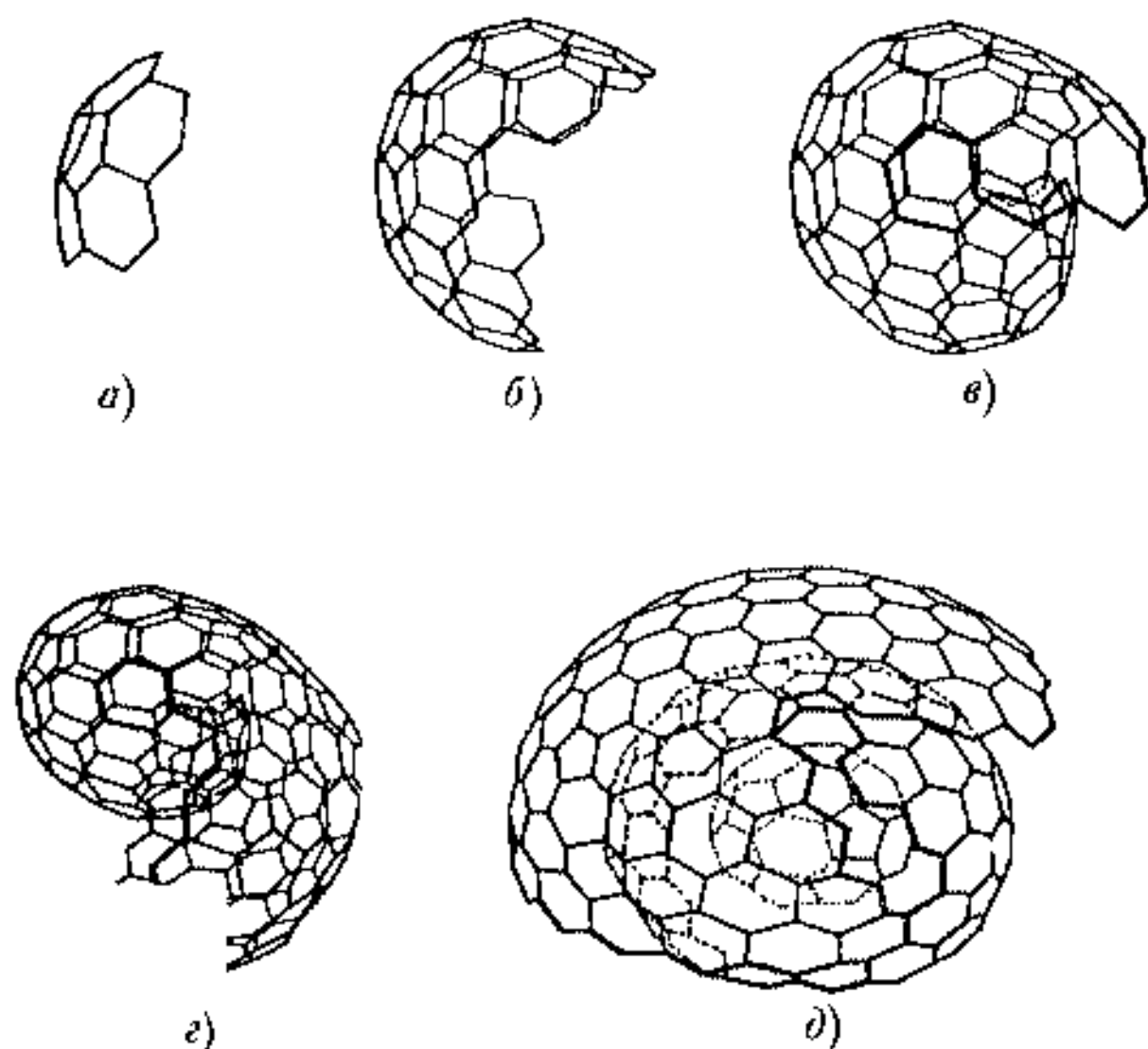


Рис. 8.7. Схема нуклеации возможного механизма образования сажи [10]

ном источнике. Были разработаны кинетические модели роста кластеров из углеродных атомов и кластерных радикалов, присутствующих в плазме, например, см. [12].

Наиболее выгодной энергетической формой для малых кластерных радикалов служит линейная цепочка (см. п. 8.1). Эти цепочки взаимодействуют друг с другом, растут в плазме и достигают длины $20 \div 30$ атомов, после чего они спонтанно формируют полициклические ароматические кольца или графитовые листы. Эти структуры дают преимущества в увеличении среднего координационного числа, однако оставляют большое число свободных связей на углах промежуточных структур. Рост таких структур энергетически выгоден именно из-за уменьшения числа свободных связей. Если плотность углеродных атомов высока, кластеры будут создавать реакционно активные окончания, соответствующие по кривизне наиболее энергетически выгодному расположению (рис. 8.7).

Как только образовался зародыш, начинается спонтанное прохождение различных промежуточных состояний, в том числе при совпадении закрученных листов и образовании фуллерена (рис. 8.7 в), до макроскопических частиц сажи. В таком плазменно-статистическом процессе возможно создание и более массивных фуллеренов, например C_{180} , C_{240} или C_{540} , которые теоретически могут быть стабильны. На рис. 8.8 показаны структуры таких гигантских фуллеренов.

Для таких кластеров обсуждается вопрос о том, какова форма кластера — сферическая или полиэдрическая (фасеточная). Расчет дает фасеточную форму для двух углов наблюдения, в то же время вид вдоль оси C_5 близок к сферической форме.

Эффективное изучение структуры и свойств C_{60} и более тяжелых фуллеренов оказалось возможным после открытия, а затем совершенствования способа получения фуллеренов в достаточных количествах, разработанного в 1990 г. Кретчмером с сотрудниками [13]. В дуговом разряде с применением графитовых электродов в атмосфере гелия формируется сажа, которая затем растворяется в бензоле или толуоле. После кристаллизации раствора образовывалось граммовое количество C_{60}/C_{70} в соотношении 3 : 1 и 2% более тяжелых фуллеренов [14].

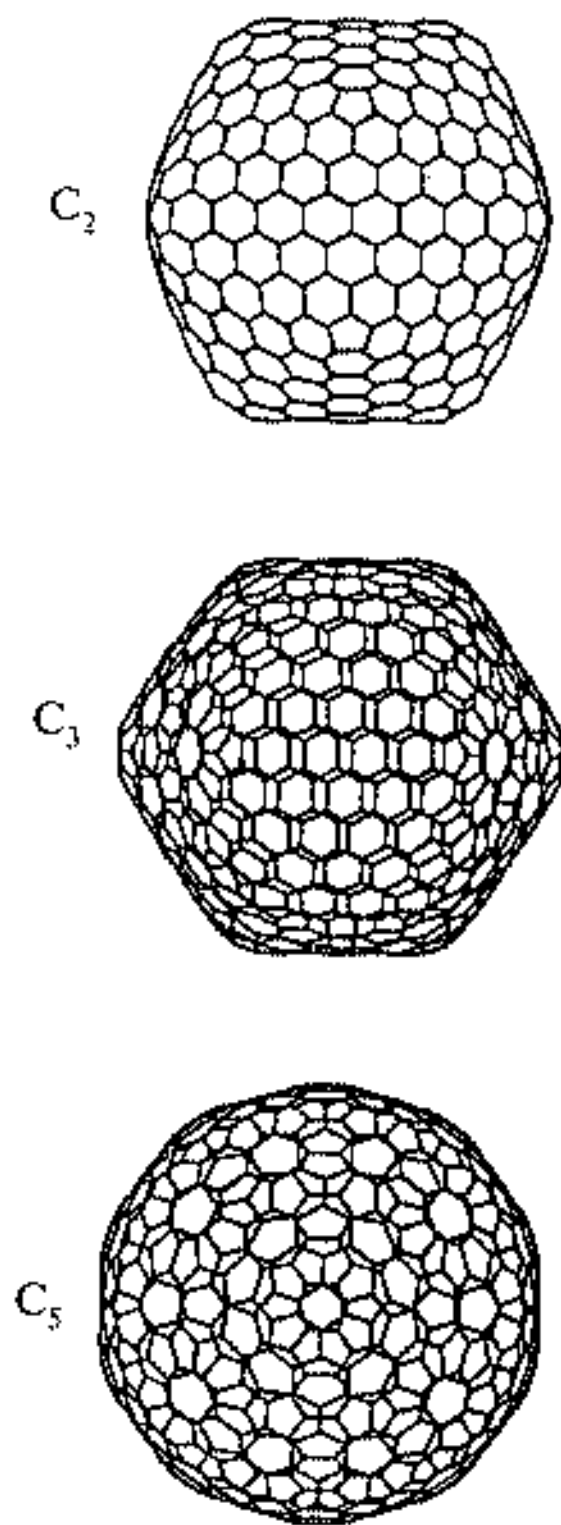


Рис. 8.8. Расчетные виды икозаэдрического кластера C_{540} вдоль C_2 , C_3 и C_5 осей симметрии

8.2.2. Фрагментация фуллеренов

В п. 8.1. отмечалось, что фрагментация малых углеродных кластеров осуществляется по пути выделения кластера C_3 . Для фуллеренов фрагментация идет по механизму выделения фрагментов C_2 , что является следствием стабильности кластеров с четным числом атомов углерода. На рис. 8.9 представлены данные по константам скорости фрагментации на C_2 для двух исходных продуктов — графита и полиимида.

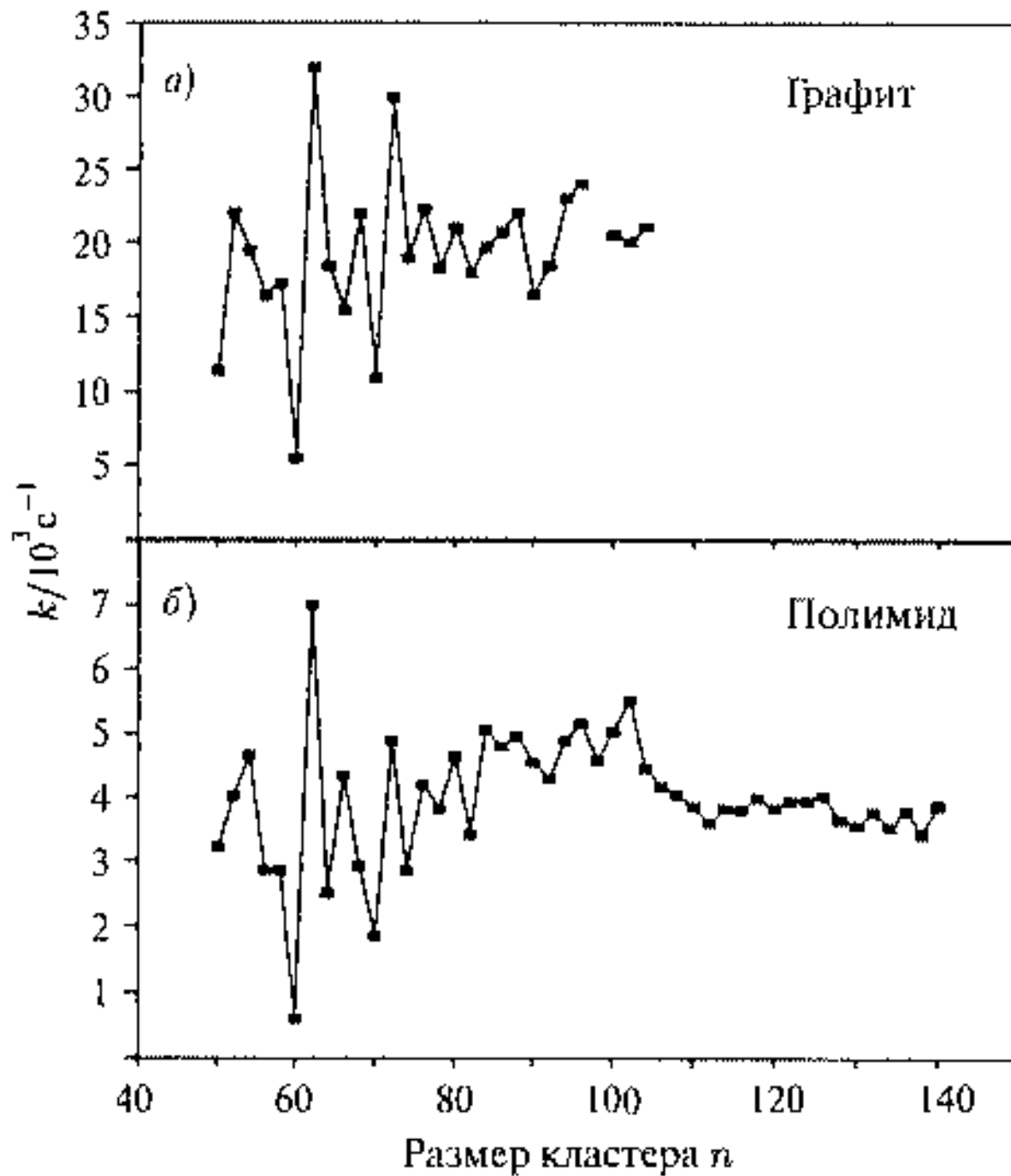


Рис. 8.9. Константы скоростей реакции C_2 фрагментации для графита [15] и полиимида [16]

Несмотря на подобие в характере изменения скоростей фрагментации их абсолютные величины для полиимида в 5 раз меньше. Это связано с тем, что фуллерены, полученные путем лазерной абляции из полиимидного источника, холоднее, чем полученные из графитового источника. Это может быть связано с тем, что лазерная абляция полиимида приводит к возникновению большого числа малых нейтральных молекул при сверхзвуковом расширении от поверхности полиимида, которые выполняют роль газа носителя и охлаждают кластеры углерода.

Оценки энергии связи C_2 с C_{58}^+ , C_{60}^+ и C_{62}^+ , исходя из кинетической энергии продуктов, дают 4,6 эВ для C_{58}^+ , C_{60}^+ и только 3 эВ для C_{62}^+ . Модель фрагментации C_2 из фуллерена показана на рис. 8.10.

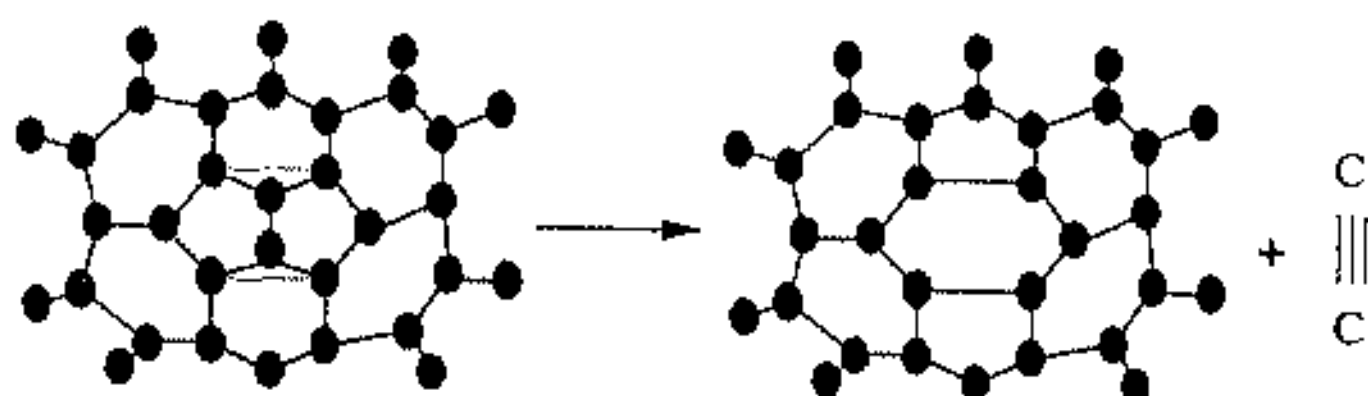


Рис. 8.10. Предполагаемый механизм отделения C_2 , сохраняющий число пентагонов в фуллерене [17]

Оболочка C_n^+ , включающая пятичленные кольца, теряет C_2 и переорганизуется в C_{n-2} оболочку. Слившиеся пятиугольники становятся шестиугольниками, а два шестиугольника выше и ниже этих пятиугольников превращаются в пятиугольники. Так что число пятиугольных колец сохраняется, что требуется для замкнутой оболочки при потере

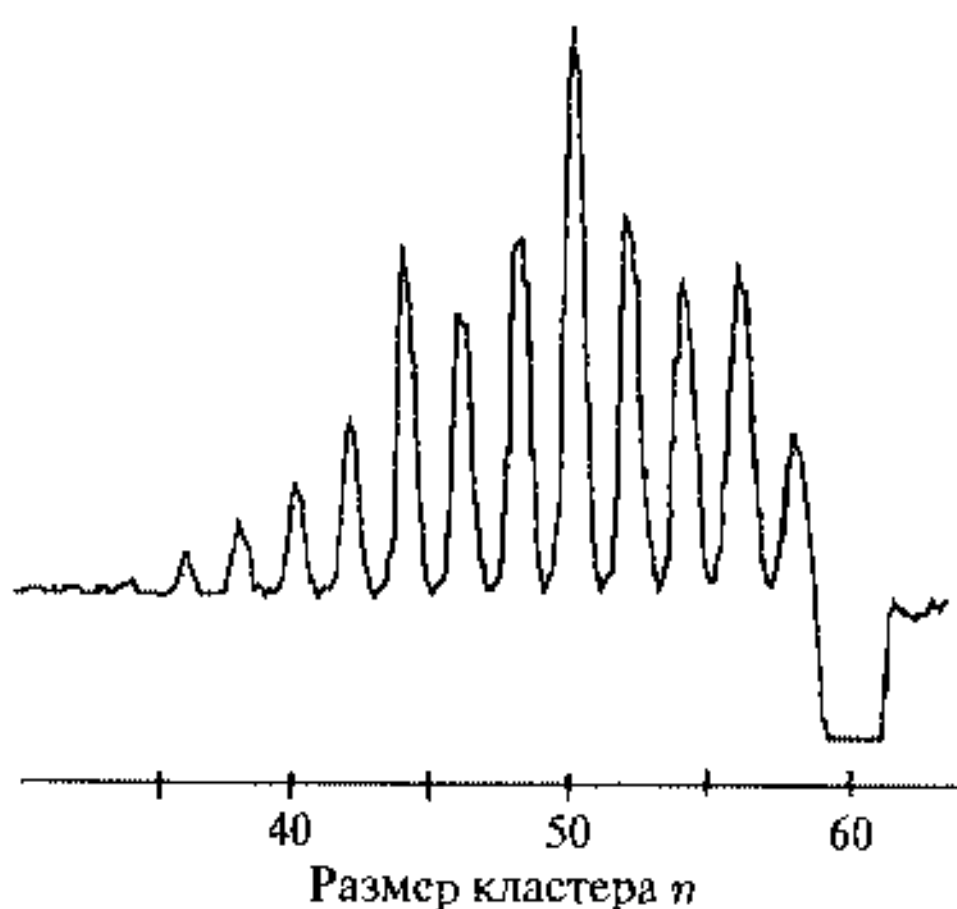


Рис. 8.11. C_{60}^+ и его фрагменты под действием лазера ArF (193 нм) 15 мДж/см² [17]

шестиугольного кольца. Такой механизм предполагает быструю поверхностную реорганизацию, позволяющую соединить два пятиугольника. Картина фрагментации фуллерена C_{60}^+ после воздействия мощного лазера 15 мДж/см² представлена на рис. 8.11.

Фрагментация происходит начиная с C_{58}^+ и заканчивается C_{32}^+ . Далее происходит распад не на C_2 , а на другие фрагменты вплоть до C_{20} . Начало фрагментации составляет наносекунды, затем она может длиться микросекунды.

8.2.3. Энергии ионизации и энергия сродства к электрону

Энергии ионизации и энергия сродства к электрону для фуллеренов, начиная с C_{60} , не подвержена в основном таким колебаниям, как у кластеров металлов, рассмотренных в предыдущей главе. Это, вероятно, связано с достаточно крупными размерами ($n = 60$) по сравнению с металлическими кластерами. Если рассмотреть модель металлической капли, согласно которой энергия ионизации E_I уменьшается с увеличением размера кластера (сферы), а энергия сродства к электрону E_A увеличивается, то

$$E_I = W_\infty - \frac{3}{8} \cdot R_n^{-1}, \quad (8.1)$$

$$E_A = W_\infty + \frac{3}{8} \cdot R_n^{-1}, \quad (8.2)$$

где W_∞ — работа выхода электрона с бесконечной плоской поверхности графита, R — радиус фуллерена, множитель $3/8$ заменяется в ряде работ на $1/2$.

На рис. 8.12 приведены энергии ионизации и сродства к электрону, а также их полусумма в зависимости от числа атомов n углерода в кластере C_n .

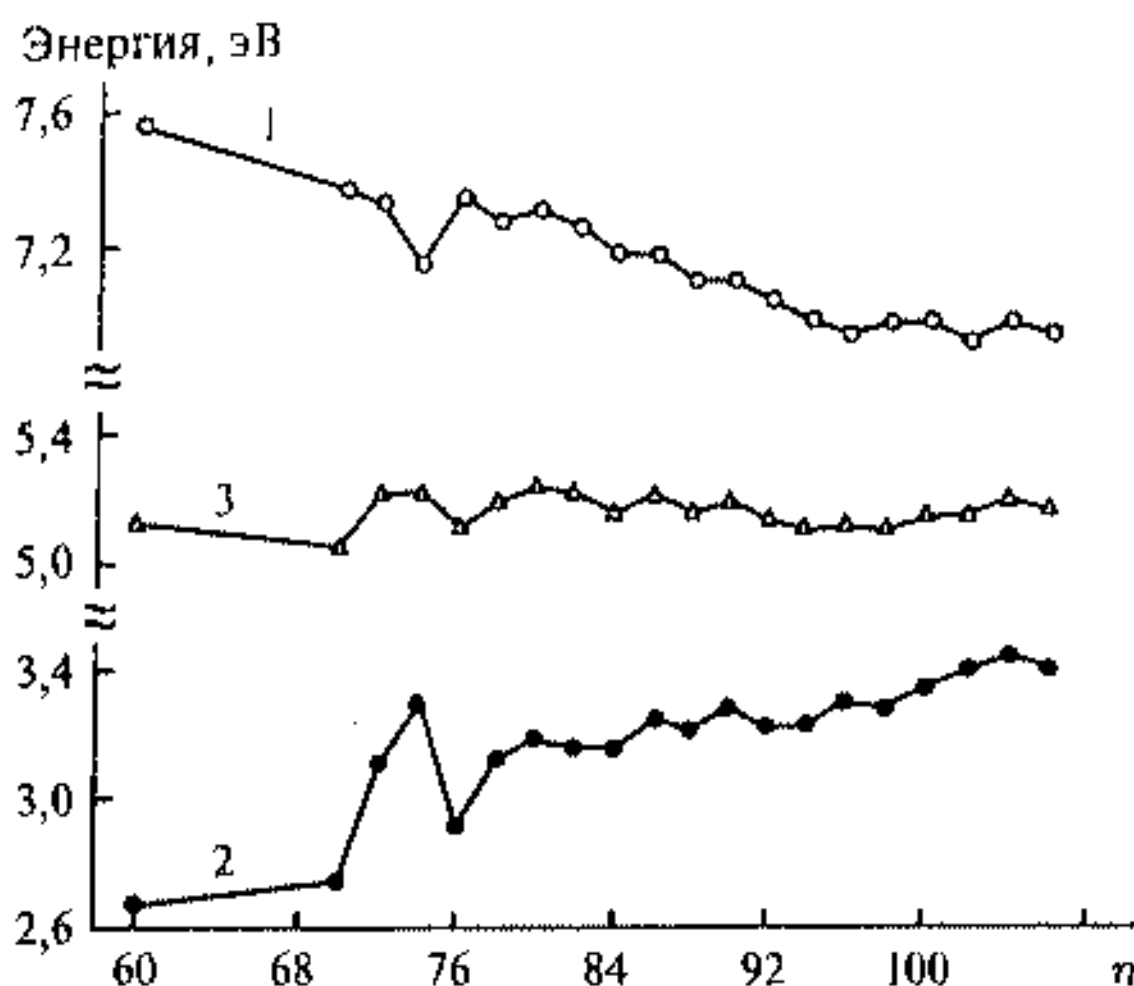


Рис. 8.12. Энергии ионизации (1) и сродства к электрону (2), а также их полусумма (3) в зависимости от числа атомов n углерода в кластере C_n [18]

Экспериментальные данные в общем следуют расчетной сферической модели металла: величины E_I в целом убывают с увеличением размера фуллерена, а значения E_A возрастают и стремятся к расчетному значению $W_\infty = 5,37$ эВ. Среднее значение для электроотрицательности $(E_I + E_A)/2 = 5,2 \pm 0,2$ эВ, полученное из экспериментальных данных, находится в соответствии с расчетом. К общей тенденции зависимостей E_I и E_A следует добавить уменьшение их наклона при переходе к более тяжелым фуллеренам. Отклонения от модели сферической капли следует также ожидать в связи с отклонением формы особенно тяжелых фуллеренов от сферической.

На рис. 8.12 проявляются, однако, особенности поведения величин E_I и E_A для C_{72} и C_{74} , которые пока не выделены в индивидуальном виде [19].

Для C_{72} и C_{74} наблюдается скачкообразное увеличение значений E_A . Расчет молекулярных орбиталей для фуллерена C_{74} [20] позволяет заключить, что разность энергий высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей незаполненной молекулярной орбитали, которая определяет

стабильность фуллерена, весьма мала и составляет всего 0,05 эВ, в то время как для фуллерена C_{60} эта величина равна 1,6 эВ. Действительно, при выделении этого соединения из сажи происходят его необратимые трансформации, что и затрудняет его выделение. Что касается C_{72} , то здесь лучшее согласие расчетных и экспериментальных данных по величинам E_d достигается в предположении, что в отличие от обычных фуллеренов, включающих изолированные пятиугольные кольца, здесь необходимо предположить наличие сопряженных пятиугольных колец (см., например, рис. 8.10).

Симметричное замкнутое строение фуллеренов может создать впечатление их низкой реакционной способности. Однако это не так. Фуллерены вступают в реакции, например, с металлами, с фтором и образуют множество производных соединений, которые можно классифицировать по типу реакции. Это эндоэдральные фуллерены, для которых атом или несколько атомов металла входят во внутреннюю полость фуллерена, экзоэдральные фуллерены, в которых функциональные группы присоединены с внешней стороны фуллеренового каркаса, и фуллерены замещения, когда один или несколько атомов углерода фуллерена замещены на какой-либо металл.

8.2.4. Эндоэдральные фуллерены

Первый эндоэдральный фуллерен — $La@C_{60}$ — был получен также в 1985 г. путем лазерного испарения графита, пропитанного $LaCl_3$. Позже было доказано с помощью лазерной фрагментации, что атомы K входят во внутреннюю полость фуллерена с образованием $K@C_{60}$. Продукты лазерной фрагментации $C_{60}K^+$, разделенные с помощью циклотронного масс-спектрометра, представлены на рис. 8.13.

Первичные процессы сопровождаются потерей C_2 , как и для пустого C_{60} , однако потери металла не происходит. Предполагается, что полость фуллерена может включать атом металла, если для него достаточно места. Исходя из рис. 8.13, наименьшим кластером, который еще может включать атом калия, оказался C_{44} . Для атома цезия минимальным фуллереном, включающим атом металла, является C_{48} .

Естественно, что вхождение атома металла в полость фуллерена должно менять его электронные свойства, в частности энергию сродства к электрону. Важный вопрос состоит также в установлении расположения атома металла или нескольких атомов внутри полости фуллерена. Квантово-механические расчеты эндоэдральных металлофуллеренов с элементами Sc, Y и лантанидами (см. [19] и соответствующие ссылки), показали, что атом металла смещен от центра внутренней полости фуллерена и, кроме того, происходит перенос электрона с атома металла на углеродный каркас, в результате чего атом металла становится двух- или трехзарядным. При этом энергия ионизации эндоэдрального фуллерена становится заметно меньше, а сродство к электрону, несмотря на отрицательный заряд на углеродном каркасе, больше, чем у полого аналога фуллерена. Действительно, эксперименты на эндоэдральных фуллеренах свидетельствуют о том, что они легче отдают и принимают электрон, чем простые

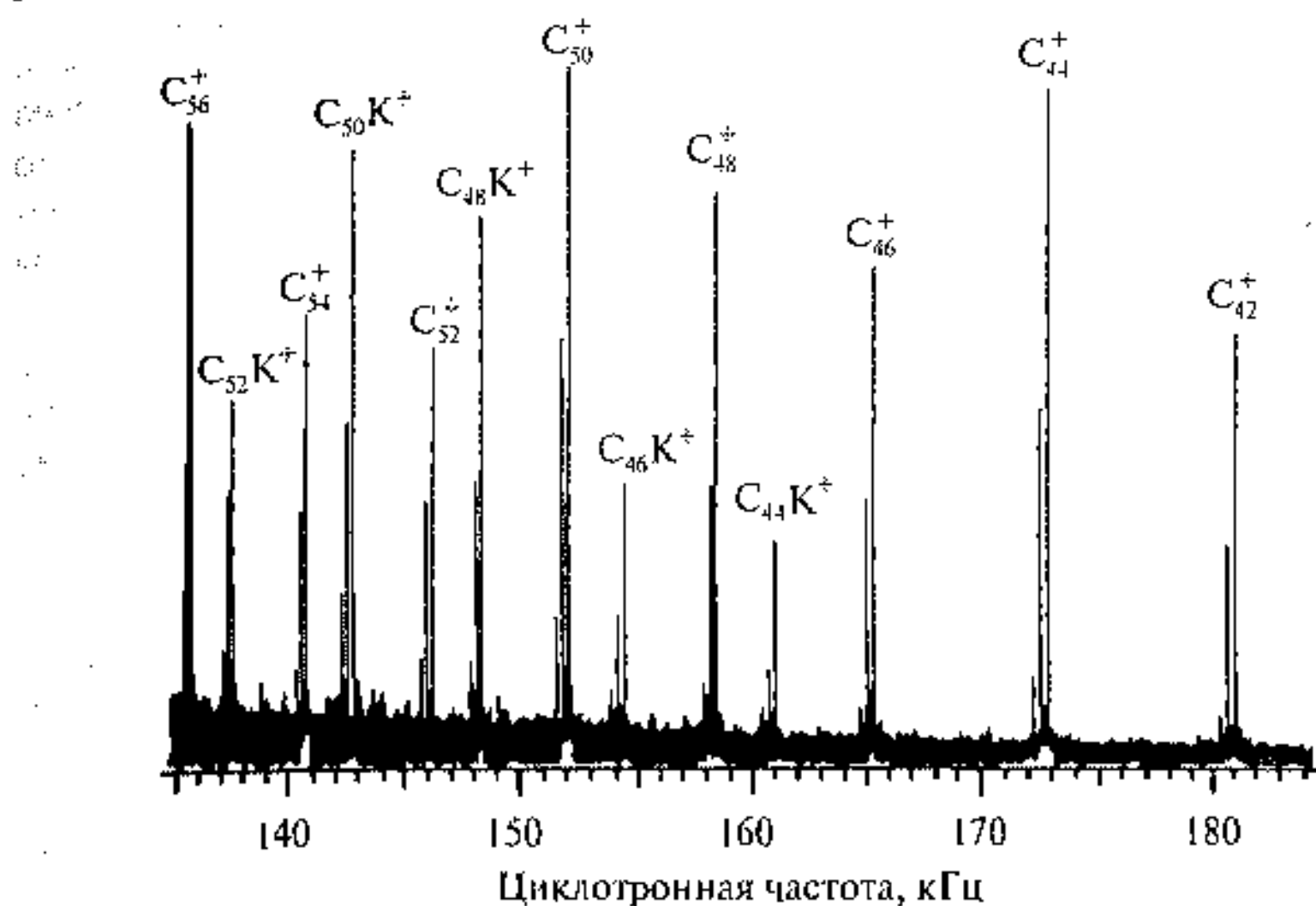


Рис. 8.13. Масс-спектры фотофрагментации $C_{60}K^+$. Линии C_{2n}^+ , не содержащие металла, соответствуют калибровочному спектру [21]

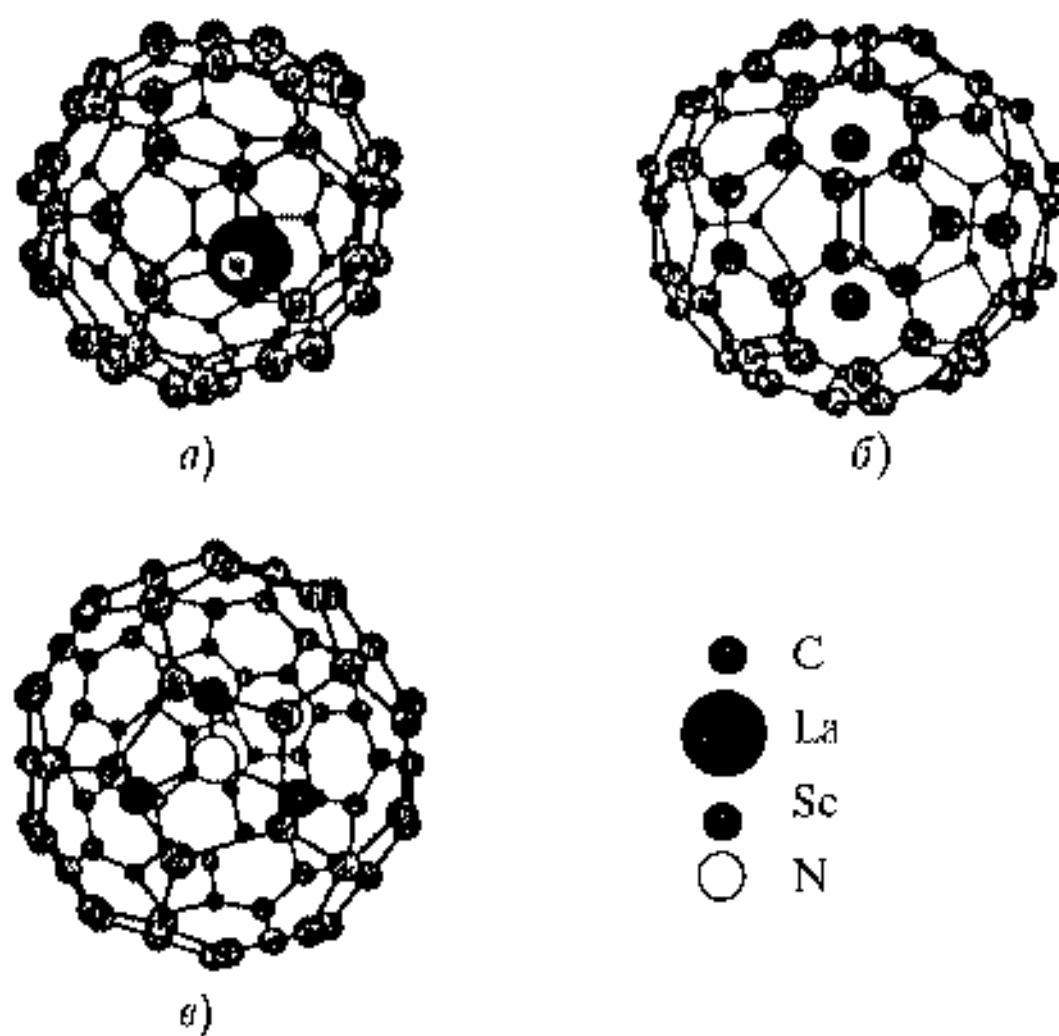


Рис. 8.14. Структуры $La@C_{80}$ (a), $Sc_2@C_{82}$ (b) и $Sc_3N@C_{80}$ (c) [19]

фуллерены. Экспериментальные данные по энергии сродства к электрону для фуллеренов $La@C_{80}$, $Gd@C_{60}$, $Gd@C_{74}$, $Gd@C_{76}$, $Gd@C_{78}$, $Gd@C_{80}$, $Gd@C_{82}$ и $Sc_2@C_{80}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $Sc_3N@C_{80}$ показали, что значения E_A находятся в интервале $3,2 \div 3,3$ эВ и в среднем превышают

соответствующие значения для полых фуллеренов. Вместе с тем можно сделать вывод о том, что увеличение размера эндоэдрального полимера не влияет на энергию E_d . На основании этого можно предположить, что для эндоэдральных фуллеренов электроноакцепторные свойства определяются зарядом на атоме металла. На рис. 8.14 приводятся структуры некоторых из перечисленных эндофуллеренов.

В случае одного атома внутри полости происходит значительное смещение атома металла от центра. Для нескольких атомов расположение более симметрично. Аналогичные данные получены и для распределения электронной плотности атомов металла в полости фуллеренов.

8.2.5. Экзоэдральные фуллерены

Фуллерены сочетают в себе свойства диенов и ароматических колец. Это заключение можно сделать из сравнения длин связей С—С в бензоле (1,40 Å), бутадиене (1,35 и 1,47 Å для двойной и одинарной связи соответственно) и C_{60} , в котором расстояние между атомами углерода при двойной и одинарной связи равны 1,40 и 1,46 Å соответственно [19]. Присоединение функциональных групп по двойным связям в фуллерене приводит к образованию на поверхности фуллерена ароматических циклов, диеновых цепочек, изолированных двойных связей, что, естественно, преобразует π -электронную систему фуллерена. Взаимное расположение этих групп на углеродном каркасе фуллерена зависит от их размеров и особенностей электронной структуры. Присоединение аддуктов к поверхности фуллерена можно сравнить с реакциями стабилизации гигантских молекулярных кластеров металла лигандами. Возможное разнообразие путей реакции и образующихся при этом изомеров очень быстро растет с увеличением числа присоединяющихся атомов. Простейшим экзоэдральным фуллереном является $C_{60}H_n$, при этом наблюдаются формы $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$, $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ [22].

Однако гидриды фуллеренов отличаются низкой устойчивостью. Гораздо большей устойчивостью, а потому и применимостью для создания материалов на их основе, являются галогениды фуллеренов, устойчивость которых нарастает в ряду: $C_{60}I_x$, $C_{60}Cl_x$, $C_{60}Br_x$, $C_{60}F_x$. Фуллерен $C_{60}I_2$ еще нестойкий, для $C_{60}Cl_x$ известно три фуллерена: $C_{60}Cl_6$, $C_{60}Cl_{24}$, $C_{60}Cl_{40}$, для $C_{60}Br_x$ также три: $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{24}$ [19].

Однако в ряду галогенпроизводных фуллеренов выделяются производные фтора.

Экспериментально доказано существование всей серии возможных фуллеренов $C_{60}F_x$ с $x = 2 \div 60$ и что очень важно три наиболее стабильных соединения — $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ — получены в макроскопических количествах, необходимых для изучения структуры и реакционной способности. Фторированные фуллерены $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ наблюдались, например, в десорбционных масс-спектрах этих соединений и в спектрах РФС [23] (рис. 8.15, 8.16).

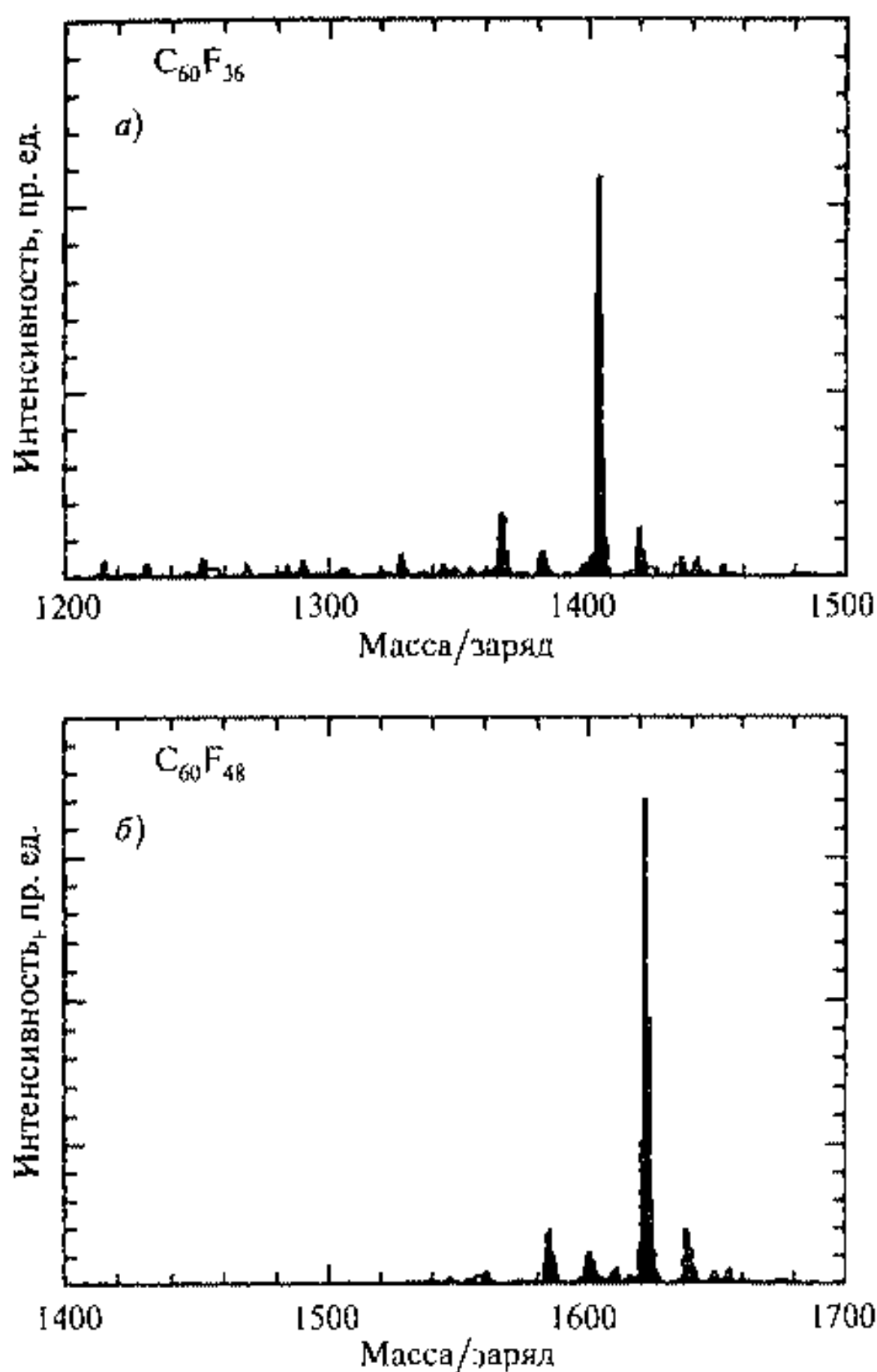


Рис. 8.15. Масс-спектры $C_{60}F_{36}$ (а) и $C_{60}F_{48}$ (б)

Масс-спектры неопровержимо доказывают существование в парах исходных фторированных фуллеренов компонент $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Спектры РФС представляют две линии: высокоэнергетическая соответствует $C\ 1s$ электронам атомов углерода, связанных с атомами фтора, низкоэнергетическая — свободным атомам углерода. Отчетливо заметно, как пропорционально количеству атомов фтора на один фуллерен от (а) к (б) возрастает интенсивность левой (высокоэнергетической) линии и убывает интенсивность правой линии.

Как и для остальных фуллеренов, большой интерес представляет изменение энергии сродства к электрону при переходе к фторированным фуллеренам и при изменении их размеров. Для $C_{60}F_2$ и $C_{70}F_2$ энергия сродства к электрону составляет $E_A = 2,73$ и $2,82$ эВ соответственно [19],

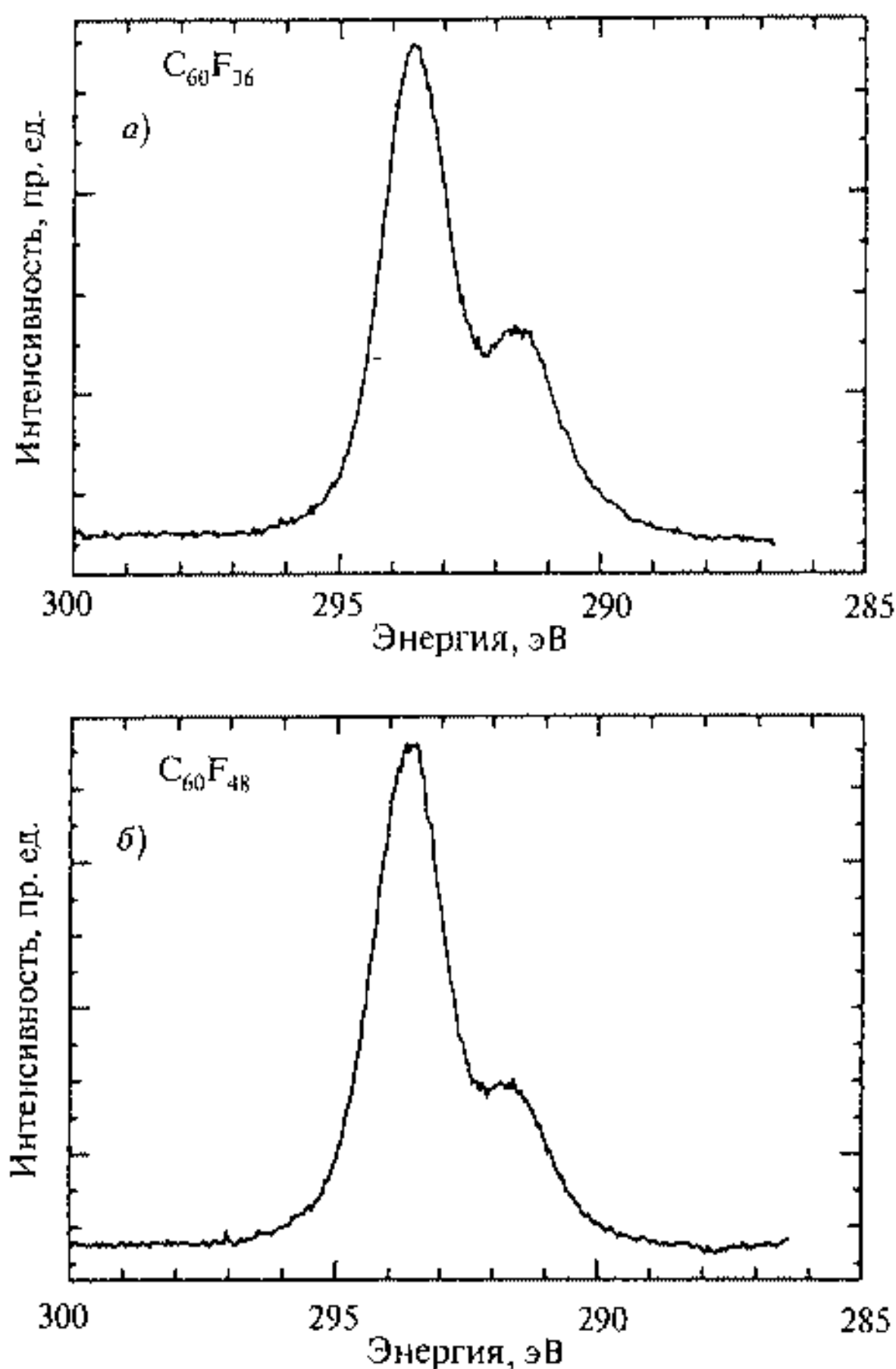


Рис. 8.16. РФС спектры $C_{60}F_{36}$ (а) и $C_{60}F_{48}$ (б)

что указывает на ее небольшое возрастание после присоединения двух атомов фтора и изменения размера фуллерена. С увеличением количества атомов фтора величина E_A возрастает, так, для $C_{60}F_{36}$ $E_A = 3,48$ эВ, а для $C_{60}F_{48}$ величина $E_A = 4,05$ эВ.

Другой важной характеристикой фторфуллеренов является энергия диссоциации связи С—F. Для дифторидов и их анионов эта величина составляет $370 \div 400$ кДж/моль, близкое, также очень большое, значение дает подобная связь в молекуле дифторэтана. Увеличение содержания фтора на поверхности фуллерена приводит к снижению энергии связи С—F до 295 и 287 кДж/моль соответственно. Это происходит, вероятно, в связи с возрастанием стерических напряжений в высокофторированных фуллеренах, причем для наиболее стабильных $C_{60}F_{18}$,

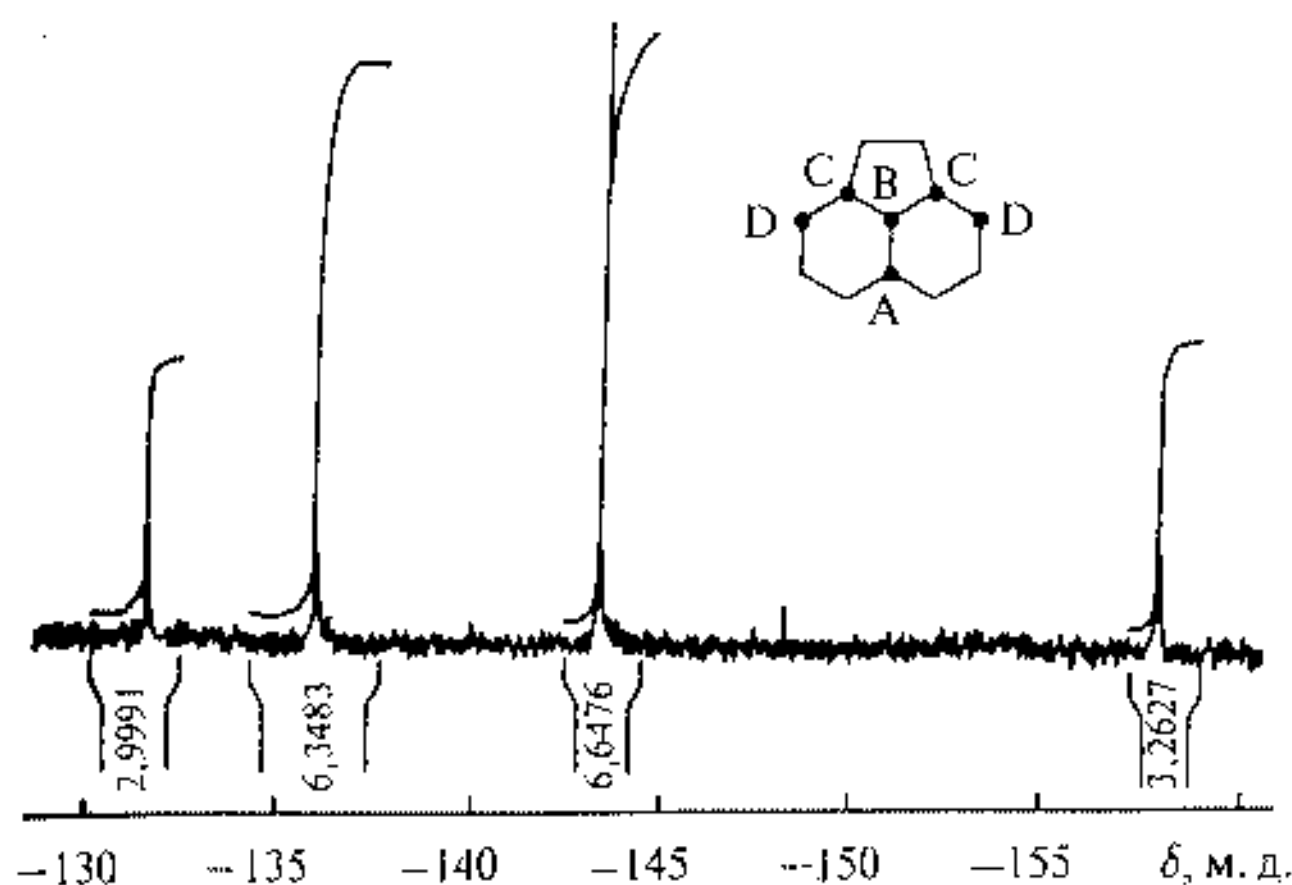


Рис. 8.17. Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллерена $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ [24]

$\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ следует ожидать особенностей в поведении зависимости энергии связи.

Как уже отмечалось, к наиболее стабильным фторфуллеренам относится $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, из которого были выращены молекулярные кристаллы и определена их структура. Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллерена $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ приведен на рис. 8.17.

Он состоит из четырех линий, соответствующих положениям атома F в позициях A, B, C и D (показаны врезкой на рисунке) с распределением интенсивностей линий 1 : 2 : 2 : 1 с учетом соотношения заселенностей по этим позициям.

Из всевозможных структур этому спектру подходит изомер, обладающий симметрией C_{3v} , диаграмма расположения колец которого в плоскости (диаграмма Шлегеля) приведена на рис. 8.18 а. Атомы фтора располагаются на одной полусфере, при этом центральный шестичленный цикл из sp^2 -гибридизованных атомов углерода полностью окружен sp^3 -гибридизованными атомами углерода, к которым присоединены атомы фтора. На рис. 8.18 б показано атомное строение строения $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$. Отчетливо заметно, как атомы фтора присоединены только к одной части фуллерена, создавая тем самым форму какого-то космического аппарата.

Для стабильных фторированных фуллеренов $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ исследовалась теплоемкость, которая проявляет особенности при температурах немного выше комнатных. На рис. 8.19 приведены данные для теплоемкости $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ [19].

Теплоемкость имеет аномалию при $315 \div 345$ К, которая связывается с обратимым фазовым переходом «порядок — беспорядок» или упорядоченный кристалл II \rightarrow пластический кристалл I. Переход сопровождается перестройкой объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ)

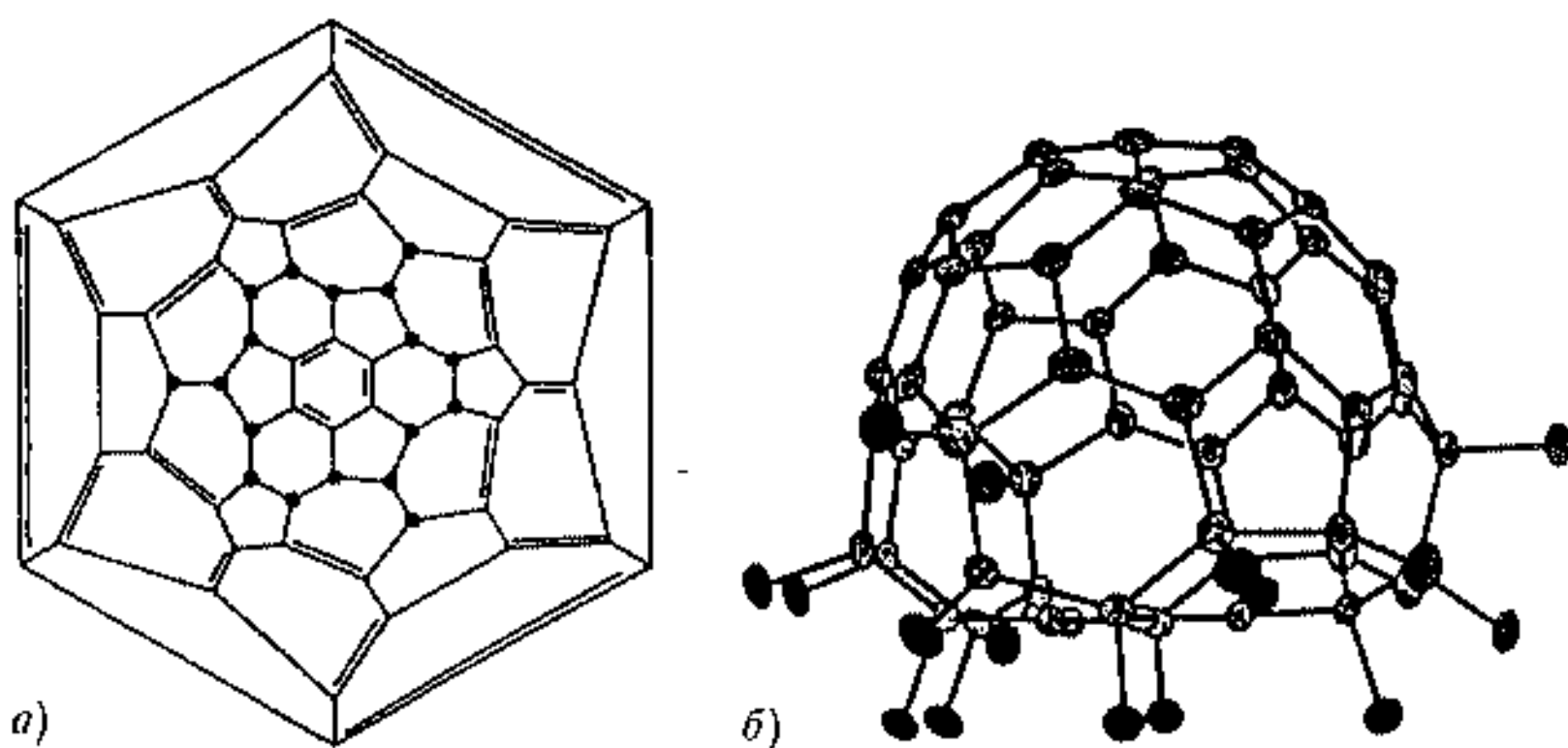


Рис. 8.18. Плоскостная диаграмма (а) и строение фторированного фуллерена $C_{60}F_{18}$ (б). Темными кружками показано положение атомов фтора [25]

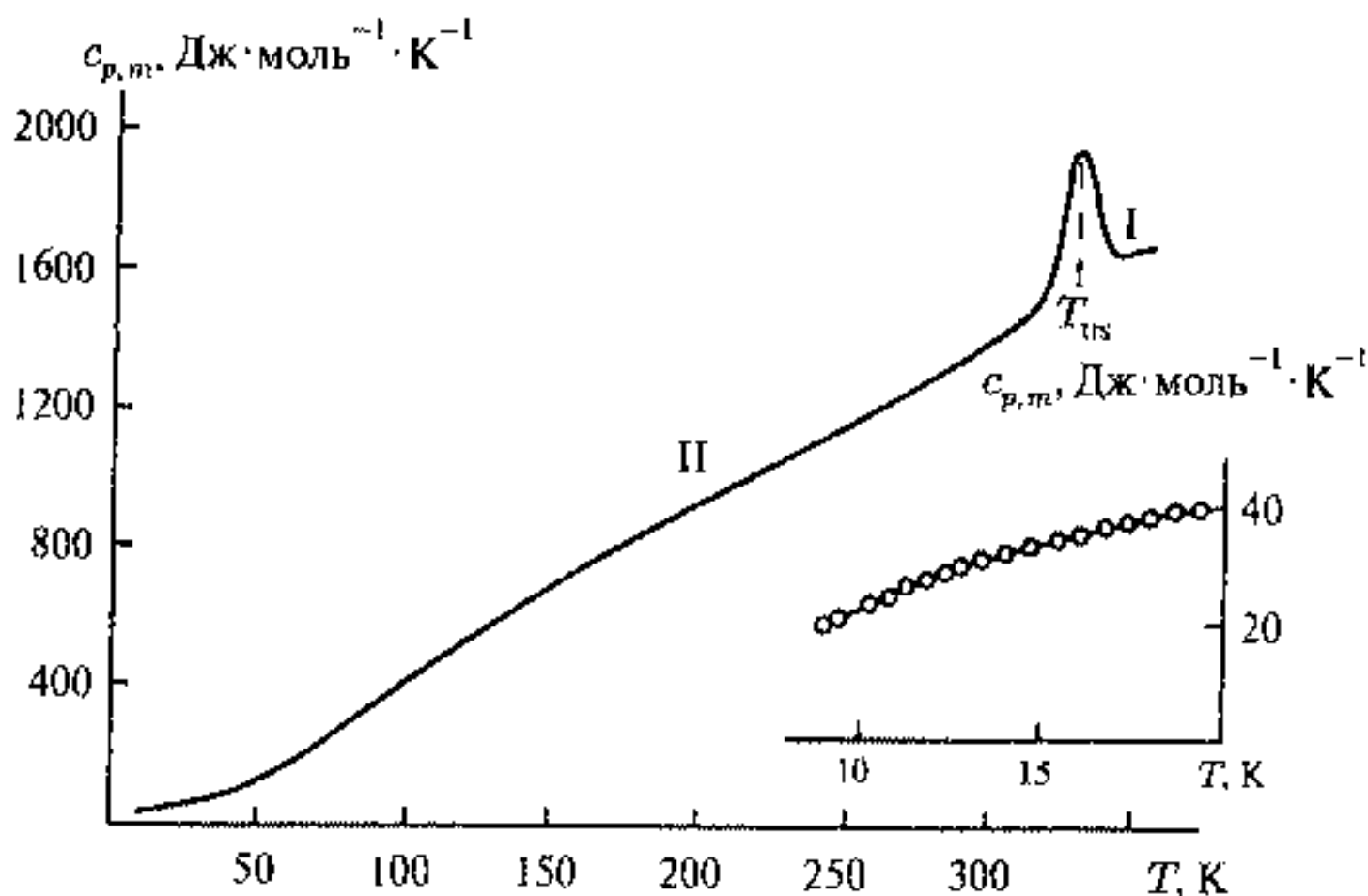


Рис. 8.19. Температурная зависимость теплоемкости $C_{60}F_{48}$ [19]. На врезке показан начальный ход теплоемкости

кристаллической структуры в гранецентрированную кубическую (ГЦК). Температура фазового перехода определяется при $T = 329,6 \pm 0,4$ К. Аналогичный переход был обнаружен и для $C_{60}F_{36}$ при $T = 370$ К. Эти фазовые переходы подобны также переходу в фуллерене C_{60} , когда при $T > 260$ К наблюдается ГЦК фаза, а при $T < 260$ примитивная кубическая, как для $C_{60}F_{36}$. Установлено, что при $T = 260$ К происходит фазовый переход первого рода, обусловленный превращением высокотемпературной ориентационно-неупорядоченной фазы в низкотемпературную ориентационно-упорядоченную.

Кроме рассмотренных выше стабильных фторфуллеренов, синтезированы в небольших количествах гиперфторированные $C_{60}F_{60}$ фуллерены. Такие фуллерены были бы интересны и с практической точки зрения, в надежде создать аналог тефлона в виде идеальных смазочных материалов или подшипников.

8.2.6. Фуллерены замещения

Первые фуллерены замещения $C_{59}B$ были получены с атомами бора в каркасе фуллерена путем лазерного испарения графитовой таблетки, содержащей нитрид бора [26]. Затем уже в макроскопических количествах такие фуллерены были получены по методике Кречмера [27]. Затем были получены фуллерены $C_{59}N$ в форме димера $(C_{59}N)_2$ [28].

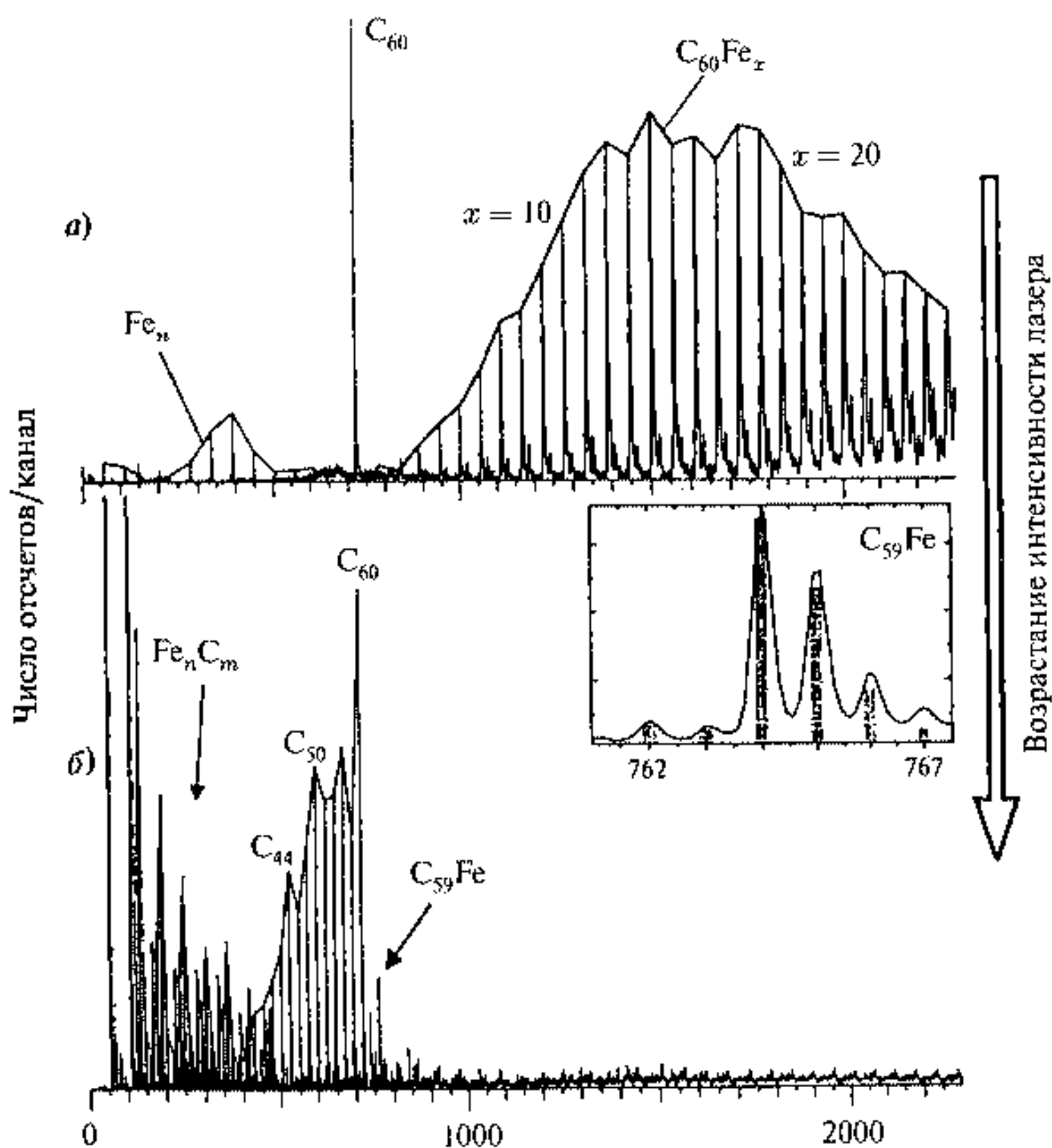


Рис. 8.20. Фотоионизационные масс-спектры при низкой (а) и высокой интенсивности лазерного излучения (б). Врезка соответствует увеличенному пику $C_{59}Fe$ (б) с учетом изотопного распределения [29]

Большой интерес представляют синтез и применения фуллеренов замещения с применением переходных металлов. Наиболее наглядные доказательства получения и превращения фуллеренов получены с помощью фотоионизации и фотофрагментации фуллеренов с последующим анализом с помощью масс-спектрометрии [29]. Масс-спектры фотоионизации $C_{60}-Fe$, полученные с помощью лазера низкой интенсивности, показаны на рис. 8.20 а.

Наблюдается серия пиков $C_{60}Fe_x$, соответствующих одному кластеру C_{60} , покрытому x атомами железа, а также кластерам Fe_n и фуллерену C_{60} , появляющимся после фрагментации исходных кластеров C_{60} , покрытых атомами железа. Характер фрагментации резко меняется при увеличении интенсивности лазера (рис. 8.20 б).

Кластеры $C_{60}Fe_x$ теперь полностью отсутствуют, кроме того, лазерный нагрев достаточен для испарения димеров C_2 из фуллерена C_{60} и появления наиболее стабильных фуллеренов C_{50} и C_{44} , появляются карбидные кластеры Fe_iC_j , где $i \approx 1, \dots, 15$, $j \approx 0, \dots, 6$ и, наконец, фуллерен замещения $C_{59}Fe$, показанный на рисунке стрелкой. Его происхождение подтверждается изотопным распределением, представленным на врезке рисунка. Однако фрагментация $C_{60}-Fe$ имеет еще дополнительную особенность. Так, на рис. 8.21 показана часть масс-спектра рис. 8.20 б, на которой имеются линии спектра с небольшой интенсивностью в промежутках между основной последовательностью пиков фуллерена.

Эти малоинтенсивные линии спектра соответствуют кластерам состава $C_{59-2n}Fe$, где $n = 0, \dots, 10$. За исключением линии $C_{58}Fe$ все допированные железом фуллерены содержат четное число атомов. Здесь наблюдаются максимумы при $C_{43}Fe$ и $C_{49}Fe$. Подобная картина наблюдается и для C_{70} , если брать его в качестве прекурсора вместо C_{60} , но при этом образуется последовательность кластеров $C_{69-2n}Fe$ и дополнительный максимум на $C_{59}Fe$. Эти результаты доказывают, что в кластерах $C_{59-2n}Fe$ или $(C_{69-2n}Fe)$ атом железа замещает один атом углерода в фуллереновом каркасе. Подобные фуллерены замещения получены и для $C_{60,70}Co_x$ и $C_{60,70}Ni_x$.

При проведении подобных опытов с $C_{60}M_x$ и $C_{70}M_x$, где $M = Rh, Ir$, было определено, что кроме влияния интенсивности лазерного излучения на характер замещения важное значение имеет активность взаимодействия металла с углеродом. В ряду Co, Rh, Ir иридий проявляет наибольшую активность, что проявляется при фотоионизации $C_{70}Ir_x$ при воздействия лазерного излучения средней интенсивности. На рис. 8.22 показан подобный масс-спектр $C_{70}Ir_x$.

Спектр характеризуется полным отсутствием каких-либо кластеров из серии $C_{69-2n}Ir$, а также карбидных кластеров, что связано с образованием нейтральных карбидных кластеров, которые из-за достаточно сильной связи углерода с иридием не могут быть ионизованы и не проявляются в масс-спектрах. Тем не менее и здесь отчетливо фиксируется фуллерен замещения $C_{69}Ir$.

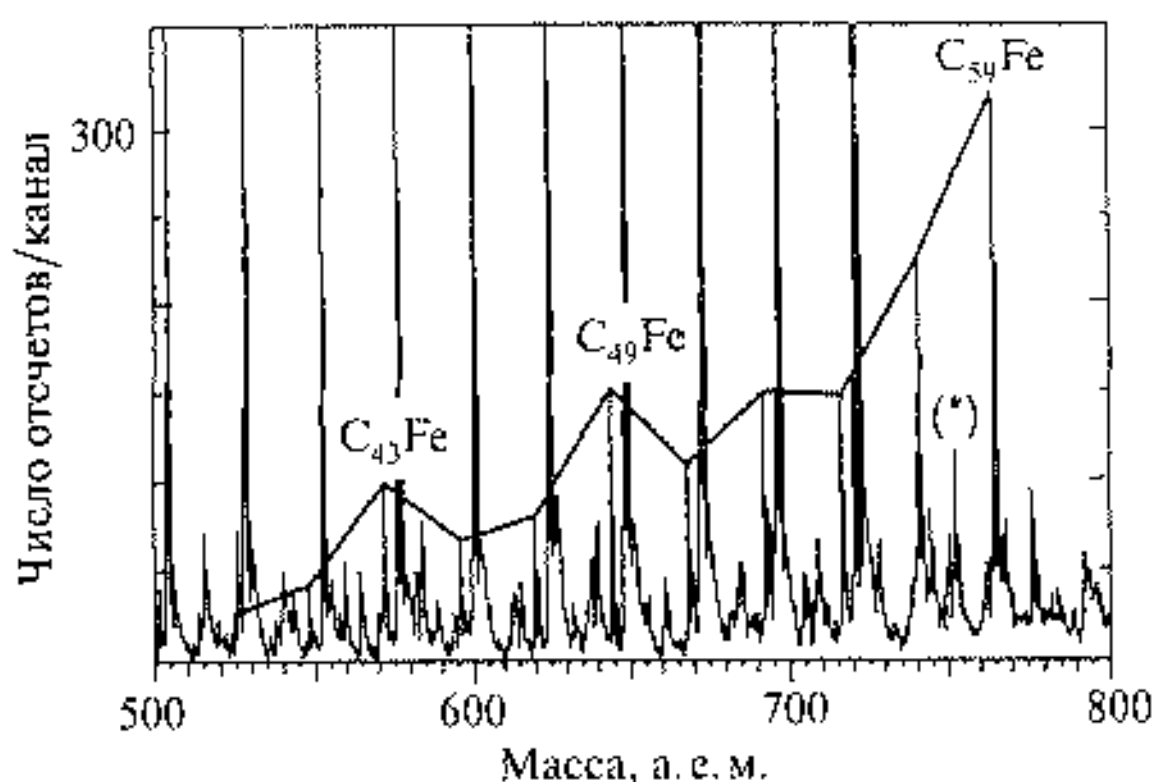


Рис. 8.21. Часть масс-спектра рис. 8.20 б в при массах $500 \div 800$ а. е. м. Кластеры с композицией $C_{59-2n}Fe$ ($n = 0 \div 10$) соединены сплошной линией

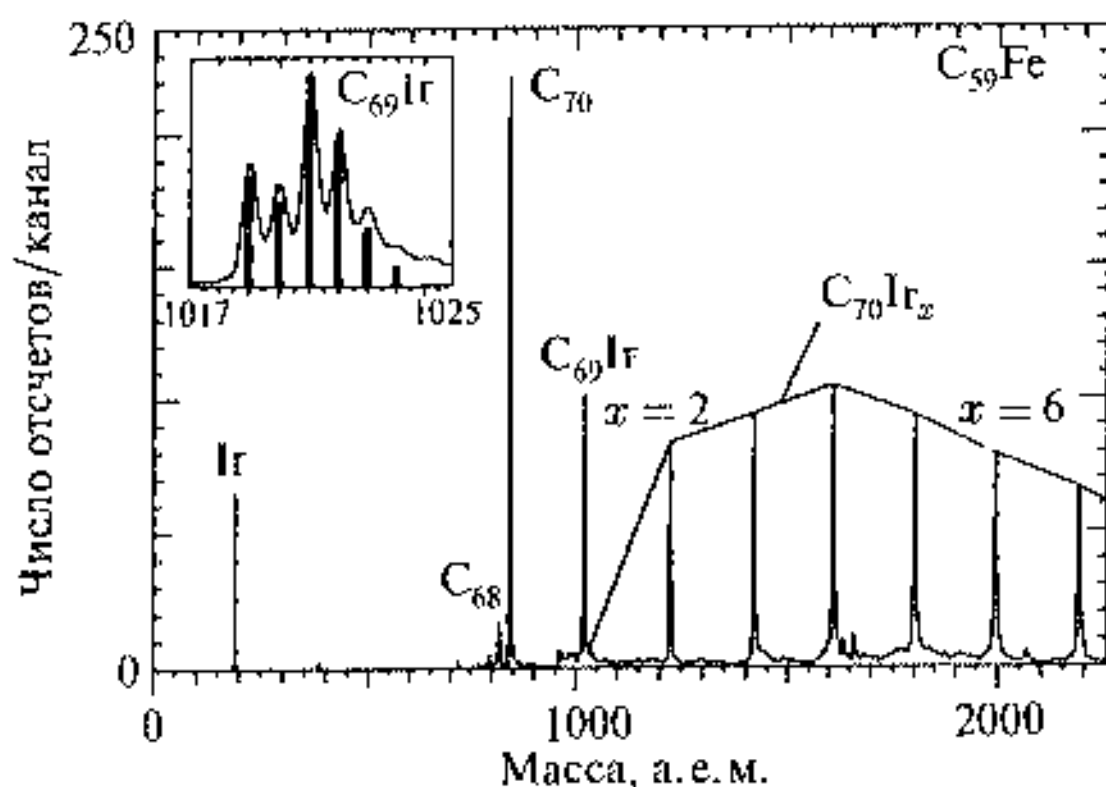


Рис. 8.22. Фотоионизационный масс-спектр $C_{70}Ir_x$ после воздействия лазера со средней интенсивностью излучения [29]. На врезке показано изотопное распределение линии, соответствующей замещенному фуллерену $C_{69}Ir$

В другого сорта экспериментах, с время-пролетным масс-спектрометром, возможно более детально установление последовательности при фрагментации после воздействия лазера, что позволяет устанавливать механизм атомного замещения. На рис. 8.23–8.24 приведены спектры фотофрагментации $C_{70}Rh_3$ и $C_{70}Ir_2$.

Использовались прекурсоры $C_{60,70}Rh_x$ и $C_{60,70}Ir_y$, где $x = 3, \dots, 15$, а $y = 2, \dots, 5$.

Фотофрагментация $C_{70}Rh_3$ происходит тремя этапами в зависимости от интенсивности лазера. Низкая интенсивность облучения приводит к потере атомов Rh и к постепенному появлению C_{70} , хотя возможны в малых количествах и кластеры Rh_3 . Увеличение интенсивности лазера

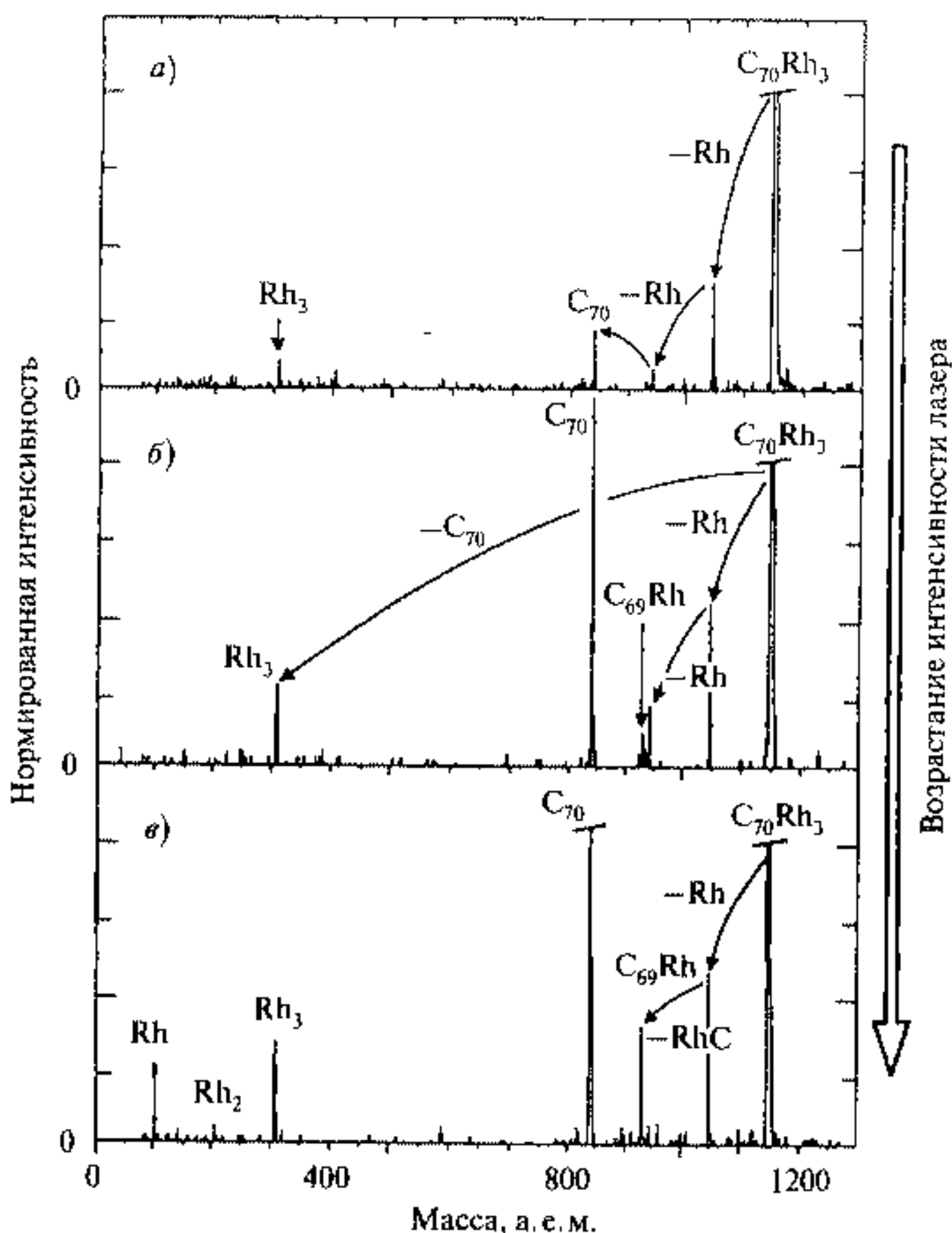


Рис. 8.23. Масс-спектры фотофрагментации $C_{70}Rh_3$ в зависимости от увеличения интенсивности лазерного излучения, показанного по направлению стрелки [29]

приводит к появлению фуллерена замещения $C_{69}Rh$, кроме того, возрастает роль прямого отщепления Rh_3 . Дальнейшее увеличение интенсивности показывает, что основной процесс образования замещенных фуллеренов идет через образование карбидов родия.

В случае $C_{70}Ir_2$ ход фрагментации несколько иной. Так, малая интенсивность лазера приводит к прямому образованию $C_{69}Ir$ через потерю карбида иридия. При увеличении интенсивности возникает еще один канал путем потери димера Ir_2 . Сравнение рис. 8.23 а и рис. 8.24 а свидетельствует о том, что энергия замещения атома углерода на атом иридия меньше, чем для родия. Дальнейшее повышение интенсивности приводит к появлению линий C_{68} и C_{66} , причем фуллерен C_{68} может возникнуть и через IrC .

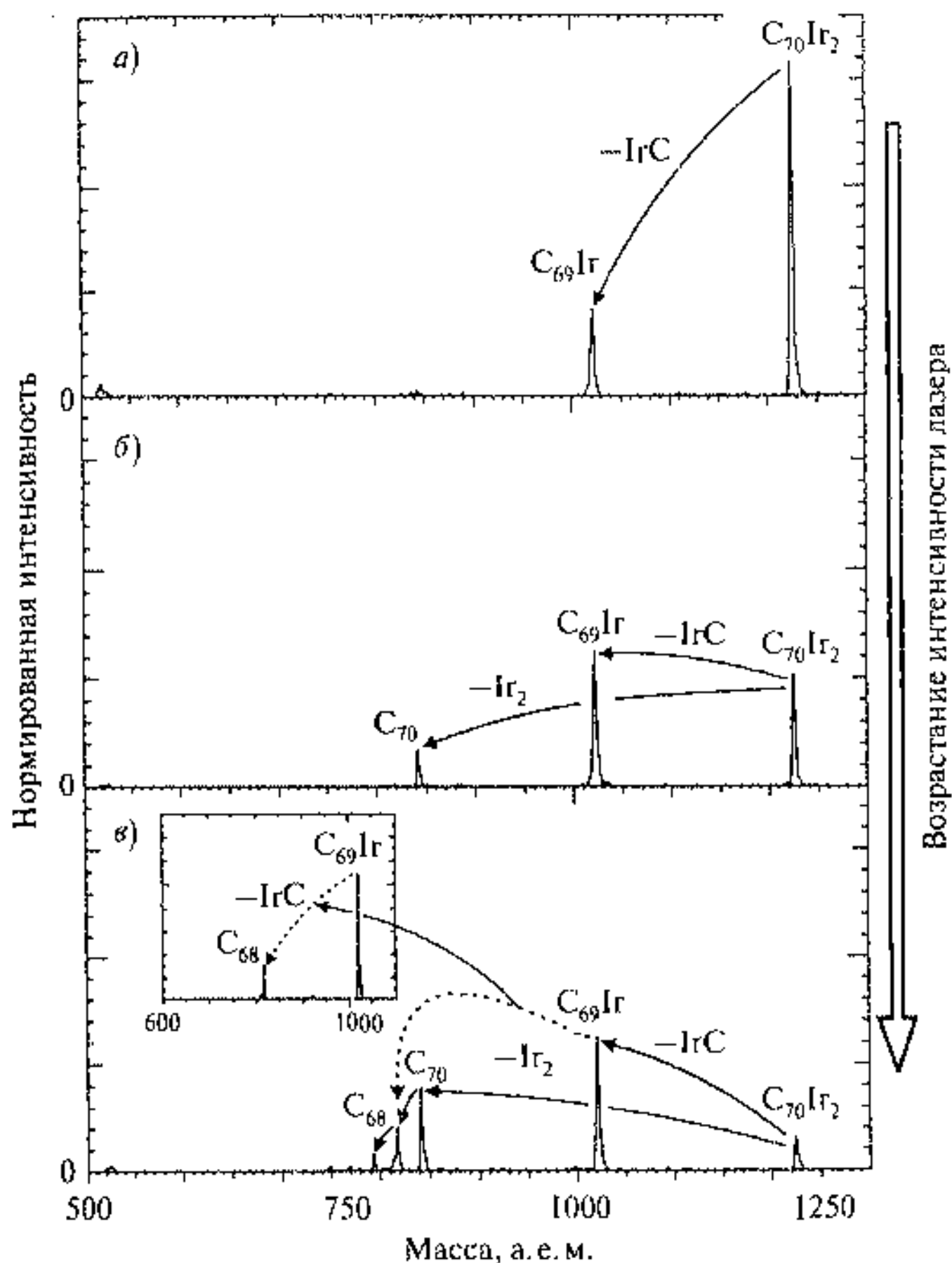


Рис. 8.24. Масс-спектры фотофрагментации $C_{70}Ir_2$ в зависимости от увеличения интенсивности лазерного излучения, показанного по направлению стрелки [29]

Таким образом, существует несколько доказательств существования фуллеренов замещения. Это, прежде всего, преобразование первоначально существовавших экзоэдральных фуллеренов в фуллерены замещения $C_{59-2n}M$ и $C_{69-2n}M$ после преодоления энергетического барьера. Наиболее устойчивые из фуллеренов замещения соответствуют наиболее стабильным простым фуллеренам с тем же числом атомов, что свидетельствует о том, что каркас фуллерена не нарушается при замещении углерода на атом переходного металла. Цепь превращений $C_{70}Rh_3$ и $C_{70}Ir_2$ однозначно свидетельствует об образовании замещенных фуллеренов. Наконец, распад $C_{59}M$ и $C_{69}M$ идет через MC , что свидетельствует о том, что сила связи металла с углеродом меньше, чем углерода с углеродом.

Литература к главе 8

1. *Cambell E. E. B.* // Clusters of Atoms and Molecules / Ed. H. Haberland. Berlin: Springer-Verlag. P. 331.
2. *Dornenburg E., Hinterberger H.* // Z. Naturforsch. 1950. Vol. 4a. P. 765.
3. *Furstenau N., Hillenkamp F.* // Int. J. Mass Spec. Ion. Phys. 1981. Vol. 37. P. 135.
4. *McElvany S. W., Dunlap B. I., O'Keefe A.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 86., P. 715.
5. *Plessner I., Vagar Z., Naaman R.* // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56. 1559.
6. *Bernhole J., Phillips J. C.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 3258.
7. *Yang S., Taylor K. J., Craycraft M. J., Conceicao J., Pettiette C. L., Chesnovsky R. E., Smalley R. E.* // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 144. P. 431.
8. *Scuseria G. E.* // Science. 1996. Vol. 271. P. 942.
9. *Guo T., Smalley R. E., Scuseria G. E.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 352.
10. *Kroto H. W.* // Science. 1988. Vol. 242. P. 1139.
11. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.* // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.
12. *Creasy W. R.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 7223.
13. *Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.* // Nature. 1990. Vol. 318. P. 354.
14. *Ulmer G., Campbell E. E. B., Khuntle R., Busman H. G., Hertel I. V.* // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 182. P. 114.
15. *Radi P. P., Hsu M. T., Brodbelt-Lustig J., Rincon M., Bower M. T.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 4817.
16. *Campbell E. E. B., Ulmer G., Busman H. G., Hertel I.* // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 175. P. 505.
17. *O'Brien S. C., Heath J. R., Curl R. F., Smalley R. E.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 220.
18. *Boltalina O. V., Ioffe I. N., Sidorov L. N., Seifert G., Veitze K.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 9745.
19. *Сидоров Л. Н., Болтали́на О. В.* // Успехи Химии. 2002. Т. 71. С. 611–640.
20. *Diener M. D., Alford J. M.* // Nature. 1998. Vol. 393. P. 668.
21. *Weiss F. D., Elkind J. L., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 4464.
22. *Meier M. S.* // Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology / Eds. Kadish K. M., Ruoff R. Pennington: Wiley, 2000. P. 129.
23. *Kawasaki S., Aketa T., Touhara H., Okino F., Boltalina O. V., Gol'dt I. V., Troyanov S. I., Taylor R.* // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. 1223.
24. *Boltalina O. V., Markov V. Yu., Taylor R., Waugh M. P.* // Chem. Commun. 1996. P. 2549.
25. *Boltalina O. V., La Vaissiere B. de, Fowler P. W., Hitchcock P. B., Sandal J. P. B., Troshin R., Taylor R.* // Chem. Commun. 2000. P. 1325.
26. *Guo T., Jin S., Smalley R. E.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 4948.
27. *Muhr H. J., Nesper R., Schmyder B., Kotz R.* // Chem. Phys Lett. 1996. Vol. 249. P. 399.
28. *Hummelen J. C., Knight B., Pavlavich J., Gonzalez R., Wudl F.* // Science. 1995. Vol. 269. P. 1554.
29. *Branz W., Billas I. M. L., Malinovskii N., Tost F., Heinebrodt M., Martin T. P.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 3425.

Глава 9

Кластеры инертных газов и малых молекул

*Пусть ветер по таволге веющий
ту капельку мучит и плющит,
цела, не двоятся, их две еще
целующихся и пьющих.*

Борис Пастернак

Электронные оболочки атомов инертных газов обладают сферической симметрией, что неизбежно должно приводить к особым свойствам кластеров, сформированных из атомов инертных газов. Силы, объединяющие атомы в кластеры, представляют собой вандерваальсовы взаимодействия, которые, кроме атомов гелия, тем не менее вызывают образование молекулярных кристаллов при низких температурах. Для перевода гелия в твердое состояние необходимо еще и приложение больших давлений в связи с влиянием нулевых колебаний атомов. Те же силы способствуют образованию молекулярных кластеров из таких инертных молекул, как CO_2 , SF_6 или C_6H_6 . В образовании кластеров из молекул H_2O , HF или CH_3OH принимают участие также и водородные связи. Формирование и свойства кластеров, организованных из таких атомов и молекул, составят предмет этой главы.

9.1. Кластеры инертных газов

Взаимодействие между двумя атомами инертного газа может быть описано потенциалом Леннарда—Джонса, характеризующим вандерваальсовы взаимодействия

$$V_{LJ}(R) = \epsilon \left[\left(\frac{R}{R_0} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-6} \right], \quad (9.1)$$

где ϵ — глубина потенциальной ямы для движения атомов, имеющей минимум на расстоянии $R = R_0$. Это взаимодействие можно себе представить в виде касания мягких, слабо притягивающих шаров. Первый член (9.1) представляет собой отталкивание заполненных орбиталей и может быть также описан экспоненциальным потенциалом Морзе (см. гл. 5). Второй член соответствует притяжению индуцированных диполей. Пер-

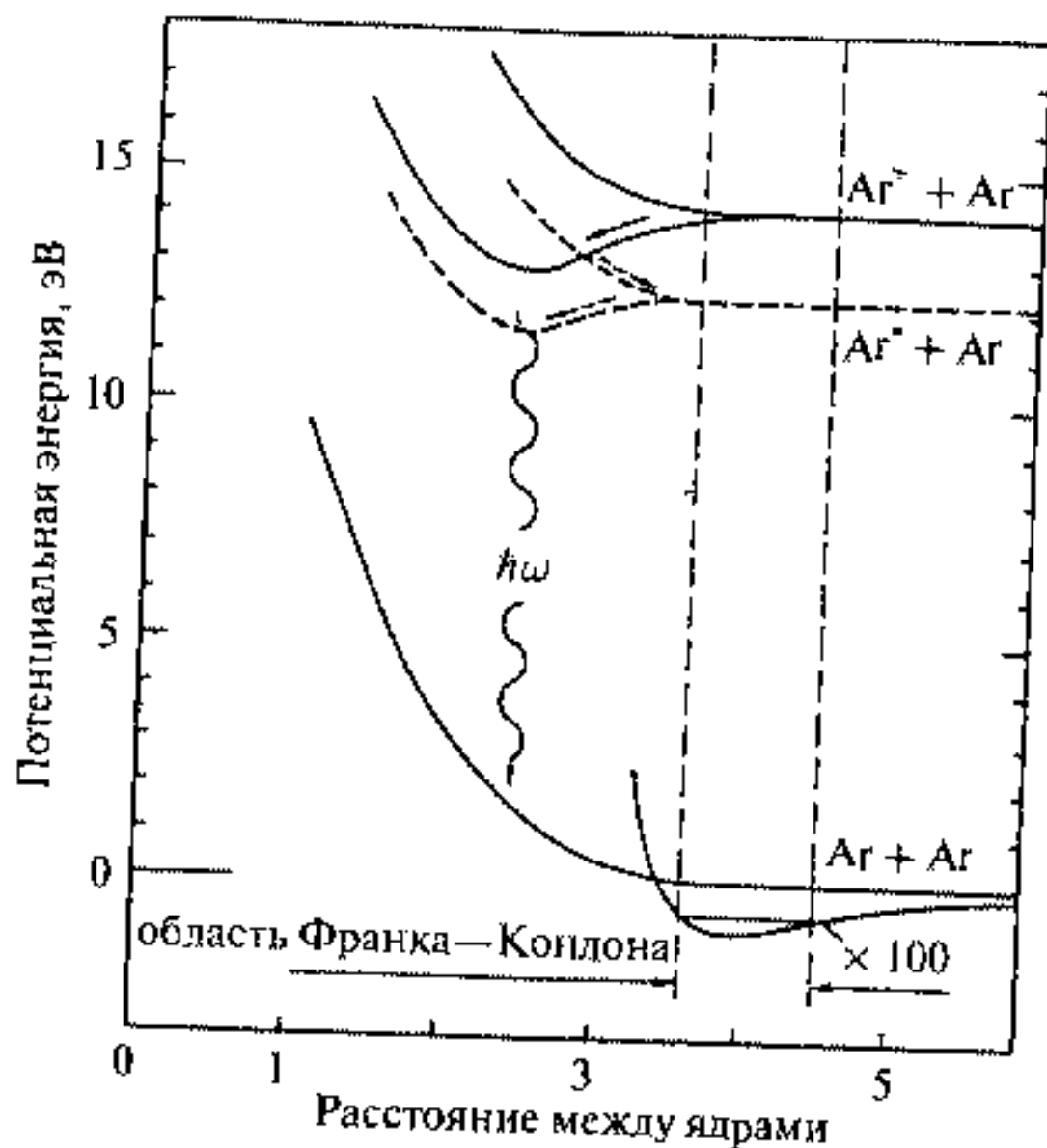


Рис. 9.1. Вид двухатомного потенциала для кластеров аргона. Электронная релаксация в кластере показана стрелками. Переход кластера из возбужденного состояния в основное через испускание фотона изображен волнистой линией

вое возбужденное электронное состояние находится в ряду от 10 эВ для Хе и до 20 эВ для Не, поэтому кристаллы из атомов инертных газов бесцветны и прозрачны.

На рис. 9.1 представлена схема потенциала для двух атомов Аг, образующих димер, которая может быть применена и для кластеров.

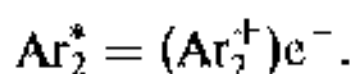
Глубина потенциальной ямы для нейтрального димера составляет всего 12 мэВ, в то время как для возбужденного и ионизованного состояний она намного больше. Кроме увеличения глубины потенциальной ямы расстояние между атомами в этих состояниях димера уменьшается на 30%. Электронное возбуждение представляет собой быстрый процесс по сравнению с движением атомных ядер, что позволяет разделять электронные и атомные координаты. В частности, отсюда следует принцип Франка—Кондона, согласно которому атомы не изменяют своего положения за времена электронных переходов. Квантово-механическая интерпретация этого принципа состоит в том, что вероятность электронных переходов пропорциональна площади перекрытия полных функций колебательных состояний между начальным и конечным состоянием. На рис. 9.1 показана область возможных электронных переходов по Франку—Кондону, которая соответствует области возникновения верхних состояний, связанных с протяженностью плотности состояний волновых функций основного состояния. Так, Ag^+ взаимодействует с соседями через потенциал, изображенный в виде $Ag^+ + Ag$. Дальше за счет электронной релаксации образуется Ag_2^+ , если энергия теряется на возбуждение колебаний (показано сплошной стрелкой на рис. 9.1), что не-

возможно в димере, но возможно в кластере. Однако, если при этом ион захватит электрон, то образуется нейтральный кластер Ar_2^* в возбужденном состоянии (показано пунктирной стрелкой на рис. 9.1). Поскольку потенциальные кривые возбужденного и основного состояний не пересекаются, здесь возможен переход за счет излучения фотона, показанного на рисунке волнистой линией.

Увеличение энергии связи для димера (кластера) при переходе его в возбужденное или ионизованное состояние допускает простую квантово-механическую трактовку, например, с применением простейшей модели для He.

Атом He обладает двумя $1s$ электронами. При образовании димера образуются две заселенные молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. Каждая орбиталь может быть занята двумя электронами с противоположно направленными спинами таким образом, что для He_2 равномерно заселяются связывающая и разрыхляющая орбитали, что приводит к почти полному уравниванию связывания и расталкивания и объясняет слабую энергию связи для кластеров инертных газов. Однако димер He_2^+ имеет уже два связывающих и один разрыхляющий электрон, что ведет к увеличению энергии связи такого димера.

Для возбужденного состояния димера можно представить себе схему



Такая локализация заряда типична для кластеров инертных газов, так как она ведет к уменьшению суммарной энергии системы и вызывает сближение атомов в димере.

9.1.1. Нейтральные кластеры инертных газов

Моделирование основного состояния кластеров инертных газов проводилось с помощью потенциала парных взаимодействий [1].

Естественно, что увеличение числа атомов в кластере приводит к значительному возрастанию времени компьютерного счета. Так, для 13-атомного кластера с взаимодействием типа Леннарда—Джонса суммарный потенциал содержит уже 988 локальных минимумов, число которых стремительно растет с увеличением числа атомов в кластере. На рис. 9.2 приводятся расчетные наиболее стабильные конфигурации кластеров по мере их роста.

Пример, $n = 3$, обладает геометрией равнобедренного треугольника, $n = 4$ соответствует тетраэдру, $n = 5$ треугольной бипирамиде, для $n = 7$ возникает уже пентагональная симметрия пятого порядка, которая отсутствует для бесконечных кристаллических решеток в физике твердого тела. Начиная с $n = 13$ начинается стабильная структура икосаэдра. Дальнейший рост кластера приводит к стабильной структуре с $n = 55, 147, 309, 561, \dots$. Число ближайших соседей в икосаэдре больше, чем при любой другой симметрии кристаллической решетки. Это и приводит к повышенной стабильности таких структур.

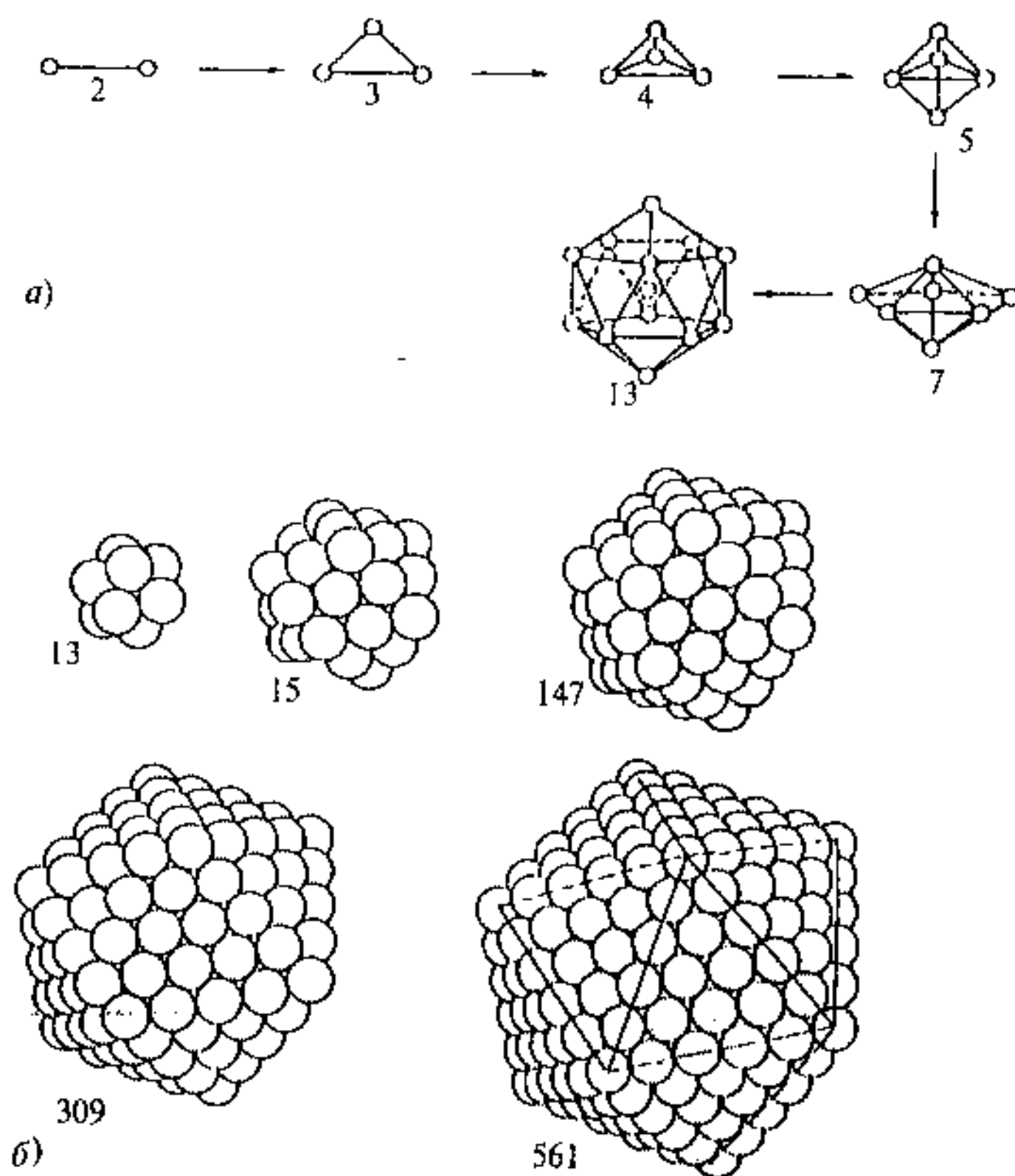
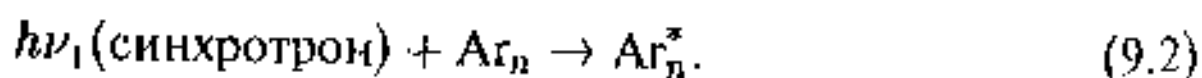
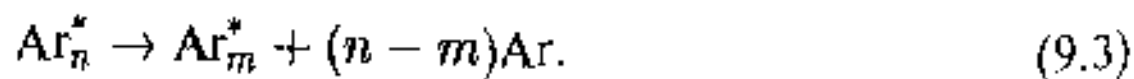


Рис. 9.2. Модельные структуры кластеров инертных газов по мере их роста

Фотоабсорбция и флюоресценция кластеров. Оптическое поглощение кластеров инертных газов лежит в области жесткого ультрафиолета, что приводит к удобному использованию синхротронного излучения. После воздействия синхротронного излучения в выделенной области на пучок кластеров происходит возбуждение кластеров нейтральных атомов, например аргона, по схеме

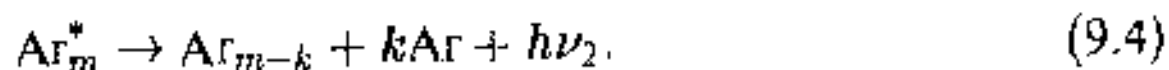


Часть электронного возбуждения превращается в колебательную энергию, как это показано на рис. 9.1 пунктирной линией. Это нагревает кластер и приводит к выбросу атомов аргона



Кластер релаксирует по энергии до минимума возбужденного состояния. Далее возможно только испускание фонона (рис. 9.1). Через времена около 10^{-8} с после начала возбуждения кластера происходит излучение

фотона с частотой ν_2



Электронное возбуждение кластера может быть локализованным или делокализованным. В случае локализации заряд должен фиксироваться на димере, т. е. образовываться кластер $(\text{Ar}_2^*)\text{Ar}_{m-2}$.

Применяется два способа исследования флуоресценции: измерение суммарного выхода флуоресценции и измерение сечения фотопоглощения нейтрального кластера и измерение спектров флуоресценции.

На рис. 9.3 представлены спектры флуоресценции для криптона [2].

Приводятся спектры при переходе от атома к кластерам с различным числом атомов и далее к массивному твердому телу из кластеров. Для атома характерны две узкие линии, возникшие за счет спин-орбитального расщепления $4p^6 \rightarrow 4p^55s$ перехода. С увеличением размера кластера спектральные линии уширяются с небольшим сдвигами и расщепляются на несколько линий. Для массивного твердого тела тонкая структура спектра интерпретируется за счет возникновения экситонов. При возбуждении и удалении электрона возникает положительный заряд (дырка), который остается на атоме. Электрон и дырка при-

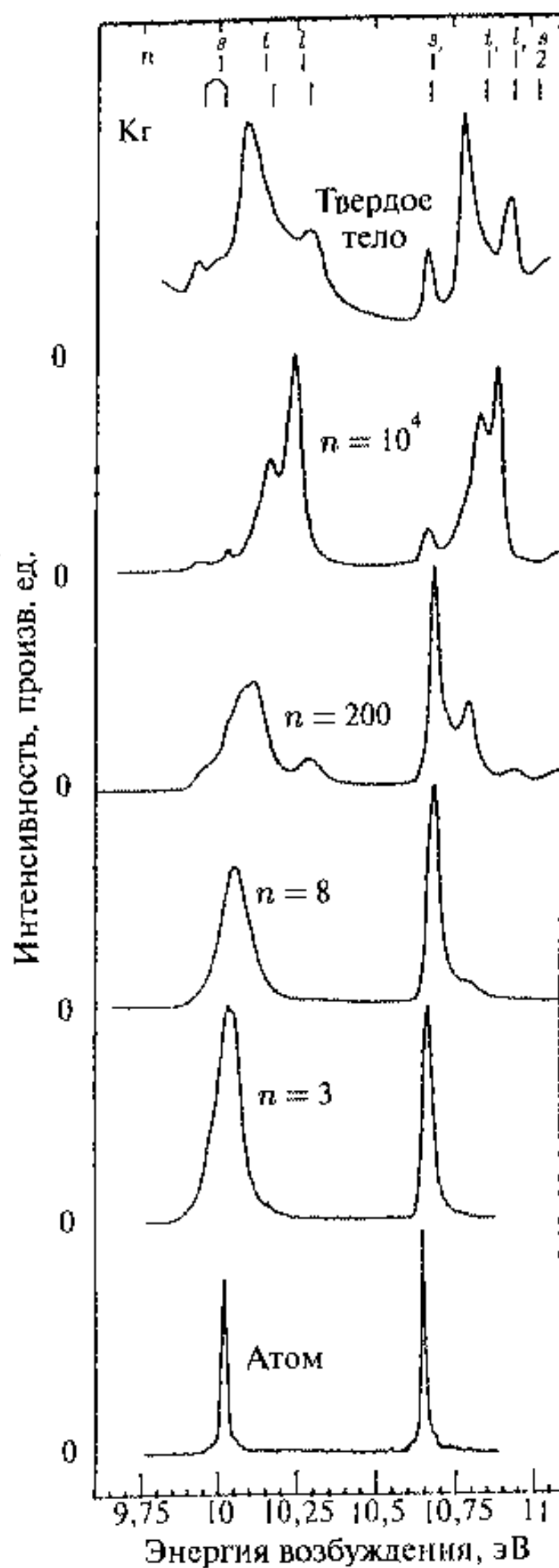


Рис. 9.3. Спектры флуоресценции кластеров Kr_n с разным числом атомов n . Основная структура спектра для массивного криптона расщеплена в соответствии с атомным спин-орбитальным взаимодействием электрона с дыркой. Тонкая структура этого спектра связана с возбуждением поверхностных (s) и двух сортов объемных экситонов (l — продольных и l_2 — поперечных)

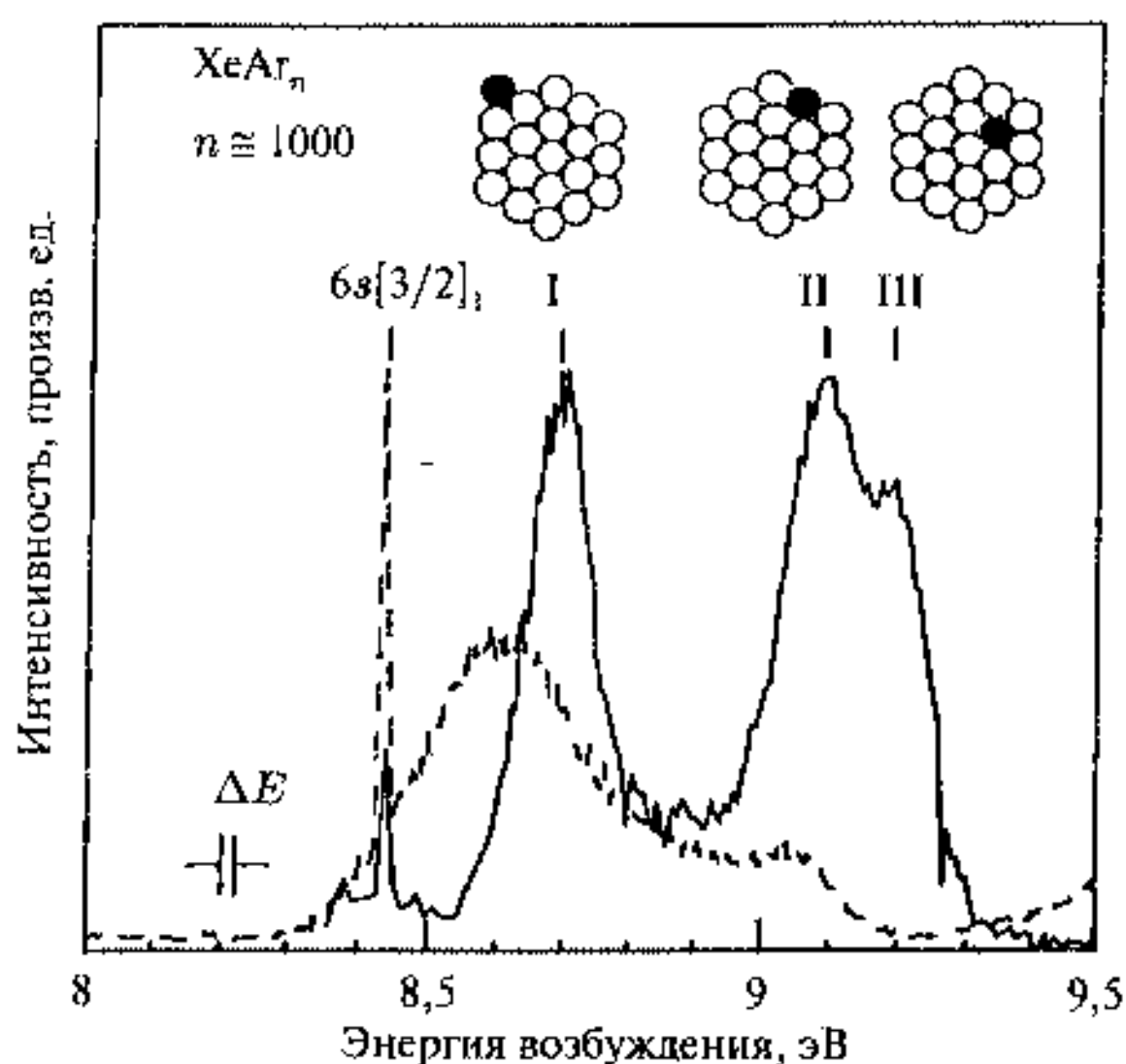


Рис. 9.4. Спектры флуоресценции XeAr_n при $n = 10^3$. Три полосы спектра соответствуют возбуждению атомов ксенона на поверхности кластера (I), внутри поверхности (II) и внутри самого кластера (III). Черными кружками показаны три позиции атомов ксенона [3]

тягиваются друг к другу за счет кулоновского взаимодействия, образуя водородоподобный атом с соответствующими сериями состояний. На рис. 9.3 приведены положения низших из этих состояний. Как это следует также из рис. 9.3, для больших кластеров наблюдается тонкая структура спектров, которая может быть также приписана возникновению экситонов.

Для получения спектров на рис. 9.4 небольшое количество — 10^{-4} — атомов ксенона было растворено в аргоне.

Таким образом, кластеры состоят, в основном, из аргона, и только некоторые из них включают атомы ксенона. Три линии на спектре соответствуют атомам Xe, находящимся на поверхности кластера аргона (I), в поверхностном слое кластера аргона (II) и внутри кластера аргона (III).

Пороги фотоионизации кластеров. Для ионизации нейтральных кластеров инертных газов используется синхротронное излучение монохроматизированное по энергии. Для определения порога ионизации фотоэлектроны, полученные после поглощения кластерами излучения, проходят через специальный анализатор, который фиксирует электроны только с кинетической энергией, близкой к нулевой. При этом выбираются только те кластерные ионы, которые дают электроны нулевой энергии. Это необходимо для определения энергии, которая поглощается кластером. Этот

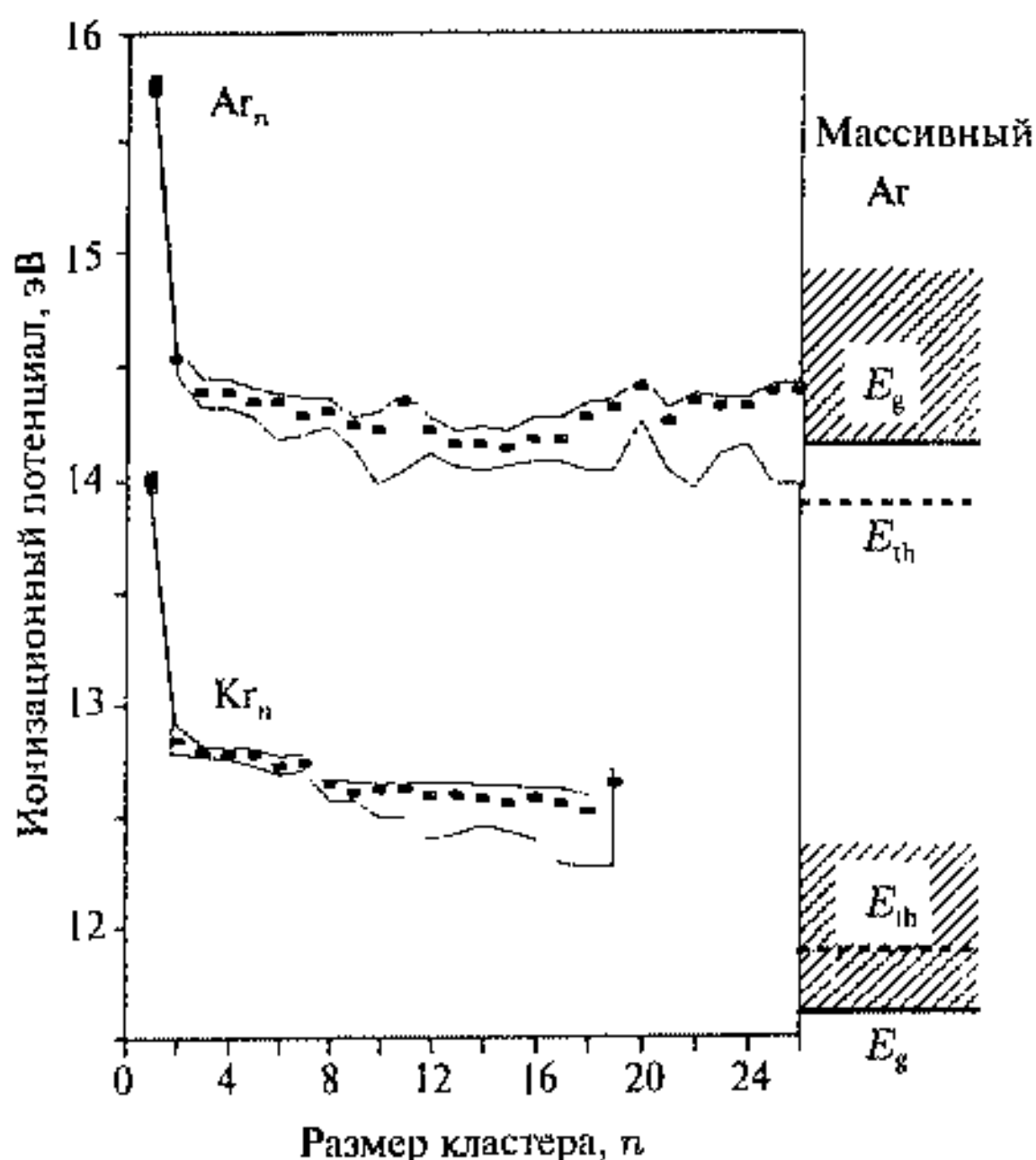
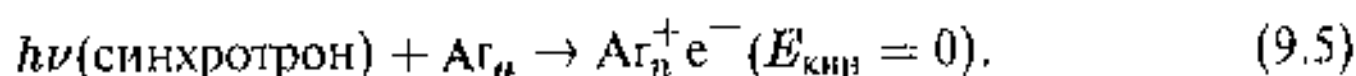


Рис. 9.5. Энергии порогов ионизации для кластеров Ar_n и Kr_n . Значения энергии порогов ионизации для массивных тел отмечены E_{th} . Затененные площади соответствуют экспериментальным ошибкам [5]

процесс может быть записан в виде уравнения

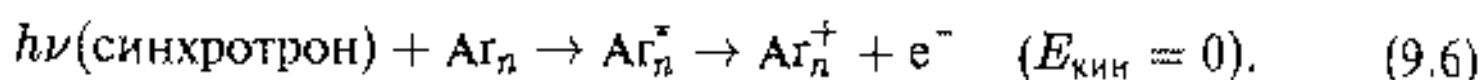


Предполагается, что поглощение фотона не приводит к выбросу атомов из кластера, так что возбужденный и ионизованный кластер включают одно и то же число атомов. Полученные таким способом результаты [4] представлены на рис. 9.5.

Наблюдается сильный скачок энергии ионизации от мономера к димеру в соответствии с понижением энергии связи для димера (см. рис. 9.1). Затем энергия ионизации убывает медленно. Нижний предел E_I , соответствующий массивному твердому телу, наблюдается уже для кластера Ar_{20} , в то время как для Kr_{20} величина E_I составляет разницу в пол-электронвольта. Читатель может отметить, что для металлов величина E_I изменяется значительно медленнее.

Представляет интерес механизм ионизации кластеров. Согласно рис. 9.1, в соответствии с принципом Франка—Кондона, не существует связи между минимумами энергии для потенциалов Ar_2 и Ar_2^+ и прямой фотонный переход между ними невозможен. Вероятный механизм образования ионизованного кластера состоит в том, что вначале образуется

возбужденное состояние нейтрального кластера Ar_n , который подвергается процессу автоионизации (см. рис. 9.1). Процесс ионизации можно представить в следующем виде:



После вертикального перехода нейтрального кластера на уровень энергии Ar_n^* атомы аргона начинают двигаться и система переходит из возбужденного состояния в ионизованное.

9.1.2. Положительно заряженные кластеры инертных газов

Как уже отмечалось ранее, нейтральные кластеры инертных газов прозрачны в видимой части спектра. После ионизации кластера и появления заряда появляется сильное поглощение в этой области, а также в ближней инфракрасной и ультрафиолетовой [6].

Модельные структуры, соответствующие минимуму энергии для положительно заряженных кластеров, оказались весьма гибкими и в качестве примера приведены на рис. 9.6.

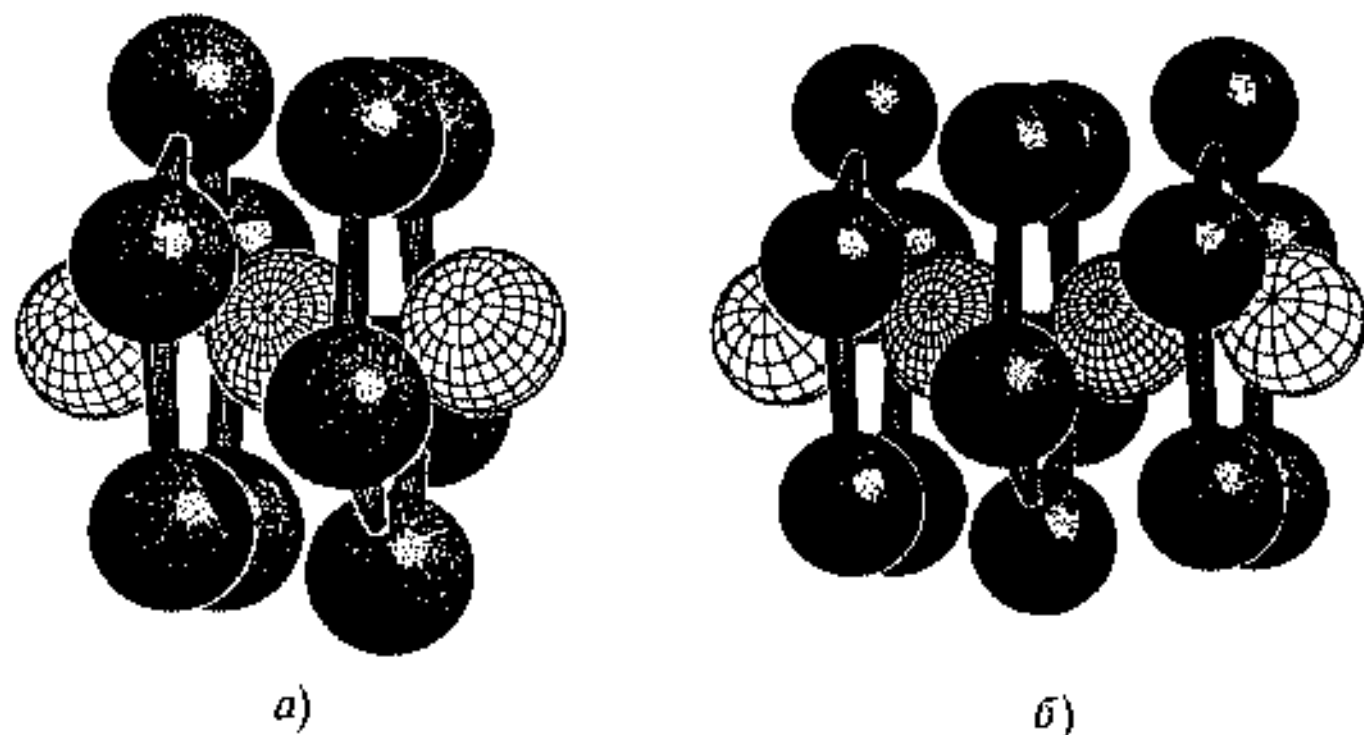
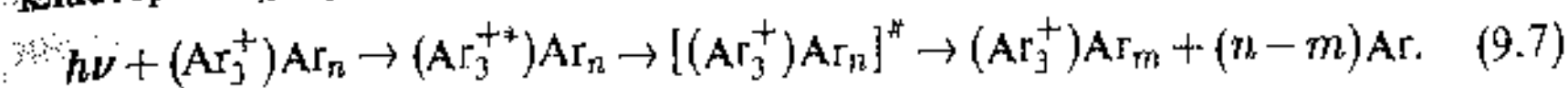


Рис. 9.6. Модели тримерного положительно заряженного иона (светлые сферы) окруженного нейтральными атомами (темные сферы) для кластера с $n = 13$ (а) и тетрамерного положительно заряженного иона, окруженного нейтральными атомами для кластера с $n = 19$ (б) [6]

Для тяжелых инертных газов тримерные и тетрамерные ионы линейны. Электронный заряд распределяется на них следующим образом: 0,25 : 0,5 : 0,25 для тримера и 0,1 : 0,4 : 0,4 : 0,1 для тетрамера. Таким образом, для тетрамера два крайних атома имеют заряд 10 %, а два внутренних атома — 40 % каждый. Эта структура напоминает распределение заряда в димере 50 %–50 %. Заряженные атомы окружены нейтральными, которые поляризованы находящимися рядом зарядами. Нейтральные атомы образуют «кольца» и «короны» вокруг заряженных тримера и тетрамера, которые называются хромофорами, поскольку именно они ответственны за окраску положительно заряженных кластеров. Для тримерного ядра

кластера Ag_n процесс поглощения фотона сводится к следующему



Фотон вызывает электронный переход в хромофоре, при этом возбужденное электронное состояние обозначается как (*), а энергия колебаний как (#). Таким образом, электронная энергия релаксирует в колебательную энергию, которая в свою очередь ведет к выбросу атомов из кластеров. На рис. 9.7 показаны спектры такого оптического поглощения для кластеров He_3^+ и He_{19}^+ .

Спектр тримера состоит из двух линий, третья линия в спектре He_{19}^+ , вероятно, соответствует тетрамеру. Две линии появляются как следствие спин-орбитального взаимодействия. Для сравнения, в случае аргона спин-орбитальное взаимодействие намного меньше и в спектре Ar_3^+ наблюдается только одна линия [5]. При добавлении атомов линии тримера сдвигаются в сторону больших энергий при $n = 19$. Этот сдвиг происходит вследствие влияния колец нейтральных атомов, окружающих тример. Поляризация различна для основного и возбужденного состояния, что приводит к различию в сдвигах линий спектра.

Предполагая, что крайняя низкоэнергетическая линия спектра He_{19}^+ соответствует тетрамерному иону, можно ввести две структуры для этого кластера: $(He_3^+)He_{16}$ или $(He_4^+)He_{15}$. Это могут быть стабильные структуры или структуры, подверженные быстрому электронному обмену или переходами. Эксперимент дает, что время перехода между этими двумя состояниями (время изомеризации) меньше 10 нс [6], но больше времени наблюдения. Это время связано, вероятно, с релаксацией возбуждений в кластере после облучения фотоном.

9.2. Кластеры малых молекул

В этом пункте дается описание свойств нейтральных кластеров, собранных из малых молекул за счет слабых взаимодействий. В случае

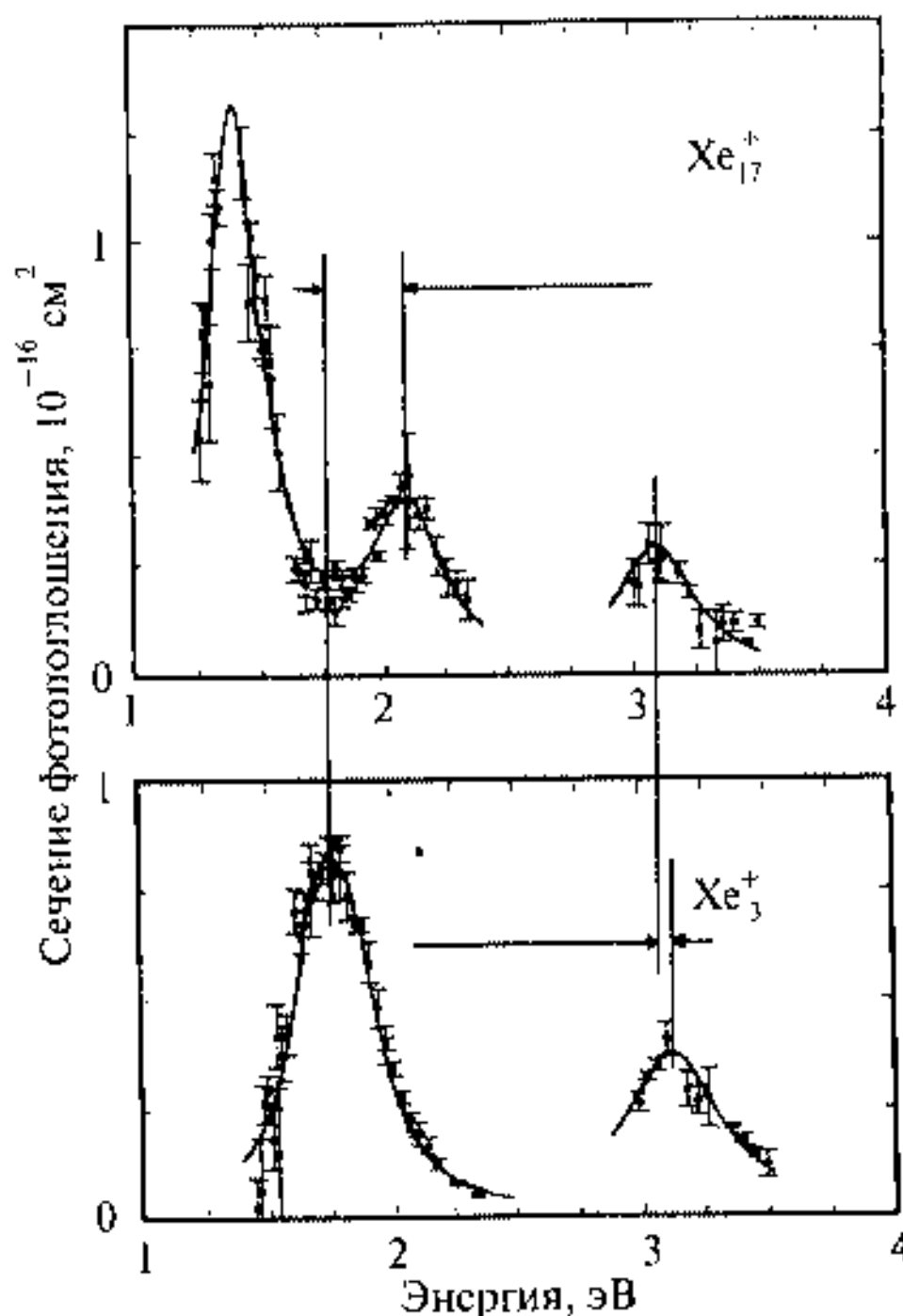


Рис. 9.7. Спектры поглощения He_3^+ и He_{19}^+

стабильных молекул с замкнутыми электронными оболочками такие взаимодействия обуславливаются силами Ван-дер-Ваальса, индукционными силами (при наличии постоянного электрического момента) или водородными связями для молекул, содержащих водород или такие электроотрицательные элементы, как O, N, F. Примерами кластеров с вандерваальсовыми связями являются $(\text{CO}_2)_n$, $(\text{SF}_6)_n$, $(\text{C}_6\text{H}_6)_n$, удельная энергия связи которых менее 100 мэВ, к кластерам с водородными связями относятся $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ с энергией связи менее 300 мэВ. В любом случае, для этих кластеров энергия связи на порядок больше, чем для кластеров инертных газов. Кроме структурных свойств, обусловленных особенностями межмолекулярных связей, читатель найдет данные об электронной структуре, проявляющейся с помощью методов оптической спектроскопии, а также особенности атомного и молекулярного движения, которое сопровождается поглощением энергии кластерами и ее релаксацией. Важное значение, как и для ранее рассмотренных типов кластеров, имеет изучение процессов фотодиссоциации кластеров различного размера.

9.2.1. Структура кластеров

Для нахождения структуры кластера используется, как обычно, процедура минимизации энергии с применением потенциала взаимодействия, который записывается в форме

$$V = V_{\text{rep}} + V_{\text{dis}} + V_{\text{elec}} + V_{\text{ind}}, \quad (9.8)$$

где V_{rep} соответствует силам отталкивания между положениями i и j различных молекул на расстоянии R_{ij}

$$V_{\text{rep}} = \sum_{ij} A_{ij} \exp \{-B_{ij} R_{ij}\}. \quad (9.9)$$

Следующий член представляет собой дальнедействующие вандерваальсовы силы, которые можно ограничить диполь-дипольным членом

$$V_{\text{dis}} = \sum_{ij} \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6 \cdot F_{ij}(R_{ij})}, \quad (9.10)$$

где $F_{ij}(R_{ij})$ — демпфирующая функция, уменьшающая значение величины этого члена на малых расстояниях [7].

Третий член это электростатическая энергия

$$V_{\text{elec}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}, \quad (9.11)$$

который представляет собой взаимодействие между точечными зарядами q_i ; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Последний член связан с наведенным мультипольным моментом в поляризованной молекуле j зарядовым распределением других молекул

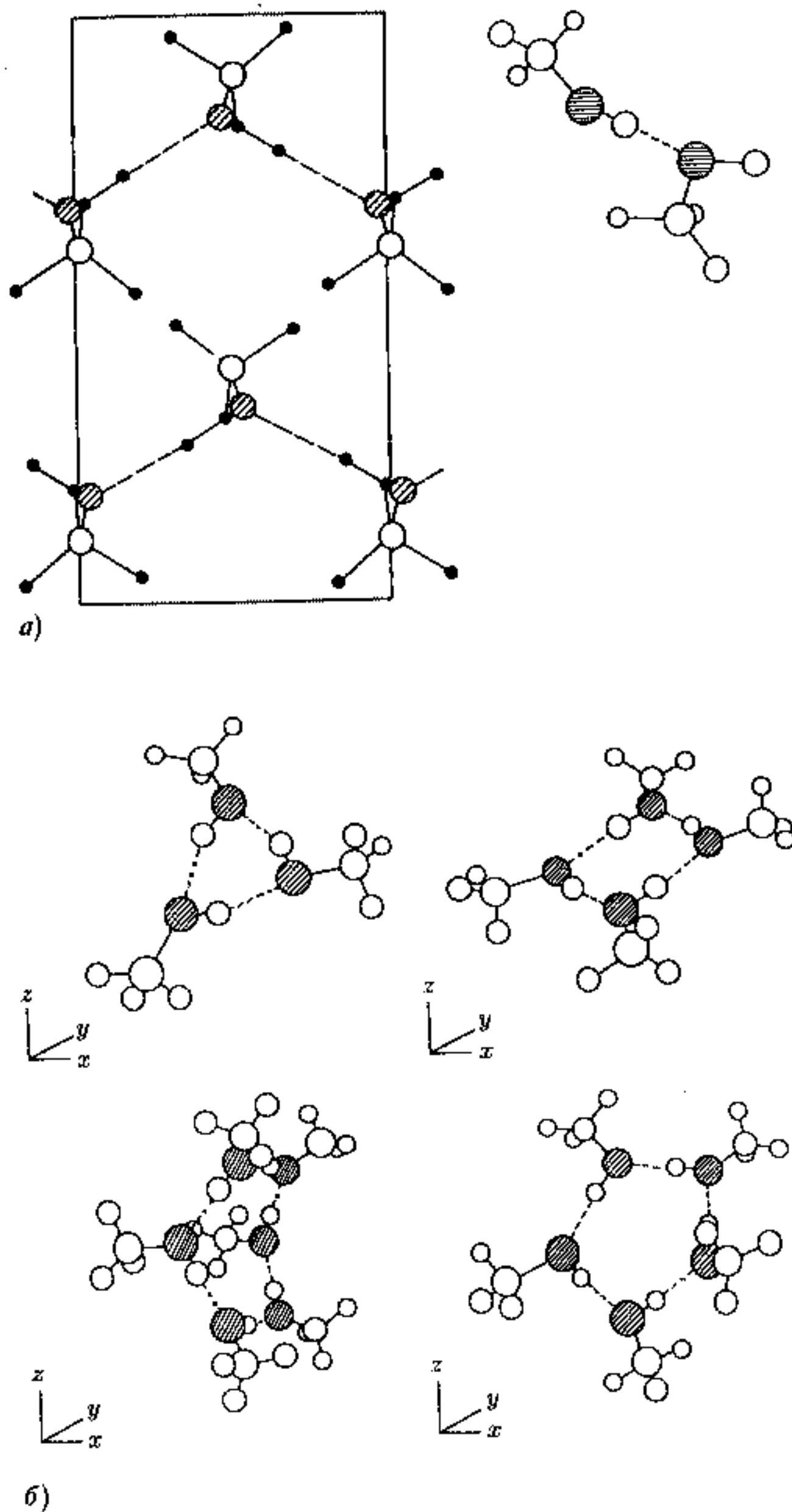


Рис. 9.8. Кристаллическая структура α -метанола с проекцией элементарной ячейки [8] и структура димера (a) и вычисленные конфигурации кластеров метанола для тримера (C_{3h}), тетрамера (C_{4h}), пентамера (C_1) и гексамера (C_2) [9]

в положениях i, j и наоборот. В качестве примера рассматриваются структуры кластера, собранного из молекул метанола (см. рис. 9.8). Массивный молекулярный кристалл метанола образован за счет водородных связей, где атом водорода выступает в виде доноров, а кислород в роли акцептора. Структура α -фазы приведена на рис. 9.8 а.

Кристалл формируется за счет бесконечного числа водородных цепочек с координационным числом два. Переход к кластерам естественно ставит вопрос о влиянии конечности размера кластера на изменение организации по сравнению с бесконечной кристаллической решеткой твердого тела. Структуры кластеров были рассчитаны с применением уравнений (9.9), (9.10) и (9.11) и минимизировании энергии при изменении структуры кластера [9]. Расчеты дали для тримера и тетрамера плоскую структуру кластера, а для пентамера почти плоскую кольцевую структуру с небольшим отклонением группы CH_3 (рис. 9.8 б). Энергия, необходимая для удаления одной молекулы, возрастает от 28,5 кДж/моль для димера, далее 44,9 кДж/моль для тримера к 51,4 кДж/моль для тетрамера, затем опять уменьшается. Для изомеров тримера и тетрамера с цепочечной структурой удельная энергия связи составляет 31,4 кДж/моль, что больше, чем для кольцевой структуры — 24,5 кДж/моль. Возникает вопрос, до какого размера кластера будут образовываться кольцевые структуры, которые для бесконечного кристалла должны переходить в цепочечные. Результаты, полученные для гексамера, показывают, что эта наиболее стабильная структура все еще представляет собой кольцо, но уже не планарное. Кольцевая структура продолжается по крайней мере до $n = 11$. Таким образом, можно заключить, что кольцевая структура действительно является следствием конечного числа молекул, входящих в кластер.

9.2.2. Электронно-колебательная структура и спектроскопия

При исследовании электронной структуры кластеров малых слабо-связанных молекул применяются специфические варианты оптической спектроскопии, связанные с регистрацией ионизованных сепарированных по размеру кластеров в масс-спектрометре. Для этого применяется способ резонансной двойной ионизации. Первый этап в этом процессе состоит в резонансном поглощении фотона, второй этап представляет собой нерезонансное поглощение, приводящее к ионизации кластера. Схема подобного процесса представлена на рис. 9.9.

На первом этапе применяется излучение перестраиваемого лазера, позволяющего настроиться на резонансное поглощение с нижнего колебательного состояния, принадлежащего электронному терму в основном состоянии, на нижнее колебательное состояние терма возбужденного состояния кластера. Второй квант света, уже не резонансный, переводит состояние кластера в ионизованное после удаления электрона [10]. Для того чтобы избежать опасности диссоциации кластера при избытке поглощаемой энергии, применяется контролирование энергии второго кванта, так чтобы его энергия лежала ниже порога диссоциации. При этом предполагается близость энергетических кривых нейтрального и ионизованного кластера.

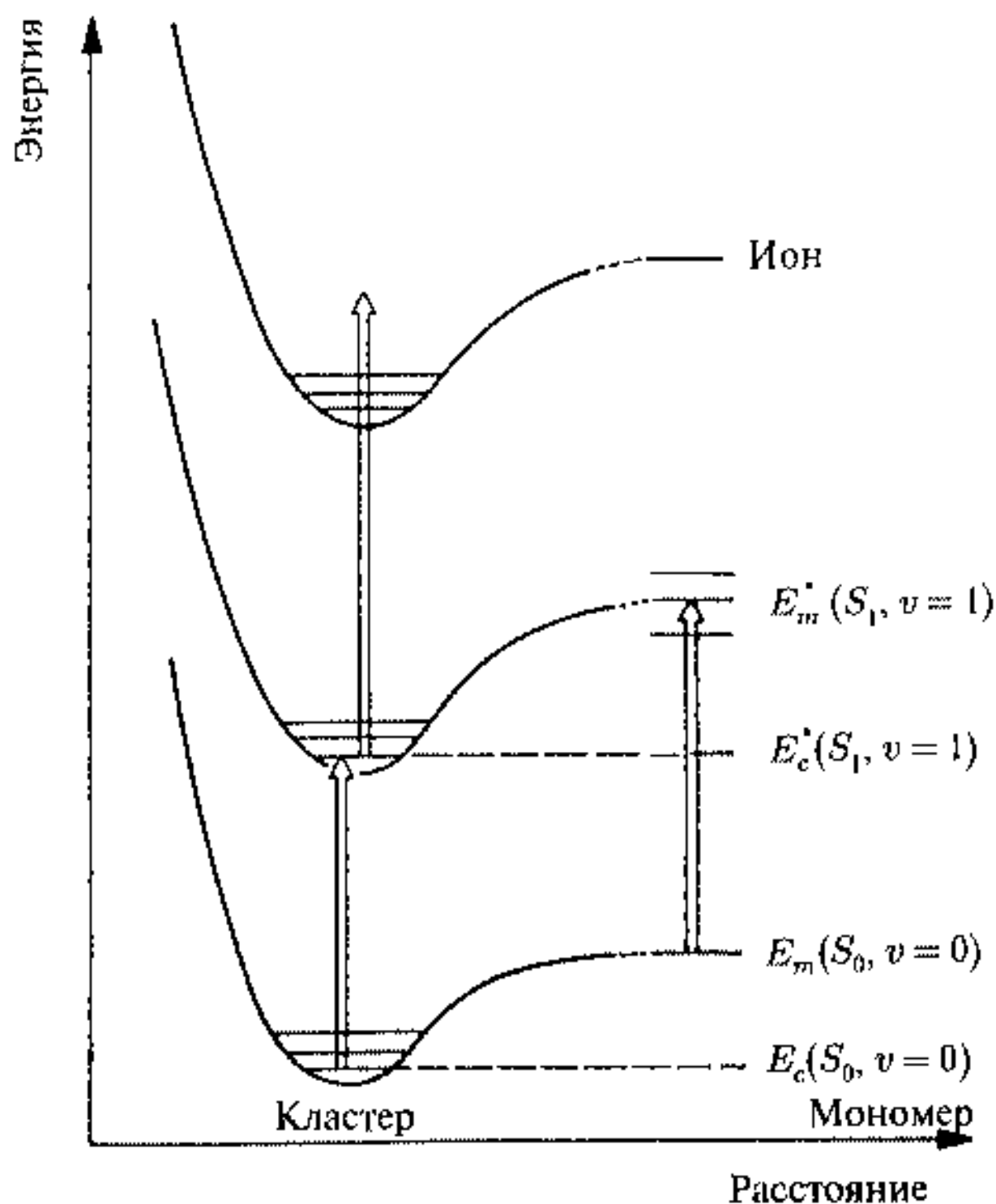


Рис. 9.9. Схема резонансной двухфононной ионизации кластера с энергией E_c . Показаны также положения энергии мономера E_m в основном состоянии (S_0) и возбужденном состоянии (S_1) [10]

Характеристические черты, которые изучаются в такой процедуре, состоят в изучении сдвигов частот поглощения для кластеров различных размеров. Изначально сдвиги возникают из-за различий в энергиях связи кластера в основном состоянии $D_c = E_m - E_c$ и в возбужденном состоянии $D_c^* = E_m^* - E_c^*$. Для мономера поглощение фотона записывается в виде $\hbar\omega_0 = E_m^* - E_m$. Тогда, согласно рис. 9.9, можно записать уравнение

$$\hbar\omega = E_m^* - D_c^* - (E_m - D_c) = E_m^* - E_m + (D_c - D_c^*) = \hbar\omega_0 + \Delta\hbar\omega. \quad (9.12)$$

Частотный сдвиг $\Delta\hbar\omega$ соответствует разности $D_c - D_c^*$. Если потенциалы этих форм одинаковы, то этот сдвиг равен нулю, если энергия связи возбужденного состояния больше (меньше), ожидается красный (голубой) сдвиг.

В качестве примера приведем исследования кластеров бензола [11].

Спектры были получены с помощью методики двойных лазерных частот. Первая частота изменялась вблизи 262 нм, а вторая была подобрана так, чтобы не переводить мономер бензола в ионизованное состояние,

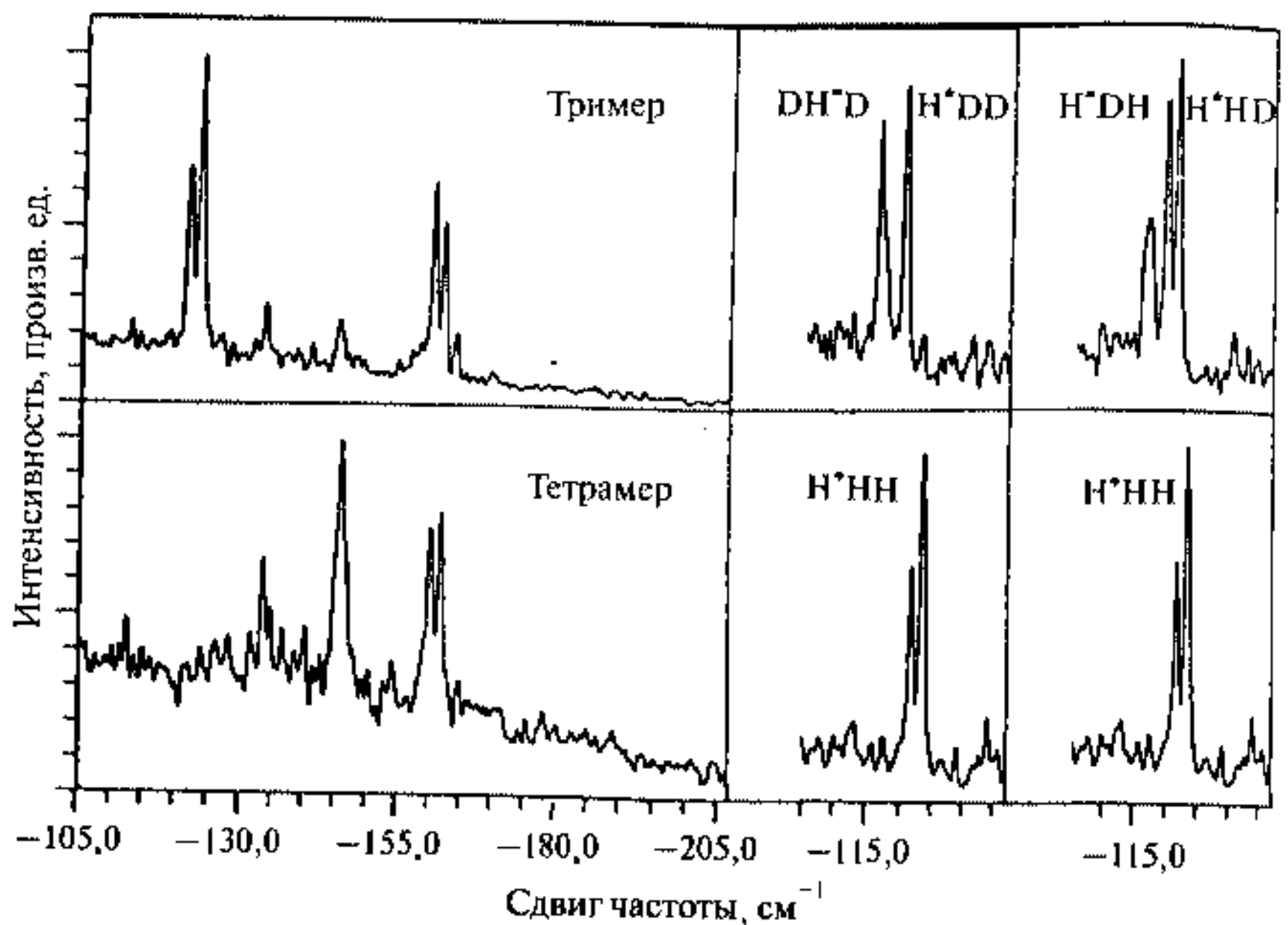


Рис. 9.10. Двухфотонные ионизационные спектры кластеров бензола перехода 0–0

а ионизовать кластеры бензола, которые имеют меньшую энергию ионизации. Затем ионы детектировались на время-пролетном масс-спектрометре. Результаты исследования тримера и тетрамера приведены на рис. 9.10.

Левая часть соответствует спектрам тримера и тетрамера и продуктам фрагментации тетрамера и пентамера. Правая часть соответствует изотопно замещенным спектрам тримера, показывающим экситонное расщепление [11]. В нижней правой части рисунка показан исходный спектр тримера для сравнения.

Спектр тримера показывает сдвиг перехода $v = 0$ на $v' = 0$ из основного в возбужденное состояние кластера при $122,5 \text{ см}^{-1}$ с расщеплением $1,9 \text{ см}^{-1}$. При переходе к тетрамеру линии сдвигаются далее в красную часть спектра, причем линии, расположенные сразу после спектра тримера, связаны с диссоциацией тетрамера. Спектр, соответствующий 0–0 переходам тетрамера расположен при $161,6 \text{ см}^{-1}$ с расщеплением $2,4 \text{ см}^{-1}$. Линия на спектре тетрамера, которая находится перед линией тетрамера, соответствует продуктам диссоциации пентамера. Необходимо отметить, что несмотря на предосторожности в выборе энергии ионизации, диссоциация кластеров все же происходит.

Кроме сдвига, результаты для тримера и тетрамера показывают расщепление спектров, которое связывается с взаимодействием одинаковых атомов в кластере при организации пары типа экситона. Для исследования

этого эффекта были измерены спектры изотопно замещенных тримеров, в которых в одной (обозначена HDD) или двух молекулах бензола (обозначена HDD) атомы водорода замещены на дейтерий. Частота лазера настроена на возбуждение только протонированного кольца бензола (H). Результаты показаны на рис. 9.10 в правой части. В случае, когда только один атом водорода замещен для двух одинаковых и рядом расположенных партнеров H и H*, наблюдается расщепление типа экситонного, в случае также одинарного замещения, но с разными рядом расположенными партнерами — только одна линия. При двойном замещении наблюдаются одиночные линии, но с различными сдвигами в зависимости от расположения возбужденного атома H*. Таким образом, такой подход дает дополнительную информацию о строении кластера.

Колебательная или инфракрасная спектроскопия в лазерном варианте также применяется для исследования колебательной структуры кластеров. Проблема опять состоит в том, чтобы на фоне малых энергетических изменений при поглощении колебательной энергии выделить размерные эффекты нанокластеров.

Для этого используется техника прямого поглощения энергии молекулярными пучками или низкотемпературные болометры, позволяющие детектировать в молекулярном пучке тепловые изменения после поглощения колебательной энергии. Количество кластеров в результате диссоциации после действия лазерного облучения дается выражением

$$P_{\text{diss}} = 1 - \exp \left\{ -\sigma(\omega) \cdot \frac{F}{\hbar\omega} \right\}, \quad (9.13)$$

где $\sigma(\omega)$ — сечение диссоциации, F — энергия лазерного излучения на единицу площади, $\hbar\omega$ — энергия фотона. Спектры диссоциации должны содержать следующую информацию:

- а) сдвиг линии $\Delta\hbar\omega$, который вызывается взаимодействием возбужденного осциллятора с окружающими молекулами и который тем самым дает информацию о структуре кластера (см. (9.12));
- б) ширина линии Γ , включает информацию о времени жизни возбужденного состояния и тем самым информацию о взаимодействии внутрикластерных колебательных мод и межкластерных колебаниях;
- в) сечение диссоциации, которое включает в себя как процесс абсорбции, так и поглощения.

Процесс диссоциации кластера можно представить в виде двух этапов. На первом этапе кластер возбуждается из нулевого колебательного состояния с $v = 0$ и волновой функцией $|\Psi_i\rangle$ в первое возбужденное состояние с $v = 1$ и волновой функцией $|\Psi_s\rangle$. На втором этапе связанное возбужденное состояние диссоциирует и переходит в свободное состояние континуума с $v = 0$ и волновой функцией $|\Psi_f\rangle$. В этом случае с использованием первого порядка теории возмущения для электрического дипольного перехода и Золотое Правило для скорости распада с шириной

линии Γ можно записать выражение для сечения диссоциации [12]

$$\sigma(i \rightarrow f, \omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot |\langle \Psi_i | \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} | \Psi_f \rangle|^2 \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{\pi(E - E_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (9.14)$$

где

$$\Gamma = \pi |\langle \Psi_i | V(q, R) | \Psi_f \rangle|^2. \quad (9.15)$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}$ — дипольный момент перехода, \mathbf{e} — вектор поляризации фотона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, c — скорость света, q — внутренняя координата осциллятора, R — координата диссоциированного состояния. Форма линии в данном выражении соответствует Лорентцевой форме.

Сдвиг линии колебательного спектра перехода ($v = 0 \rightarrow v = 1$) оценивается также по теории возмущений с использованием членов разложения в ряд внутреннего потенциала кластера $U(q)$ с коэффициентами ω_i и Φ_{ij} и потенциала, определяющего диссоциацию кластера, $V(q, R)$ [13]

$$\Delta \hbar \omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} - \sum_j \frac{\Phi_{ij}}{\omega_j} \cdot \frac{\partial V}{\partial q_j}. \quad (9.16)$$

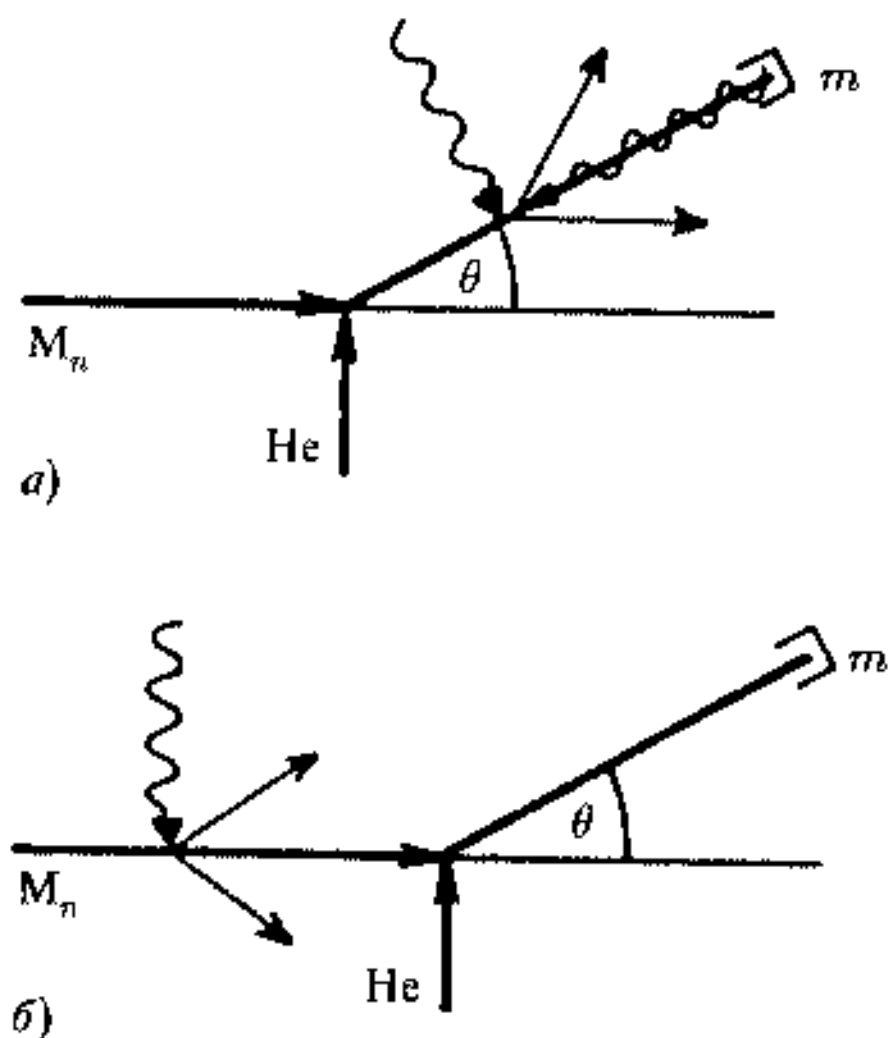


Рис. 9.11. Схема эксперимента для исследования фотодиссоциации разделенных по размеру кластеров: а) облучение лазером кластеров после процесса рассеяния на атомах He; б) облучение лазером холодных кластеров перед рассеянием на атомах He

9.2.3. Фотодиссоциация кластеров

Для получения спектра диссоциации кластеров малых слабозаимодействующих молекул необходимо отобрать их по одному размеру. Это

В качестве примера приведем данные по сдвигу для кластера $(\text{HCN})_3$ [14].

В спектре наблюдаются три моды колебаний ν с разными сдвигами относительно мономера и разными временами жизни преддиссоциационного состояния, которые приписываются линейной конфигурации цианида: $\Delta \nu_1 = -4,7 \text{ см}^{-1}$, $\tau > 140 \text{ нс}$, $\Delta \nu_2 = -80 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 10^{-2} \text{ нс}$, $\Delta \nu_3 = -99 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 2,8 \text{ нс}$ и одна мода с $\Delta \nu = -21 \text{ см}^{-1}$, которая приписывается циклической конфигурации. Это показывает близость энергий связи для циклического и линейного конформера. Вычисления [15] свидетельствуют о дальнейшем увеличении красного сдвига — 144 см^{-1} для пентамера и вплоть до — 170 см^{-1} для массивного цианида.

может быть сделано, например, с помощью метода передачи момента количества движения после рассеяния на атомах гелия [16].

Может быть выполнено две версии этих исследований (см. рис. 9.11).

По методике *a)* кластеры вначале рассеиваются на атомах He для разделения по размерам в соответствии с углами и массами рассеяния. Затем происходит фотодиссоциация пучка кластеров лазерным облучением. Диссоциация кластеров измеряется по изменению интенсивности пучка в зависимости от длины волны лазера и интенсивности. Поскольку процесс рассеяния вносит дополнительную энергию, которая поглощается кластерами, фотодиссоциация идет уже на «теплых» кластерах. По методике *b)* лазерное облучение воздействует на «холодные» кластеры. Метод *a)* предпочтителен для больших кластеров, метод *b)* — для малых кластеров.

В качестве примера рассматриваются данные для кластеров метанола [17, 18].

Спектр димера показан на рис. 9.12.

Спектры характеризуются двумя линиями, положения которых сдвинуты относительно мономера на 7 см^{-1} в красную сторону и на 18 см^{-1} в голубую часть спектра. Ширина линии определяется энергией внутреннего возбуждения кластера и изменяется от $4,0 \text{ см}^{-1}$ для холодного димера до 32 см^{-1} для димера, возбужденного в результате столкновений с атомами He и передачи энергии $\Delta E = 33 \text{ мэВ}$. В этом случае общая ширина линии, вероятно, связана с суммарной огибающей многих линий, определяющих вращение димера. Трактовка сдвигов линий проведена на основе вычислений, согласно рис. 9.8. Возбужденная полоса колебаний CO-группы находится в неэквивалентном положении относительно водородной связи. Красный сдвиг полосы для акцетора вызывается растяжением CO-связи за счет притяжения водородной связи. Голубой сдвиг обусловлен увеличением силовой константы и OH-моды, что приводит к сжатию CO связи.

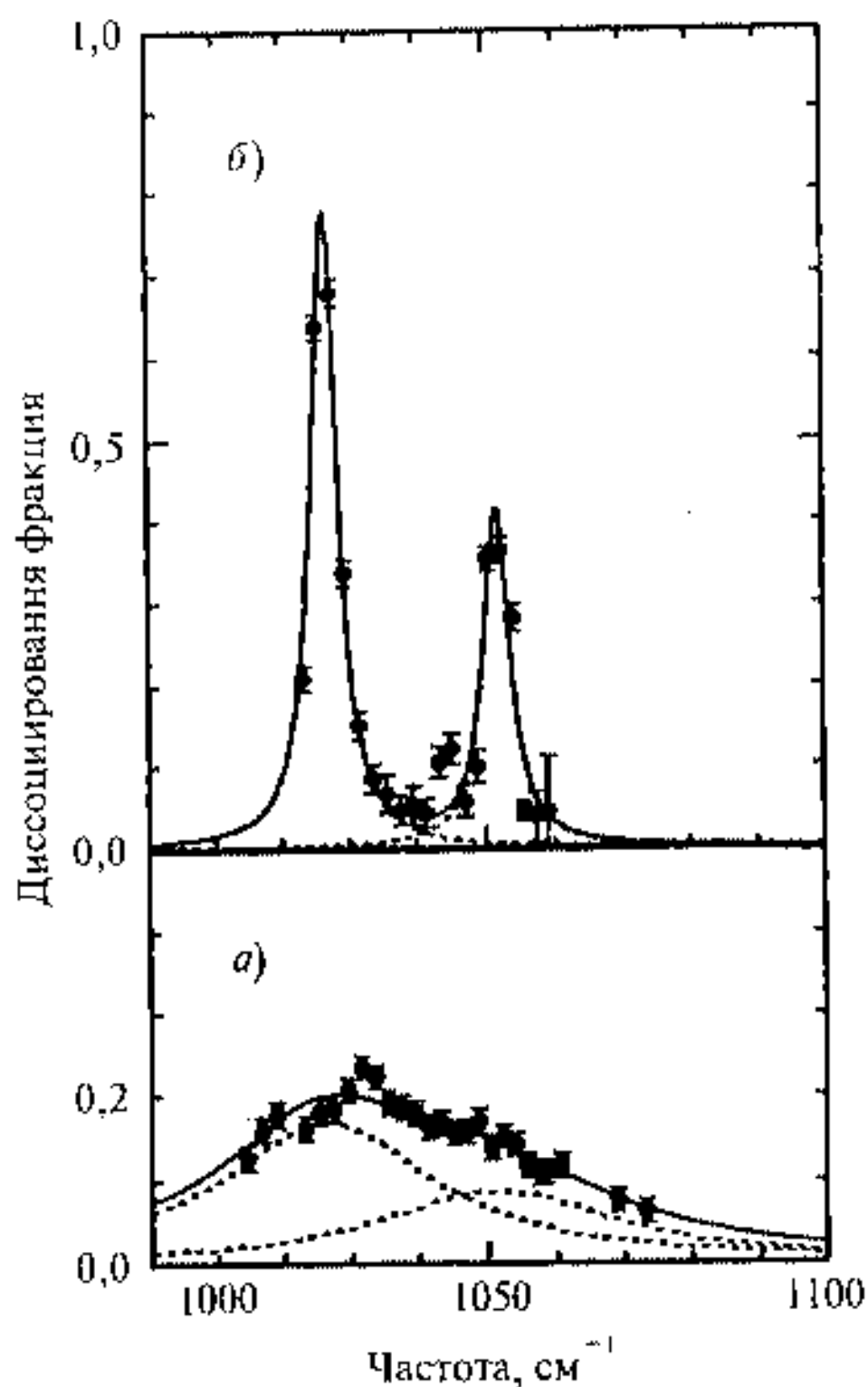


Рис. 9.12. Спектры фотодиссоциации димеров метанола в варианте *a)* [18] и в варианте *b)* [17] (см. рис. 9.11) для холодных димеров

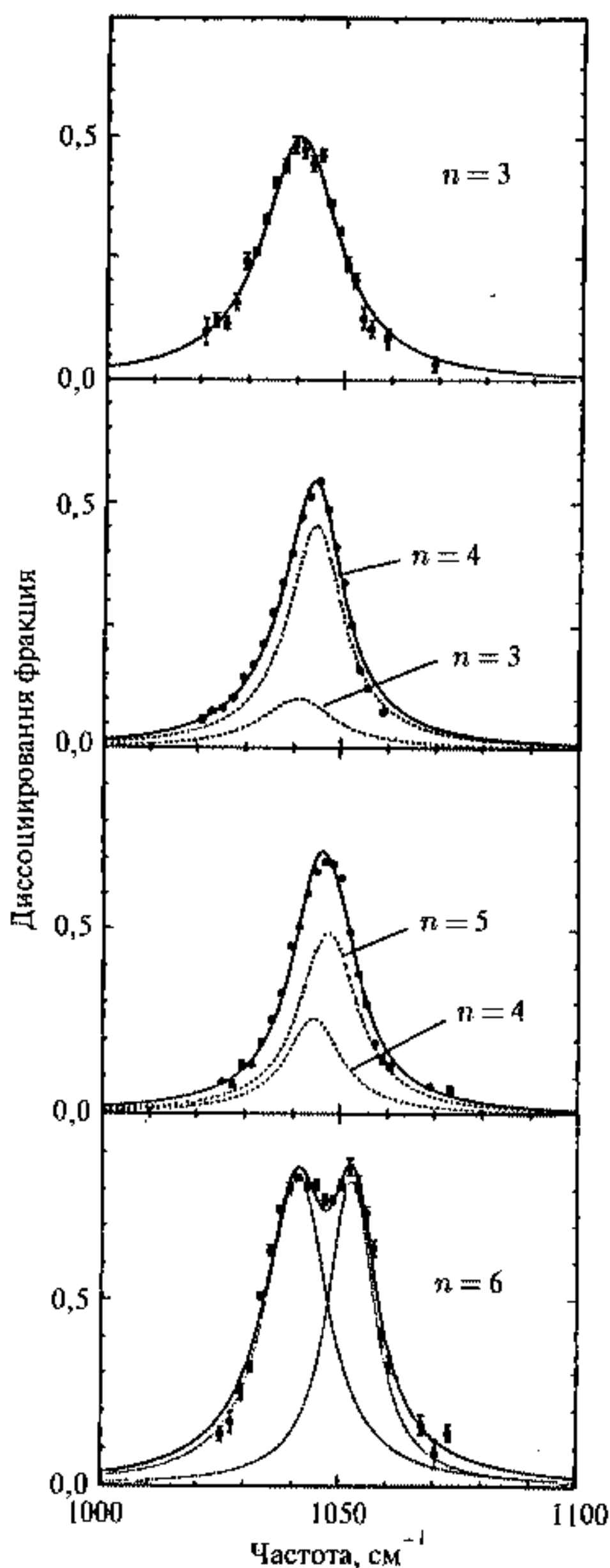


Рис. 9.13. Спектры фотодиссоциации для кластеров метанола с $n = 3, 4, 5$ [18]. Пунктирная линия — результат разложения суммарной огибающей на компоненты Лорентцевой формы

Для тримера, тетрамера и пентамера в спектре диссоциации наблюдается только одна линия с высокочастотным (голубым) сдвигом на $+7 \text{ см}^{-1}$, $+11 \text{ см}^{-1}$, $+15 \text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 9.13).

Спектр опять включает две линии для гексамера со сдвигами $+6 \text{ см}^{-1}$ и $+18 \text{ см}^{-1}$. Расчет планарных конфигураций колец для тримера, тетрамера и пентамера приводит к выводу о том, что все молекулы, образующие кластер, обладают эквивалентными положениями относительно СО связи (см. рис. 9.8). Каждая молекула действует как донор и как акцептор, что и соответствует положению линии между линиями дублета. В случае гексамера опять появляются неэквивалентные положения СО связи, что приводит к появлению двух линий в спектре.

9.2.4. Кластеры воды

Кластеры воды заслуживают отдельного рассмотрения в ряду слабосвязанных кластеров молекул из-за их распространенности и важности в их природе. Кластеры воды образуют жидкую воду и лед. Кластеры воды участвуют в формировании облаков, дождей и во многих других процессах, в частности кислотных дождях и аномальном светорассеянии на облаках. Кластеры воды образуются также при гидратации газовых или молекулярных кластеров, при гидратации макромолекул и белков.

В случае кластеров воды расчеты их структуры и данные эксперимента находятся в хорошем согласии [19].

Значительный прогресс в области лазерной спектроскопии и молекулярной динамики позволил определить ряд свойств кластеров, связанных с их динамической структурой.

На рис. 9.14 приведены расчетные равновесные структуры кластеров воды для тримера, тетрамера и пентамера.

Все вычисления предсказывают почти плоскую структуру, где каждый мономер выступает как донор и как акцептор со свободными атомами водорода, которые ориентированы по одну и по другую сторону кольца. Для гексамера предполагается уже трехмерная структура. При формировании структуры принимается во внимание выигрыш в энергии между максимальным числом связей и минимальными геометрическими напряжениями. Применение лазерной спектроскопии в далекой инфракрасной области — коле-

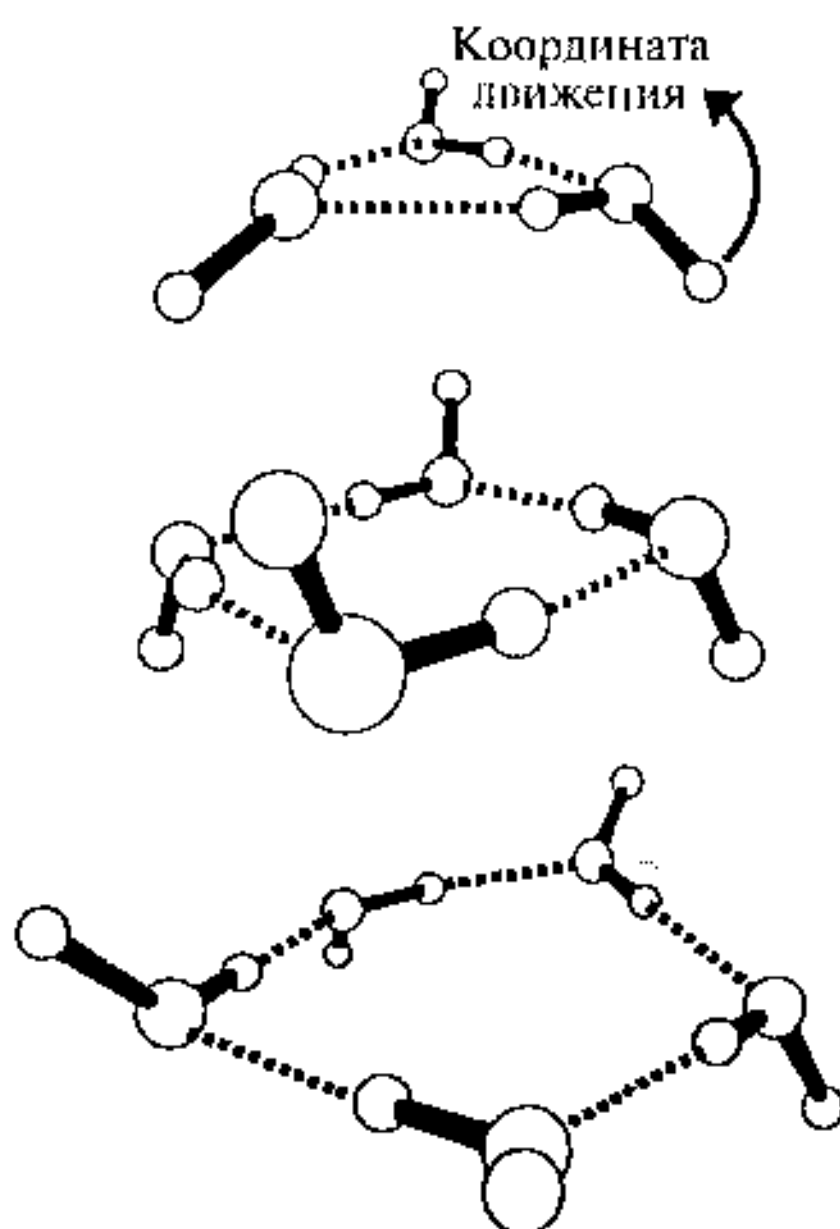
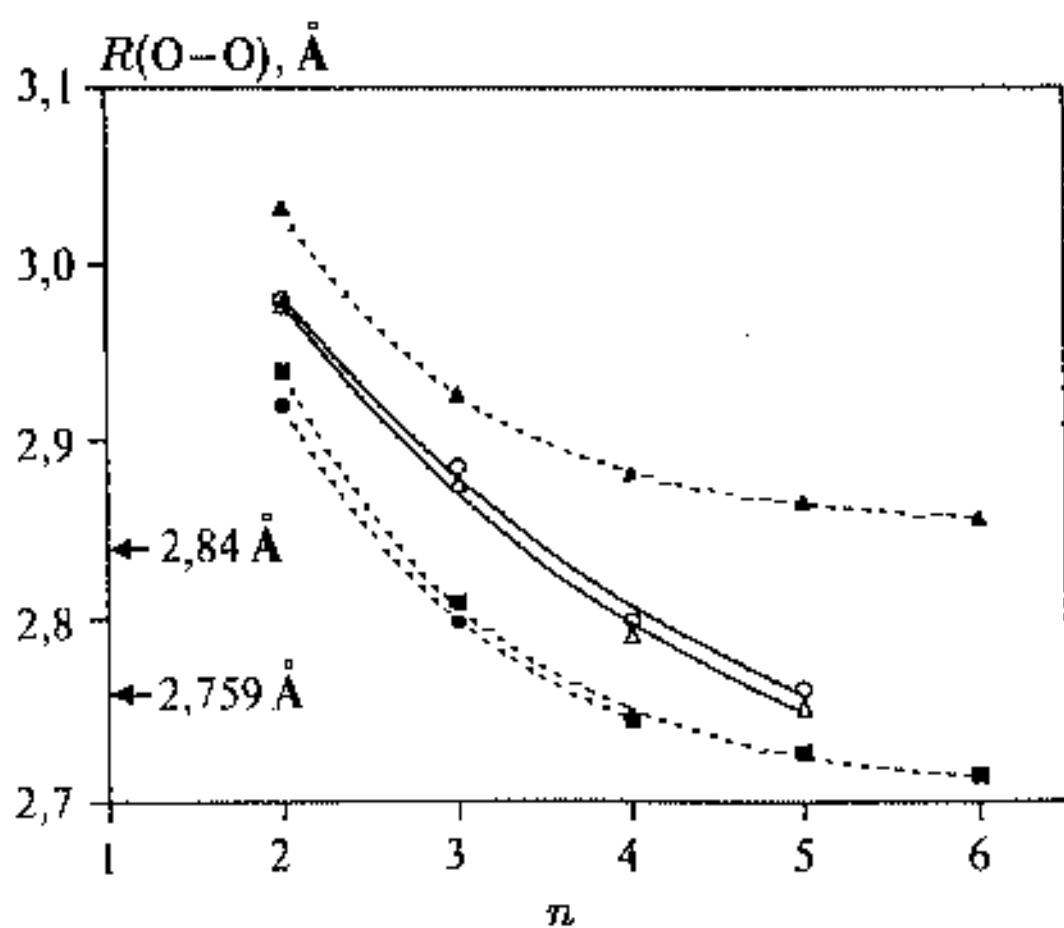


Рис. 9.14. Расчетные равновесные структуры тримера, тетрамера и пентамера молекул воды. Пунктирная линия представляет собой водородные связи. Стрелка показывает асимметричные движения свободного водорода в процессе вращения кластера

Рис. 9.15. Расстояния между атомами кислорода для кластеров воды различного размера. Сплошные линии — экспериментальные данные, пунктирные — расчетные данные по Хартри—Фоку (верхняя кривая) и по теории плотности функции (нижние кривые). Стрелками показаны расстояния 2,84 Å для воды и 2,759 Å для льда.



бательно-вращательной туннельной спектроскопии — подтверждает теоретические расчеты. Кроме того, наличие асимметричного концевых атома водорода создает из несимметричной равновесной конфигурации равновесную конфигурацию в процессе вращения кластера. Полученные спектры позволяют также оценить расстояния O—O для разных размеров кластера. Экспериментальные данные свидетельствуют о поллой структуре гексамера.

Расчеты структур кластеров с помощью стандартных методик (Хартри—Фока или плотности функций) позволяют оценить расстояния между атомами кислорода для разного размера кластера, приведенные на рис. 9.15.

На этом же рисунке приведены данные спектроскопии, которые свидетельствуют об уменьшении расстояния O—O с увеличением размера кластера от 3 Å до 2,7 Å. На рисунке отмечены также данные для расстояний O—O для воды (2,84 Å) и для льда (2,759 Å). Расчеты предсказывают дальнейшее уменьшение расстояния между атомами кислорода вплоть до гексамера, обладающего поллой структурой, вероятно ответственной за структуру льда.

Литература к главе 9

1. *Barker J. A.* Interatomic potentials for inert gases from experimental data // *Rare Gase Solids*. L.: Academic Press, 1977. Vol. 1.
2. *Stapelfeldt J., Wormer J., Moller T.* // *Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 62. P. 98.
3. *Scharf D., Jortner J., Landman U.* // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88. P. 495.
4. *Gantefor G., Broker G., Holub-Krabbe E., Ding A.* // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91. P. 7972.
5. *Haberland H.* Rare Gas Clusters // *Clusters of atoms and molecules* / Ed. H. Haberland. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 375.
6. *Haberland H., Issendorf B., Kolar Th., Kornmeier H., Ludewig, Ch., Risch A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 3290.
7. *Ahlrichs R., Penco R., Scoles G.* // *Chem. Phys.* 1997. Vol. 19. P. 119.
8. *Torrie V. H., Weng S. X., Powell B. M.* // *Mol. Phys.* 1989. Vol. 67. P. 575.
9. *Buck U., Gu X. J., Lauenstein Ch., Rudolph A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. P. 6017.
10. *Leutwyler S., Bosinger J.* // *Chem. Rev.* 1990. Vol. 90. P. 489.
11. *Bornsen K. O., Lin S. H., Seltze H. L., Schlag E. W.* // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 1299.
12. *Beswick J. A.* // *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes* / Ed A. Weber, NATO ASI Series C212. Dordrecht: Reidel, 1987. P. 563.
13. *Mills I. M.* // *Molecular Spectroscopy* / Eds K. N. Rao, C. W. Mathews. N. Y.: Academic Press, 1972. P. 115.
14. *Juck K. W., Miller R. E.* // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88. P. 2196.
15. *Kurnig L. I., Lischka H., Karpfen A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. P. 2469.
16. *Buck U., Meyer H.* // *J. Chem. Phys.* 1986. P. 4854.
17. *Huisken F., Siemmler M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. Vol. 144. P. 391.
18. *Buck U., Gu X. J., Lauenstein X. J., Rudolph A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. P. 6017.
19. *Liu K., Cruzan J. D., Saykally R. J.* // *Science*. 1996. Vol. 271. P. 929.

Глава 10

Кластерные реакции

Результат оказался не столь удачным, как ожидал Гаррис. Плоды работы были уж очень ничтожны. На сковороде было шесть штук яиц, а получилось не более чайной ложки какой-то подгоревшей неаппетитной бурды.

Джером К. Джером.
Трое в одной лодке, не считая собаки

Большинство кластерных реакций начинаются после возникновения возбужденного кластерного состояния под действием того или иного источника энергии. Двухатомная молекула диссоциирует при энергиях выше пороговой практически за время колебательного состояния, т. е. за время около 10^{-13} с. С другой стороны, макроскопический фрагмент какого-либо материала, объемом несколько кубических сантиметров при комнатной температуре может испарять атомы бесконечно долго, в то время как его термическая энергия превышает в 10^{19} атомную энергию связи. Все дело в том, что эта энергия распределяется по $3n$ колебательным степеням свободы и тем самым становится значительно меньше энергии связи. В кластере при числе атомов, например, $n = 100$ осуществляется промежуточный вариант, когда после возбуждения кластера проходят времена порядка пикосекунд или наносекунд, прежде чем кластер диссоциирует или будет вовлечен в какую-нибудь другую реакцию. В связи с этим развиваются различные подходы, использующие возбужденное состояние кластера: теория РРК, теория промежуточного комплекса РРКМ, развитая Маркусом, теория фазового пространства и т. д. для оценки скорости реакции и ее размерной зависимости. Эти приближения позволяют оценить временные интервалы возникновения и снятия возбуждения кластеров и протекания реакции. Необходимы, однако, экспериментальные методы для определения ряда энергетических величин, входящих в расчетные выражения, например, определение энергии диссоциации возбужденного состояния кластера.

В связи с этим данная глава кроме обсуждения основных моментов теоретических моделей включает данные экспериментов для определения ряда количественных оценок. Рассматриваются примеры различных типов реакций.

10.1. Модель РРК

Модель РРК названа по именам Райса, Рамспергера и Касселя (см., например, [1]), которые предложили простую теоретическую модель скорости диссоциации возбужденных молекул.

Основное положение модели состоит в том, что возбужденная молекула или кластер включает s гармонических осцилляторов, которые сильно спарены, так что энергия может перераспределяться между осцилляторами. Реакция идет тогда, когда на одном каком-либо осцилляторе случайно аккумулируется энергия больше, чем некоторая критическая энергия E_0 . Такой осциллятор можно уподобить разорванной связи в кластере. Тогда вероятность протекания реакции определяется числом способов распределения энергии среди осцилляторов с энергией больше E_0 на каком-либо осцилляторе, деленным на число способов распределения энергии. Высокотемпературная статистика даст число путей распределения энергии E среди s осцилляторов в виде

$$\frac{(E - E_0)^{s-1}/(s-1)!}{E^{s-1}/(s-1)!} = \left[\frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1} \quad (10.1)$$

и скорость реакции

$$k(E) = A \left[\frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1}, \quad (10.2)$$

где A — постоянная величина, относящаяся к частоте колебаний осциллятора с учетом того, что энергия перераспределяется ν раз в секунду.

Квантовая версия этой модели дает более точные результаты. Для s осцилляторов с одной и той же частотой число способов распределения j квантов среди осцилляторов дается выражением $\frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$, так что если определить $p = E/(h\nu)$ и $q = E_0/(h\nu)$, то вероятность реакции определяется как

$$\frac{(p - q + s - 1)!(p - q)!(s - 1)!}{(p + s - 1)!p!(s - 1)!} = \frac{p!(p - q + s - 1)!}{(p + s - 1)!(p - q)!}, \quad (10.3)$$

а скорость реакции

$$k(E) = A \frac{p!(p - q + s - 1)!}{(p + s - 1)!(p - q)!}. \quad (10.4)$$

Если рассмотреть эти выражения для различных частот осцилляторов, то выражения, естественно, усложнятся.

10.2. Модель РРКМ и переходное состояние

Модель РРК была развита Маркусом и получила название модель РРКМ [2].

Важным элементом этой модели является введение переходного состояния для вычисления константы скорости реакции. Поскольку воз-

можно разделить электронных и ядерных движений, химическая реакция может быть рассмотрена со стороны потенциальной энергии электронов и ход самой реакции может быть представлен траекторией на потенциальной поверхности электронов. Вообще говоря, поскольку кластер может иметь множество внутренних степеней свободы, поверхность потенциальной энергии должна носить многомерный характер, что должно привести к очень сложным траекториям. После введения переходного состояния, которое соответствует потенциальной энергии, разделяющей исходные компоненты от продуктов реакции, остаются только траектории, пересекающие эту поверхность. Затем скорость реакции определяется по скорости прохождения траектории через промежуточное состояние. Таким образом, скорость реакции вычисляется путем рассмотрения свойств переходного состояния, которое рассматривается с помощью термодинамического подхода, хотя и не является стабильным.

Обычно рассматриваются два основных приближения РРКМ:

- 1) все рассматриваемые энергетические состояния доступны и равно заселены;
- 2) перераспределение энергии среди состояний после возбуждения кластера происходит быстрее, чем его диссоциация.

Эти предположения позволяют вычислить скорость прохождения траекторий через переходное состояние. На рис. 10.1 приведена схема реакции, например, при диссоциации кластера, с использованием переходного состояния.

С помощью статистической механики скорость диссоциации записывается как отношение плотности квантовых состояний переходного

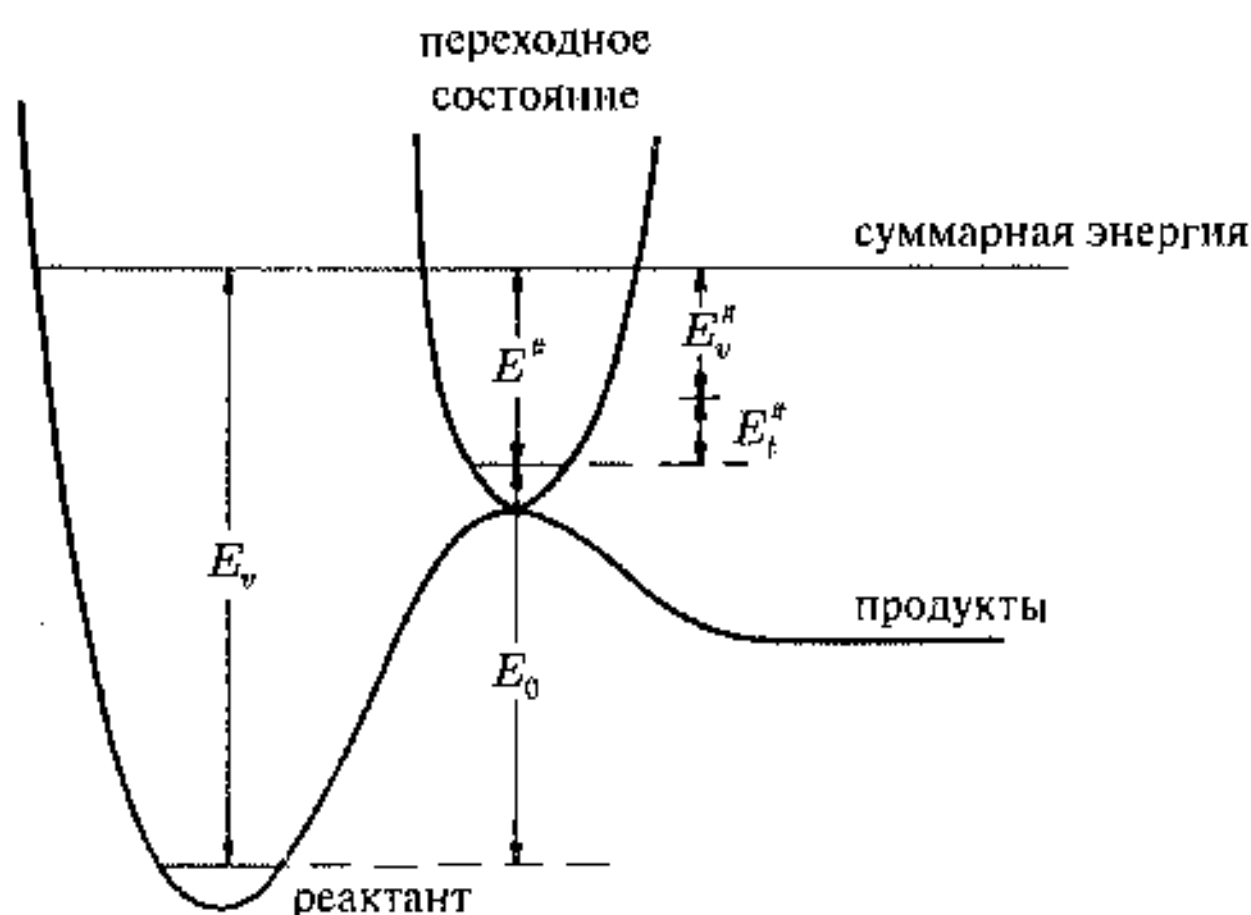


Рис. 10.1. Схема реакции с изображением потенциала переходного состояния на вершине активационного барьера реакции

состояния $\rho(E^\ddagger)$ к плотности состояний стабильной конфигураций $\rho(E_v)$

$$K(E) = \frac{\nu \rho(E^\ddagger)}{2\rho(E_v)}, \quad (10.5)$$

где ν — частота перехода через промежуточное состояние. Коэффициент 2 появляется из-за обратимости прямой и обратной реакций и из соображений, что рассматривается скорость только прямых реакций. При движении через переходное состояние одна из колебательных степеней свободы используется как внутреннее поступательное движение. Так, $\rho(E^\ddagger)$ может быть выражена в виде

$$\rho(E^\ddagger) = \sum N(E_v^\ddagger) \rho(E_t^\ddagger), \quad (10.6)$$

где $N(E_v^\ddagger)$ — сумма по всем колебательным состояниям с энергией E_v^\ddagger , а $\rho(E_t^\ddagger)$ — плотность поступательных состояний с энергией E_t^\ddagger , где $E_t^\ddagger = E^\ddagger - E_v^\ddagger$. Теперь надо определить $\rho(E_t^\ddagger)$. Энергия уровней для перемещения частицы массы μ в прямоугольной яме с одним измерением длиной δ дается формулой

$$E_t^\ddagger = \frac{k^2 h^2}{8\mu \delta^2}. \quad (10.7)$$

Плотность состояний $\rho(E_t^\ddagger)$ получается из выражения

$$\rho(E_t^\ddagger) = \frac{dk}{dE_t^\ddagger} = \left(\frac{2\mu \delta^2}{h^2 E_t^\ddagger} \right)^{1/2}. \quad (10.8)$$

Частота перехода через переходное состояние определяется скоростью перехода частицы массы μ через одномерную яму, деленную на длину ямы

$$\nu = \frac{(2E_t^\ddagger/\mu)^{1/2}}{\delta}. \quad (10.9)$$

После подстановки выражений (10.6), (10.8) в (10.9) получаем простое выражение

$$k(E) = \frac{N(E^\ddagger)}{h\rho(E_v)}, \quad (10.10)$$

где $N(E^\ddagger)$ — сумма колебательных состояний в переходном состоянии, которую можно представить как $\sum N(E_v^\ddagger)$. Таким образом, выражение (10.10) представляет собой скорость диссоциации кластера с внутренней энергией E . Принято называть выражение $N(E^\ddagger)/h$ потоком, $F(E)$, через переходное состояние. Если включить в формулу (10.10) вращательные степени свободы то,

$$k(E, J) = \frac{F(E, J)}{\rho(E, J)} = \frac{\sigma(2J+1)N(E^\ddagger - B^\ddagger J(J+1))}{h(2J+1)\rho(E - BJ(J+1))}. \quad (10.11)$$

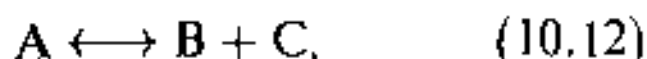
Предполагается, что форма фазового пространства для стабильного и переходного состояния сферические, что дает константы вращения

V и V^* , σ характеризует степень вырождения путей реакции. Существуют несколько способов вычисления $N(E)$ и $\rho(E)$, например рассмотрение кластера как суммы гармонических осцилляторов, однако классическое приближение неудовлетворительно и применяется ряд более эффективных полуклассических и квантовых методов расчета [1].

10.3. Модель фазового пространства

Модель фазового пространства ведет свое происхождение из оценок скоростей ядерных реакций и образования компаунд-ядра. В отличие от РРКМ она не касается переходного состояния, а включает в рассмотрение продукты реакции и применение принципов микроскопической обратимости реакции [3].

Рассмотрим реакцию



координаты которой представлены на рис. 10.2.

При равновесии можно записать

$$k_1[A] = k_2[B][C] \quad (10.13)$$

и исходя из принципа микроскопической обратимости

$$R_{A \rightarrow B+C}(E, J) = R_{B+C \rightarrow A}(E - E_0, J), \quad (10.14)$$

где $R_{A \rightarrow B+C}(E, J)$ — суммарная скорость превращения исходных веществ с энергией E и угловым моментом J в продукты реакции $B + C$.

Скорость прямой реакции записывается в виде

$$R_{A \rightarrow B+C}(E, J) = k_A(E, J) \rho_v^A(E - E_r^A) S_r^A, \quad (10.15)$$

где $\rho(E - E_r^A)$ — плотность колебательных состояний кластера A с суммарной энергией E и вращательной энергией E_r^A , S_r^A — фактор вырождения ($(2J + 1)^2$ для сферы).

В случае обратной реакции для продуктов ($B + C$) следует учитывать не только колебательные и вращательные степени свободы, но также и поступательные степени свободы, поскольку происходят столкновения между фрагментами. В результате

$$R_{B+C \rightarrow A}(E - E_0, J) = \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_B \sigma_C} \right) S_r^A \iint k_{BC}(E_r, E_t, J) \rho_t(E_t) dE_t \times \\ \times \rho_v(E - E_0 - E_{tr}) dE_{tr}, \quad (10.16)$$

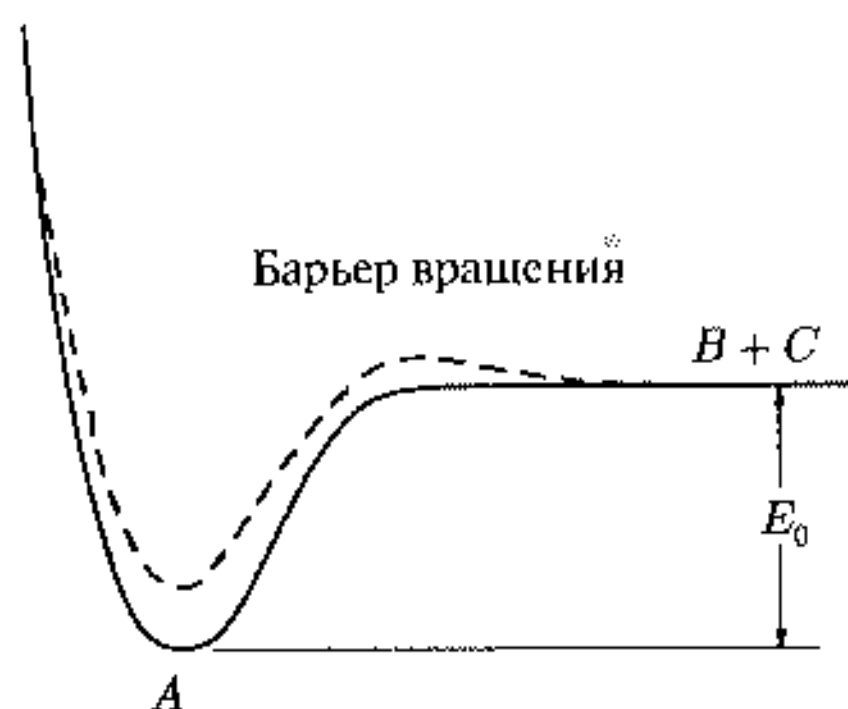


Рис. 10.2. Схема реакции без активационного барьера (за исключением барьера вращения)

где $k_{BC}(E_r, E_t, J)$ — парциальная скорость реакции при вращательной E_r и поступательной энергии E_t при формировании кластера после столкновения фрагментов с угловым моментом J , $\rho_t(E_t)$ — плотность трансляционных состояний, $\rho_v(E - E_0 - E_{tr})$ представляет собой плотность колебательных состояний $B + C$ для энергии $E - E_0 - E_{tr}$, где $E_{tr} = E_t + E_r$, E_0 — нулевая точка отсчета разницы энергии между реагентом и продуктом, S_r' — пространственный фактор вырождения $(2J + 1)$, $(\sigma_A/\sigma_B\sigma_C)$ — отношение чисел вращательной симметрии в вырождении путей химической реакции. После комбинирования (10.14–10.15) получается выражение для константы скорости прямой реакции

$$k_A(E, J) = \sigma_A S_r' \int \frac{k_{BC}(E_r, E_t, J) \rho_t(E_t) dE_t \rho_v(E - E_0 - E_{tr}) dE_{tr}}{\sigma_B \sigma_C S_r^A \rho_v^A(E - E_r^A)}. \quad (10.17)$$

С учетом орбитального момента L и вращательного момента J разрешенные значения для J

$$|J_r - L| \leq J \leq J_r + L.$$

Скорость реакции образования кластера при столкновении с угловым моментом J будет

$$k_{BC}(E_r, E_t, J) = \frac{vn\hbar^2}{2\mu E_t} \times P_{ro}(E_t, E_r, J). \quad (10.18)$$

Здесь $P_{ro}(E_t, E_r, J)$ — плотность вращательных и орбитальных состояний, v — скорость. Плотность трансляционных состояний

$$\rho_t(E_t) dE_t = \frac{\mu^2 v}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot dE,$$

а сумма вращательных и орбитальных состояний при данной E_{tr} и J определяется как

$$\Gamma_{ro}(E_{tr}, J) = \int P_{ro}(E_t, E_r, J) dE_t. \quad (10.19)$$

Тогда окончательная формула для $k_A(E, J)$ дается в виде

$$k_A(E, J) = \sigma_A S_r' \int_{E_{tr}^+}^{E-E_0} \frac{\rho_v(E - E_0 - E_{tr}) \Gamma_{ro}(E_{tr}, J) dE_{tr}}{\sigma_B \sigma_C S_r^A \hbar \rho_v^A(E - E_r^A)}. \quad (10.20)$$

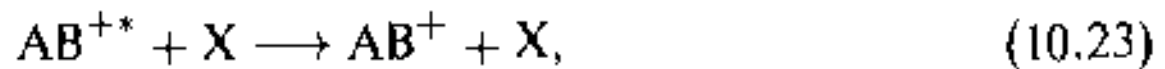
Это выражение получено для мономолекулярной диссоциации кластера.

В качестве применения модели фазового пространства рассмотрим реакцию присоединения, приводящую к росту кластера, например,



Подобные реакции обычно происходят в два этапа. Вначале образуется метастабильное состояние. Затем это состояние либо стабилизируется за счет столкновений, либо разваливается на первоначальные реагенты.

Можно записать



где X — A , B или какая-либо другая молекула. Рассматриваются условия, когда скорость стабилизации возбужденного состояния кластера намного больше испускания излучения. При этом предполагается также, что образование метастабильного состояния AB^{+*} из A^+ и B и его стабилизация происходят за время столкновения. Тогда скорость образования фрагмента AB^+ зависит от скорости образования метастабильного состояния, и если оно существует достаточно долго, то стабилизируется за счет столкновений. Анализ процессов (10.22–10.24) дает коэффициент третьего порядка

$$k_3 = \frac{k_f k_s}{k_b + k_s [X]}, \quad (10.25)$$

где k_f — константа скорости образования AB^{+*} , k_s — константа скорости стабилизации, k_b — константа скорости мономолекулярной диссоциации AB^{+*} . Скорость диссоциации записывается в виде

$$k_b(E, J) = \frac{F^{\text{orb}}(E, J)}{\rho(E, J)}, \quad (10.26)$$

где $F^{\text{orb}}(E, J)$ — поток через переходное состояние с энергией E и угловым моментом J , а $\rho(E, J)$ — плотность состояний метастабильного фрагмента AB^{+*} . Для вычисления k_3 выражение (10.26) вводится в (10.25) и усредняется по распределению E и J в метастабильном фрагменте (аддукте). В результате

$$k_3 = \frac{\int \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \int \frac{2J F^{\text{orb}}(E, J) k_f k_s dJ dE}{k_b(E, J) + k_s [x]} dE}{\int \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \int 2J F^{\text{orb}}(E, J) dJ dE} \quad (10.27)$$

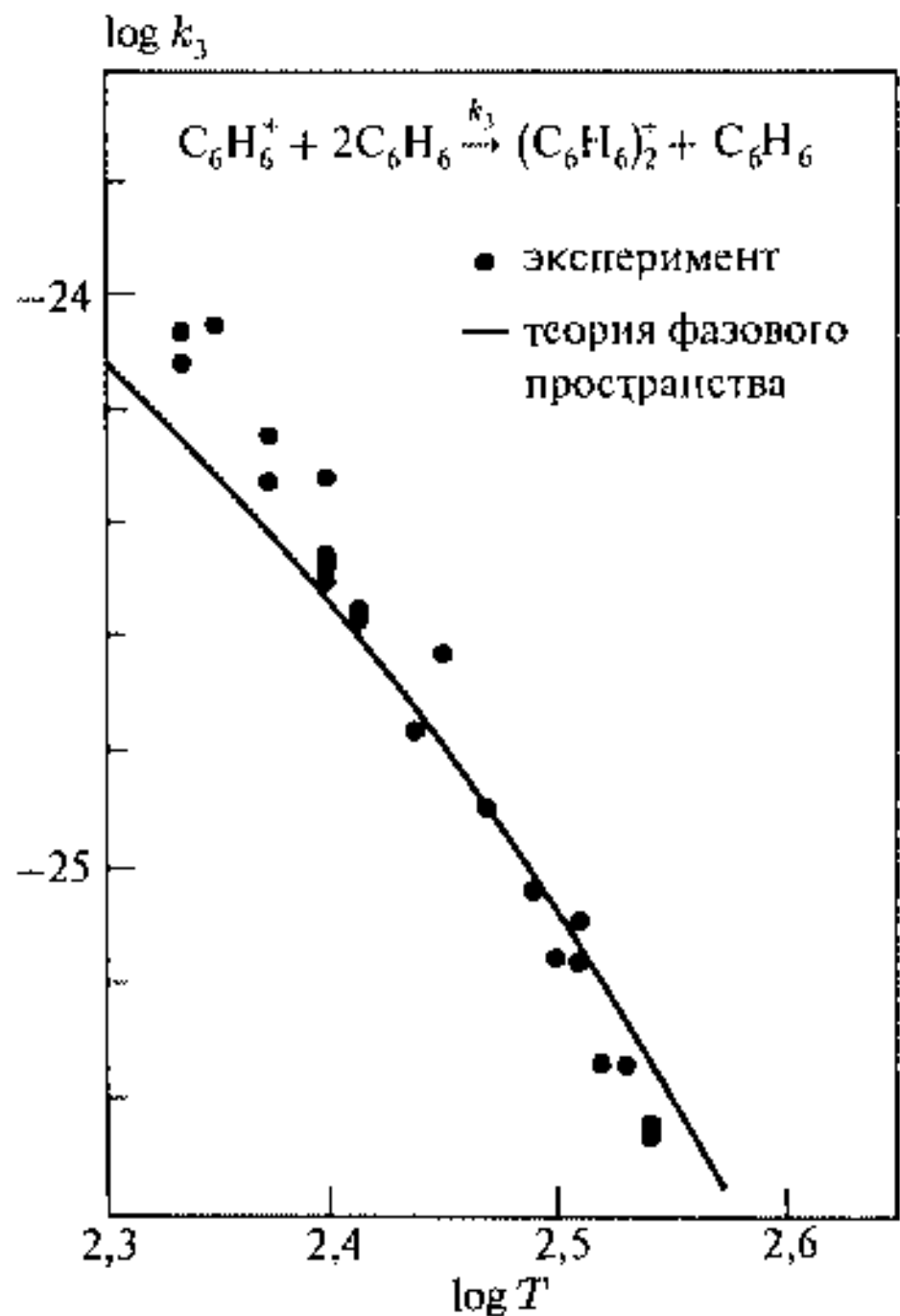


Рис. 10.3. Расчетная зависимость и экспериментальные данные для реакции присоединения $C_6H_6^+$ к C_6H_6 [4]

На рис. 10.3 приведены результаты расчета зависимости $\log k_3$ от $\log T$ для кластерной реакции присоединения $C_6H_6^+$ к C_6H_6 с получением $(C_6H_6)_2^+$ [4].

Следует обратить внимание на очень хорошее совпадение теории и эксперимента, несмотря на сильную температурную зависимость этой реакции (k_3 пропорциональна $T^{-6.3}$). Необходимо также отметить, что модель фазового пространства использует только данные о исходных продуктах и продуктах реакции, для которых все параметры могут быть измерены.

10.4. Определение энергий диссоциации с помощью моделей кластерных реакций

Одним из важнейших применений статистических моделей реакций является определение энергий диссоциаций кластера. Когда кластер получает энергию возбуждения, то возникает проблема, достаточна ли она для диссоциации кластера или нет за времена около 10^{-5} с, соответствующие времени пролета кластера в масс-спектрометре. На рис. 10.4 представлены времена диссоциации, рассчитанные в модели РРКМ для разных размеров кластеров алюминия [5].

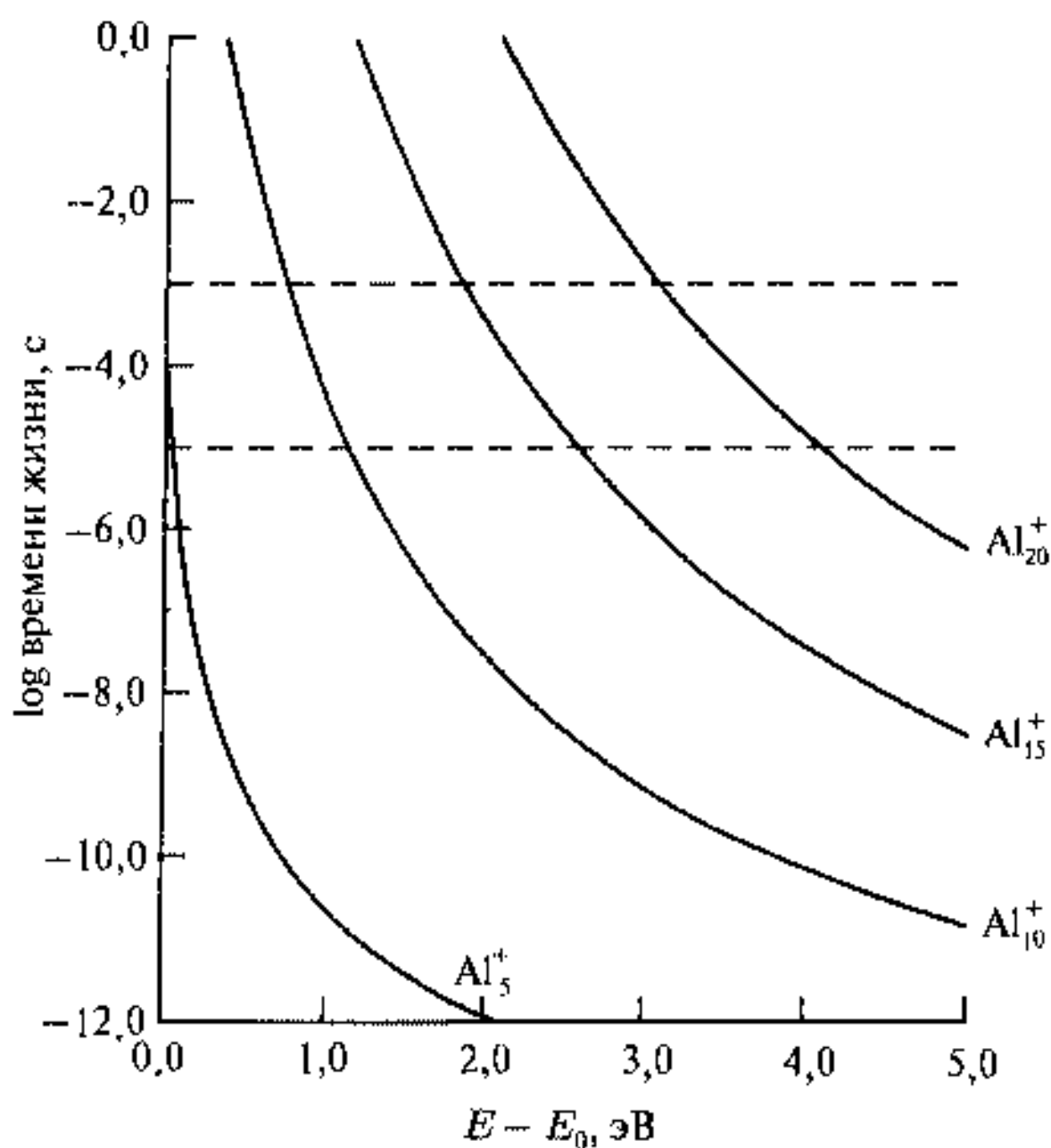


Рис. 10.4. Времена диссоциации для кластеров Al_n^+ с увеличением энергии возбуждения кластера [5]

Если после возбуждения кластера диссоциация не происходит достаточно быстро, то кластер успевает потерять энергию (остыть) за счет инфракрасного излучения перед диссоциацией. Действие охлаждения за счет излучения эффективно, если времена диссоциации больше 10^{-3} с. Чтобы достичь времен диссоциации по крайней мере меньше, чем 10^{-4} , для достаточно больших кластеров необходимо воздействие энергии, значительно превышающей порог диссоциации. Эта энергия должна быть введена в кластер за времена пролета в базе спектрометра, т. е. за 10^{-5} с. Таким образом, для того чтобы рассчитать энергию диссоциации во временном интервале, например $10^{-3} \div 10^{-5}$ с, необходимы расчетные кривые, предсказывающие уменьшение энергии диссоциации в зависимости от энергии, превышающей порог диссоциации, которые приведены на рис. 10.4.

Далее перейдем к конкретным примерам кластерных реакций.

10.5. Реакции рекомбинации

Основным методом изучения кластерных реакций служит метод пересекающихся молекулярных пучков. Реакции рекомбинации интересны тем, что не могут идти между двумя компонентами, а неизбежно требуют третьего компонента. В случае столкновения только двух компонентов невозможно необходимое для реакции концентрирование и передача энергии, в связи с соблюдением законов сохранения энергии и момента количества движения. Здесь необходим третий фрагмент — в роли которого выступает атомный кластер, например кластер инертных газов — R_n . Этот кластер служит в качестве катализатора, который забирает на себя часть энергии и частично перераспределяет ее между двумя реагирующими фрагментами. Такие реакции служат тем самым как метод исследования возбужденных состояний кластеров. В качестве примера рассмотрим реакцию

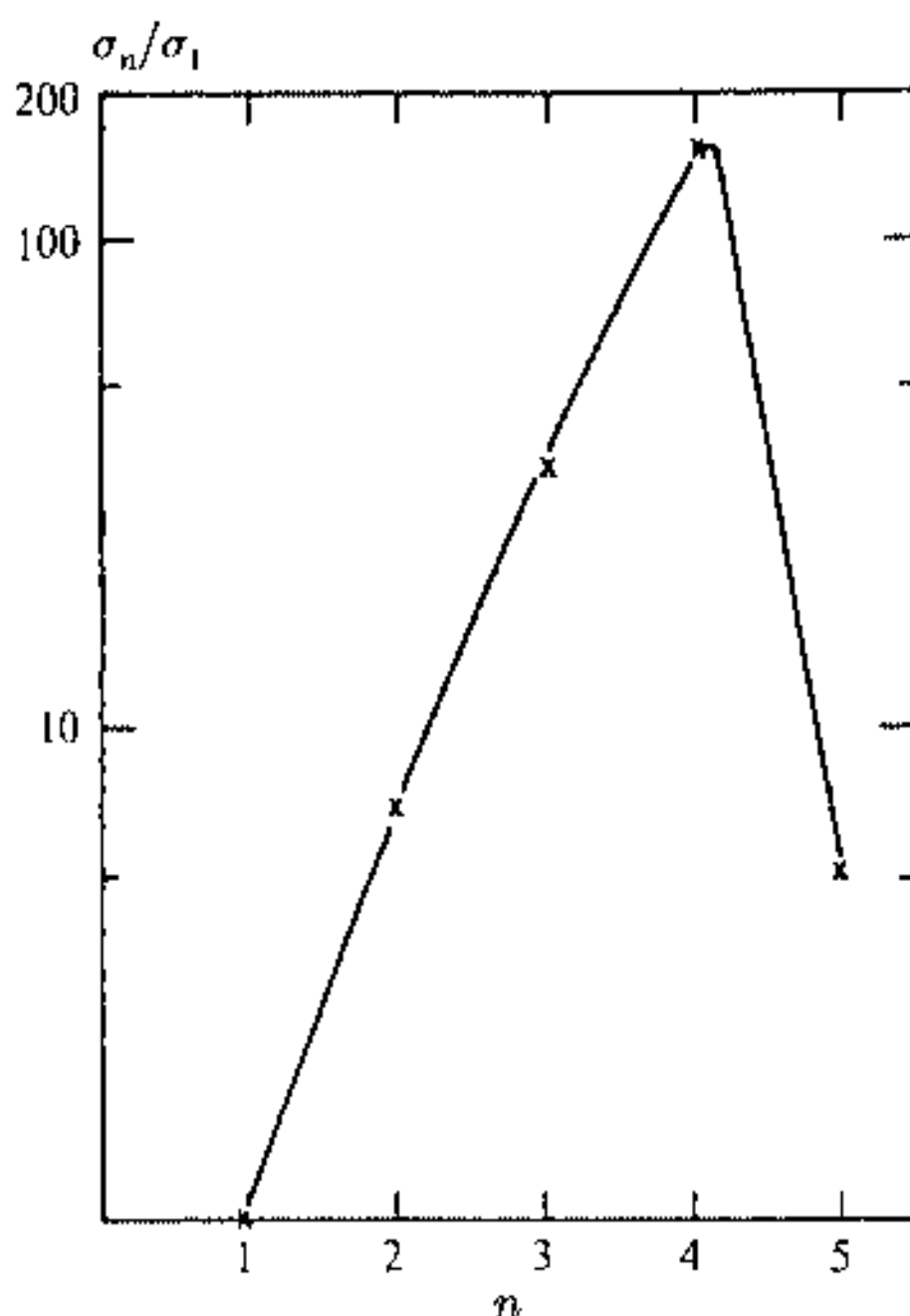
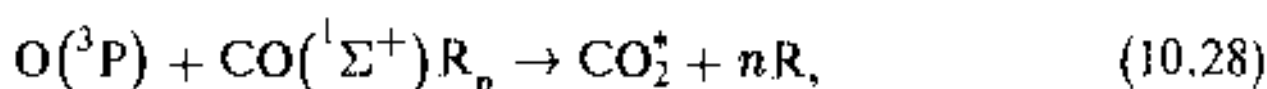


Рис. 10.5. Сечение реакции $O(^3P)$ с $COAr_n$ для различного числа атомов в кластере аргона

где R_n — кластер, выступающий в роли третьего фрагмента — перераспределителя энергии, а CO_2^* — электронно-возбужденная молекула CO_2 [6].

Эта реакция обладает ничтожным сечением в случае столкновения двух тел, поэтому может служить тестовым средством для определения образования кластеров в химической реакции. В случае только молекул CO димер более реакционно способен, чем фрагмент, включающий одну молекулу CO и один или два атома инертного газа. На рис. 10.5 приведены данные для сечения реакции (10.28) в зависимости от числа атомов в кластере аргона.

Такой резко выраженный экстремальный характер объясняется двумя конкурирующими эффектами:

1. Увеличение размера кластера $COAr_n$ сопровождается увеличением числа колебательных степеней свободы, способных принять избыток энергии от кластера CO_2Ar_n , образованного при столкновении, стабилизируя тем самым продукт реакции и способствуя его образованию.
2. Увеличение размера кластера приводит к экранированию реакционных центров и тем самым ингибирует продукт реакции. При $n = 1 \div 4$ экранирование только частичное, однако при $n > 4$ оно становится полным и реакционная способность падает с увеличением n .

10.6. Реакции обмена

Такие реакции подобны реакциям рекомбинации, но могут воалекать атомы металла, которые замещают атомы в кластере. Для исследования влияния размерных эффектов во время реакции желательно использовать кластеры, в которых изменение их размера в стабильном исходном состоянии не вызывает существенной перестройки электронной структуры по сравнению с мономером.

В качестве примера приведем реакцию обмена в системе



которая удовлетворяет условиям малых изменений электронной структуры димера по сравнению с мономером. Здесь можно проследить влияние третьего тела, как и в рассмотренной реакции рекомбинации. Данные для реакции с участием мономера, полученные с помощью индуцированной лазером флуоресценции, свидетельствуют о том, что продукты реакции включают большую избыточную энергию в форме колебательных мод [7].

Следовательно, эффект третьего тела, связанный с реагентом, может привести к значительному изменению путей распределения энергии между различными степенями свободы в процессе реакции.

На рис. 10.6 представлены спектры флуоресценции, возбужденной лазерным излучением.

Зависимость *a* получена в мономерной реакции с участием CF_3I , в то время как зависимость *b* получена главным образом для димеров. Для мономеров известно, что максимум колебательного спектра соответствует квантовому числу $v'' = 50$. В противоположность этому, димерам соответствует распределение колебательных состояний с пиком при $v'' = 10$. В спектре *b* присутствует также некоторое количество мономерных спектров.

Эффект сдвига частоты и уменьшения энергии полос BaI почти на 20 ккал/м находит свое объяснение в особенностях структуры вандерваальсовых кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_2$. В случае участия димера в реакцию дополнительно по сравнению с мономером включаются еще шесть степеней свободы при формировании реакционного комплекса. Из-за их очень низких частот их можно уподобить низкочастотным фононам в конденсированной фазе. Они вносят значительный вклад

в плотность состояний реакционного комплекса и, таким образом, значительная доля избыточной энергии оседает на них. Поскольку эта энергия перераспределяется в значительной степени на поступательные и вращательные движения, доля энергии на колебания значительно уменьшается, что и наблюдается на рис. 10.6 б.

10.7. Реакции присоединения

В технике атомно-кластерных пучков, которая используется для определения констант химической кластерной реакции, используется инертный газ носитель, например гелий, молекулы которого, тем не менее, играют важную роль как третье тело при распределении энергии возбуждения кластеров. Скорость реакции зависит от размера кластера, реагентов и определяется как регистрируемая фракция во время-пролетном масс-спектрометре — $\ln(I_f/I_0)$, где I_f — регистрируемый сигнал соответствующей смеси газа носителя с реагентами, а I_0 — регистрируемый сигнал для чистого носителя (гелия). В связи со сложностью интерпретации процессов, происходящих при образовании промежуточных продуктов хемосорбции при взаимодействии поверхности кластера с реагентом, запишем уравнение реакции при образовании первоначального аддукта:

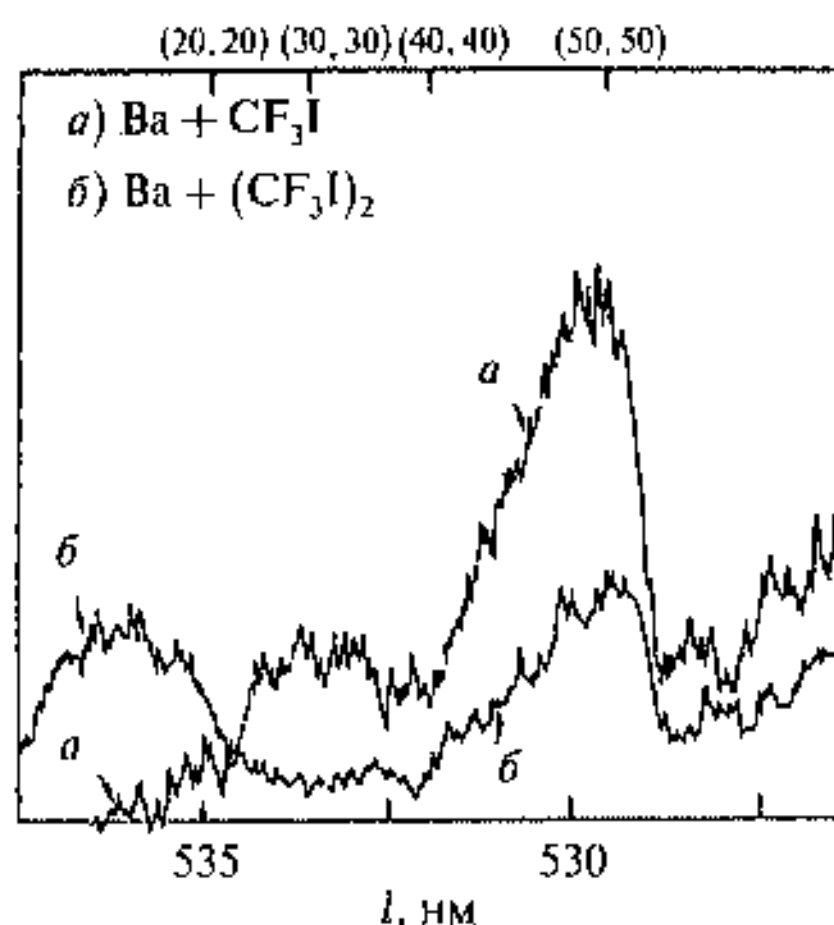


Рис. 10.6. Спектры флуоресценции BaI , полученные с помощью: *a*) мономерной реакции $\text{Ba} + \text{CF}_3\text{I}$; *б*) реакции с участием димера $\text{Ba} + (\text{CF}_3\text{I})_2$. В верхней части рисунка показаны значения волновых чисел



Тогда скорость реакции образования некоторого метастабильного состояния $[M_n A^*]$ можно выразить в виде

$$R_n = -\ln \left(\frac{[M_n]_f}{[M_n]_i} \right) = tk_n[A] \left\{ \frac{k_{sn}[He]}{(k_{sn}[He] + k_{-n})} \right\}. \quad (10.32)$$

Это выражение позволяет проследить уменьшение сигнала кластерных ионов в результате реакции. Отношение правой части (10.32) отражает соотношение между стабилизацией аддукта за счет перераспределения колебательной энергии в процессе тройных столкновений и мономолекулярным распадом $M_n A^*$. Для оценки k_{-n} можно применить модель РРК

$$k_{-n} = \omega \left[\frac{E - E_0}{E} \right]^{s-1}, \quad (10.33)$$

где ω — частотный фактор, обычно 10^{14} с^{-1} , s — число мод $M_n A$ ($s = 3n$, если A двухатомная молекула), E — колебательная энергия $M_n A^*$ ($E = 3nkT$, если A двухатомная молекула), E_0 — критическая энергия диссоциации кластера. Для данной величины E_0 существует минимальный критический стабилизационный размер, больше которого образующийся кластерный аддукт обладает достаточно большим временем для стабилизации за счет столкновения с молекулами гелия. Например, для адсорбата с энергией связи 1 эВ критический размер будет около трех атомов. Таким образом, существует кластерный предел, выше которого константа k_{-n} становится малой по сравнению $k_{sn}[He]$ и уравнение (10.32) можно упростить до

$$R_n = -\ln \left(\frac{[M_n]_f}{[M_n]_i} \right) = tk_n[A]. \quad (10.34)$$

Это выражение применимо, естественно, для реакций, в которых не идет диссоциативная хемосорбция, как, например, в случаях CO_2 или дегидрогенизации H_2S . В этих случаях стабилизация состояний не является определяющим фактором, так как избыток энергии реализуется продуктом реакции.

10.7.1. Реакции присоединения водорода

Интересные примеры реакций присоединения водорода с резкой зависимостью скорости реакции от размера кластера с участием металлов переходных элементов наблюдались для кластеров кобальта, железа, ниобия и ванадия [8].

Результаты исследований реакций кластеров железа с водородом представлены на рис. 10.7.

Наблюдаются осцилляции в зависимости от числа атомов в кластере. Для Fe_6 , Fe_7 , Fe_8 , а также для Fe_{15} , Fe_{16} , Fe_{17} минимальные скорости реакции и минимальные энергии ионизации. Сравнение с данными по энергиям ионизации, приведенными на рис. 7.23, приводит к тому же

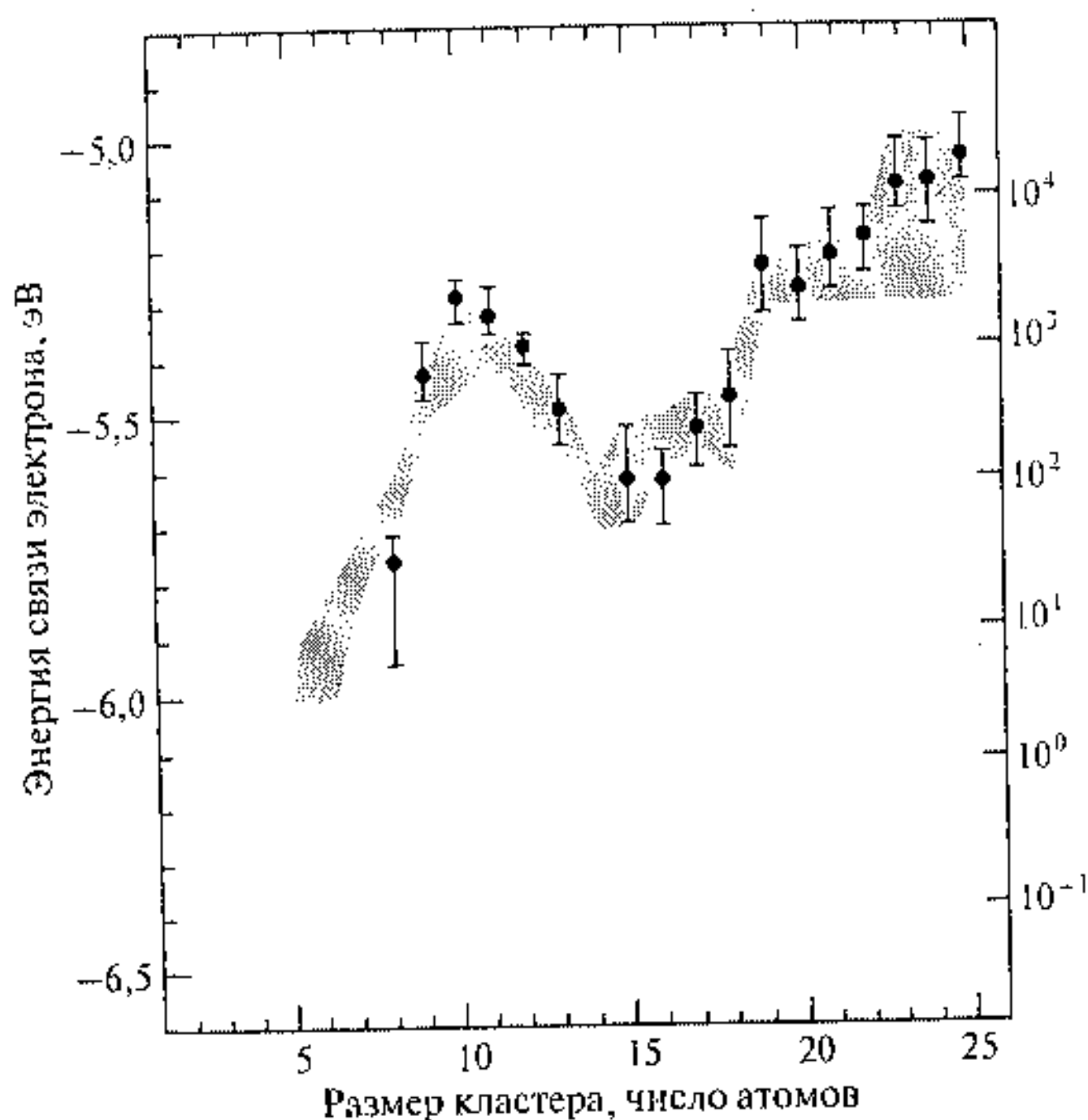


Рис. 10.7. Относительная скорость реакции и энергии пороговой кластерной ионизации для реакции кластеров железа [9]. Точки — данные о скорости реакции, затененная область — энергии пороговой ионизации

выводу. Исследования свидетельствуют о том, что продукты реакции содержат только четные числа водорода или дейтериевого водорода. Хемосорбция водорода на поверхности кластера сопровождается насыщением при покрытии поверхности в количестве одного атома водорода на один атом железа. При большей степени покрытия наблюдаются формы типа физической адсорбции.

Константа скорости реакции H_2 с кластером Fe_n , который включает более чем 25 атомов, значительно больше, чем для кластеров меньших размеров, но слабо меняется при дальнейшем росте размера кластера. Молекулы водорода диссоциативно хемосорбируются на поверхности фольги из железа или кристалла и подобное же поведение следует ожидать и для малых кластеров. Подобие скоростей реакций для хемосорбции для кластеров с числом около 25 наводит на мысль, что поведение таких кластеров уже подобно массивному металлу, по крайней мере с точки зрения вовлечения локальных связей, связанных с диссоциативной хемосорбцией.

Температурная зависимость скоростей реакции кластеры железа — водород демонстрирует весьма нетривиальные черты: скорость реакции кластеров, обладающих большой реакционной способностью, уменьшает-

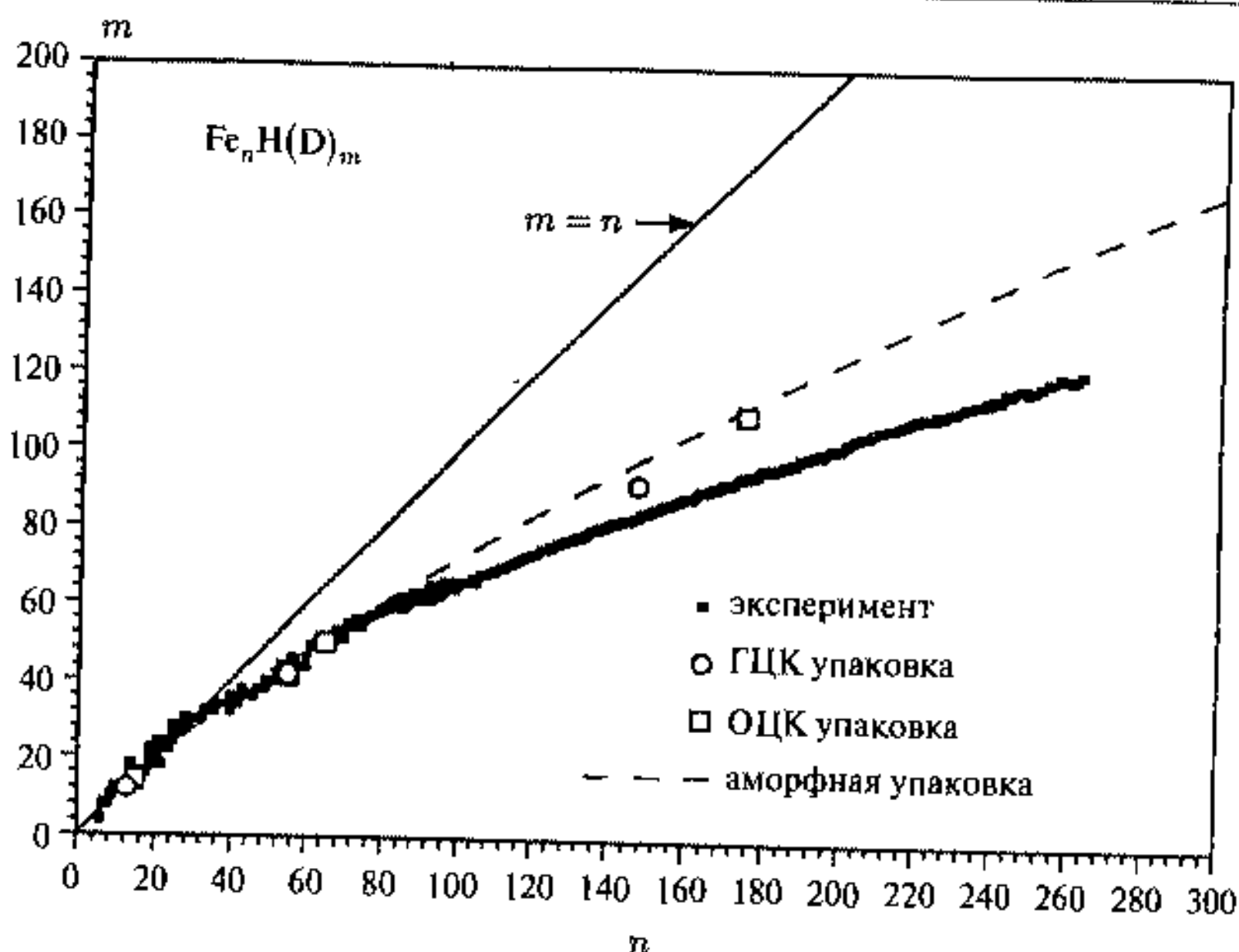


Рис. 10.8. Данные по стехиометрии заполнения поверхности кластера железа атомами водорода [11]. Для $n = 6 \div 131$ данные относятся к Fe_nH_m , для $n = 131 \div 264$ — к Fe_nD_m

ся с увеличением температуры, в то время как скорость низкорекреационных кластеров возрастает с увеличением температуры. Увеличение скорости реакции с температурой свидетельствует об активационном характере реакции, и, таким образом, кластеры Fe_n с $n = 6, 7, 8, 15, 16, 17$ обладают энергией активации для таких кластерных реакций. Другие кластеры вступают в реакцию без энергии активации диссоциативной хемосорбции водорода. Это подтверждает идею о том, что кластеры, включающие 25 атомов и более, подобны массивному железу, для которого диссоциативная хемосорбция водорода проходит без энергии активации.

После хемосорбции первой молекулы водорода кластеры железа покрываются далее атомами водорода, достигая насыщения. Такие исследования могут дать сведения о структуре поверхности и активных мест поверхности. Эффекты насыщения свидетельствуют о том, что на один атом водорода приходится один атом поверхности для кластера с 25 атомами железа и менее. Для кластеров, включающих 80 атомов железа, также было получено, что отношение $\text{Fe} : \text{H}$ лишь слегка меньше единицы [10].

Эти результаты позволяют считать, что кластеры железа организованы в виде сферических тел с компактной структурной организацией. Для кластеров еще большего размера — Fe_{260} — число атомов адсорбированного водорода составляет уже 80%, что, однако, предсказывается простой моделью формирования кластера в виде сферической компакт-

ной глобулы с отсутствием какой-либо структуры. В этом случае толщина поверхностного слоя сферического кластера может быть оценена как кубический корень от объема кластера. Отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов кластера можно записать в виде

$$\frac{S_n}{V_n} = 1 - \left[1 - \left(\frac{4\pi}{3n} \right)^{1/3} \right]^3, \quad (10.35)$$

где n — число атомов металла в кластере. На рис. 10.8 представлены данные по максимальному поглощению водорода в зависимости от размера кластера.

Сравнение эксперимента с расчетом по формуле (10.35) позволяет полагать, что для больших кластеров с $n > 100$ остаются активные позиции, доступные для хемосорбции или каких-либо других процессов. Такой характер этой зависимости заставляет предположить, что лимитирующей стадией являются первые этапы хемосорбции.

С точки зрения обнаружения и исследования хемосорбции на кластерах железа более крупных молекул весьма поучительно изучение продуктов таких реакций с помощью воздействия инфракрасного излучения лазера, вызывающего возбуждение колебательных степеней свободы в адсорбированной молекуле. Подобные исследования можно проводить с помощью изменения масс-спектров после облучения пучка кластеров после реакции. На рис. 10.9 приведен пример такого воздействия инфракрасного лазера с частотой $956,6 \text{ см}^{-1}$ на кластеры железа с адсорбированными молекулами дейтерированного метанола [12].

Отчетливо проявляется, что после облучения аддукты $\text{Fe}_n(\text{CH}_3\text{OD})_m$ диссоциируют, что приводит к исчезновению соответствующих линий в масс-спектрах, в то время как кластеры чистого железа остаются вне воздействия лазера. Кластеры железа прозрачны для всех частот CO_2 -лазера в диапазоне $930 \div 1085 \text{ см}^{-1}$. Напротив, кластеры с метанолом деградируют в области $984 \div 1075 \text{ см}^{-1}$.

Кластеры ванадия и ниобия демонстрируют уникальную размерную зависимость для скоростей реакций присоединения дейтерия [13].

Изменение скоростей реакции присоединения дейтериевого водорода показаны на рис. 10.10.

Ванадий демонстрирует значительные колебания для нечетных и четных чисел атомов, входящих в кластер, для $n < 14$, что предполагает электронную зависимость от построения электронной оболочки и отмечалось ранее для энергий ионизации кластеров щелочных металлов, меди и серебра. Скорость реакции достигает максимума при $n = 18$ и далее для больших кластеров слабо меняется. В противоположность этому, для кластеров ниобия на всем исследуемом промежутке размеров кластеров существуют скачки скорости реакции (рис. 10.10 б), что, скорее всего, свидетельствует также об определяющем влиянии электронного фактора на скорость реакции присоединения. Для кластеров ванадия и ниобия отмечены более высокие скорости реакции по сравнению с кластерами

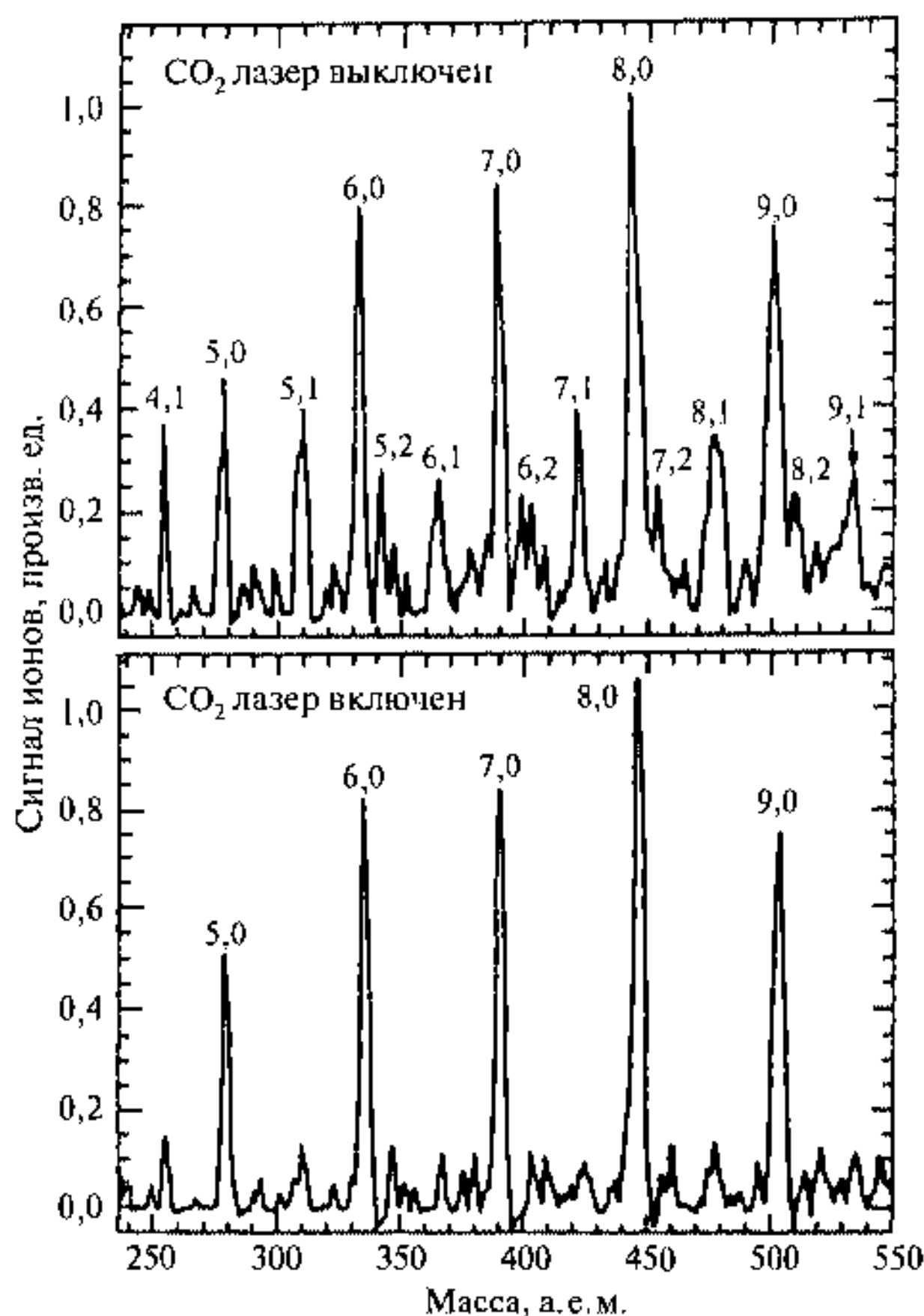


Рис. 10.9, Фракции кластеров $\text{Fe}_n(\text{CD}_3\text{OH})_m$ после воздействия инфракрасного лазера. Индексы n , m относятся к числу атомов железа в кластере и числу молекул метанола соответственно [12]

железа, что соответствует меньшим энергиям активации. Исследования процессов насыщения при хемосорбции водорода на кластерах, содержащих 30 атомов ванадия, приводят к числу 1,4 атома водорода на 1 атом на поверхности кластера ванадия [8]. Необходимо отметить также возможное влияние хемосорбции атомов кислорода.

Отмечено, что если кластеры V_x ($4 < x < 9$) насыщаются водородом до форм $\text{V}_x(\text{H}_2)_y$ макс, то затем следуют формы $\text{V}_x\text{O}_n(\text{H}_2)_y$ макс, которые уже представляют собой оксиды. Каждый атом кислорода связывается с двумя атомами на поверхности и, таким образом, блокирует места хемосорбции для атома водорода. Это свидетельствует о большей энергии связи для кислорода, чем для водорода. Кроме того, такая чувствительность скорости

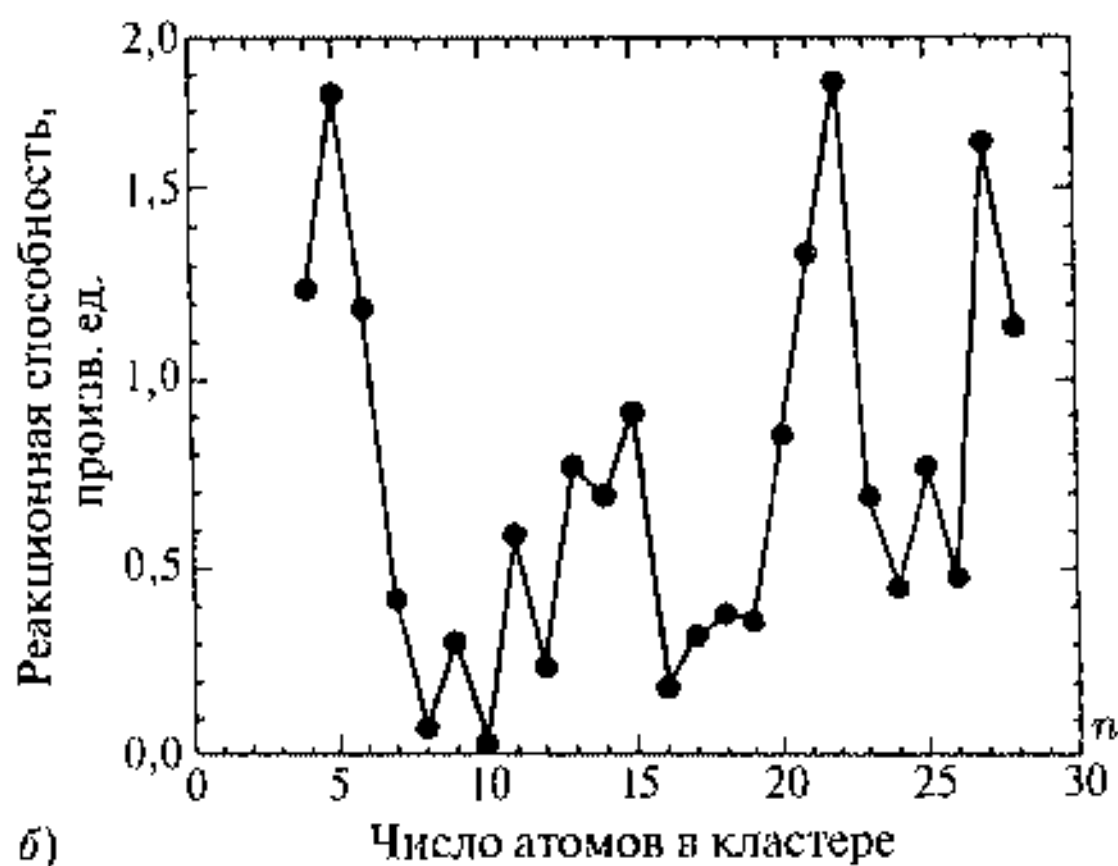
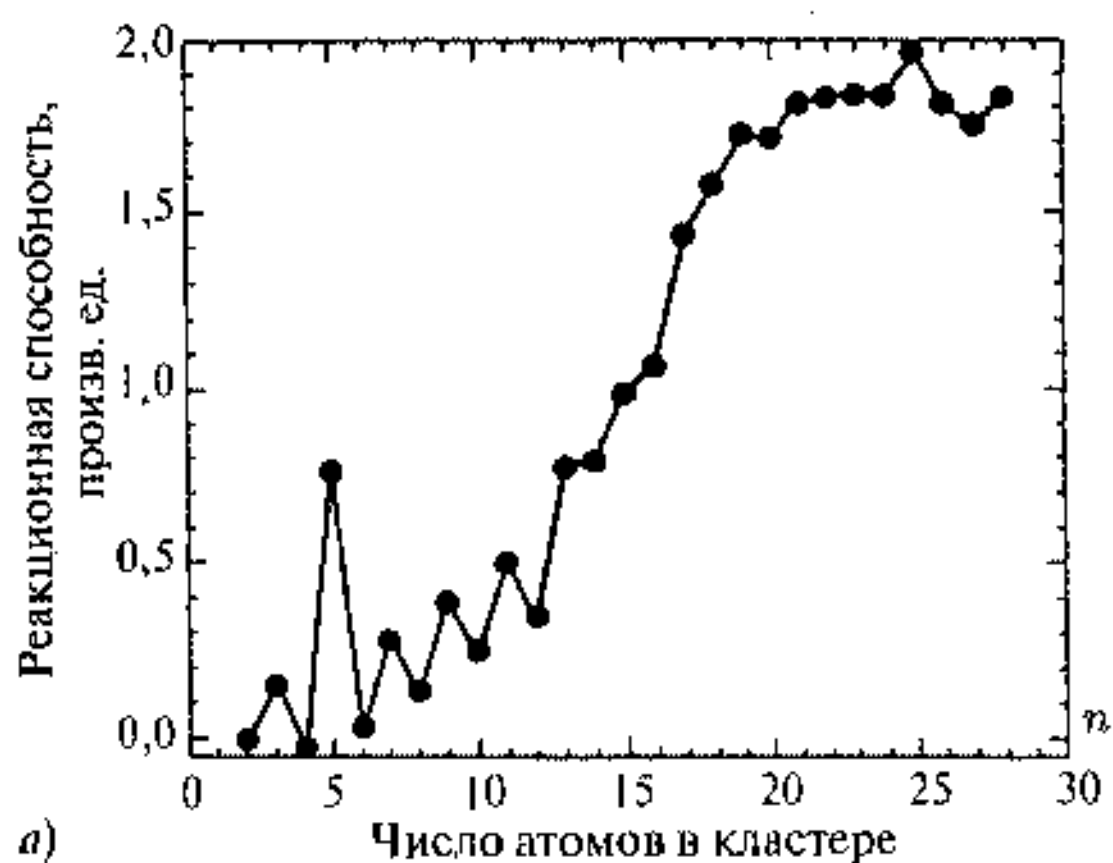


Рис. 10.10. Скорости реакции хемосорбции D_2 для кластеров V_n (а) и Nb_n (б) [13]

реакции к числу атомов в кластере, особенно для ниобия, предполагает сильное влияние реорганизации поверхности при изменении числа атомов металла в кластере.

10.7.2. Реакции кластеров молибдена с молекулярным азотом

Эти реакции представляют собой пример, когда основными факторами, влияющими на размерные эффекты реакции, являются перестройка атомной структуры и организации кластера, а не перераспределение колебательной энергии или электронный фактор. Реакции кластеров молибдена изучались по разделению размеров кластеров во время-пролетном спектрометре в соответствии с уравнением (10.34) при трех температурах реакции. На рис. 10.11 приведены данные по скоростям реакций $Mo_n + N_2$ для $T = 279, 300, 372$ К [14].

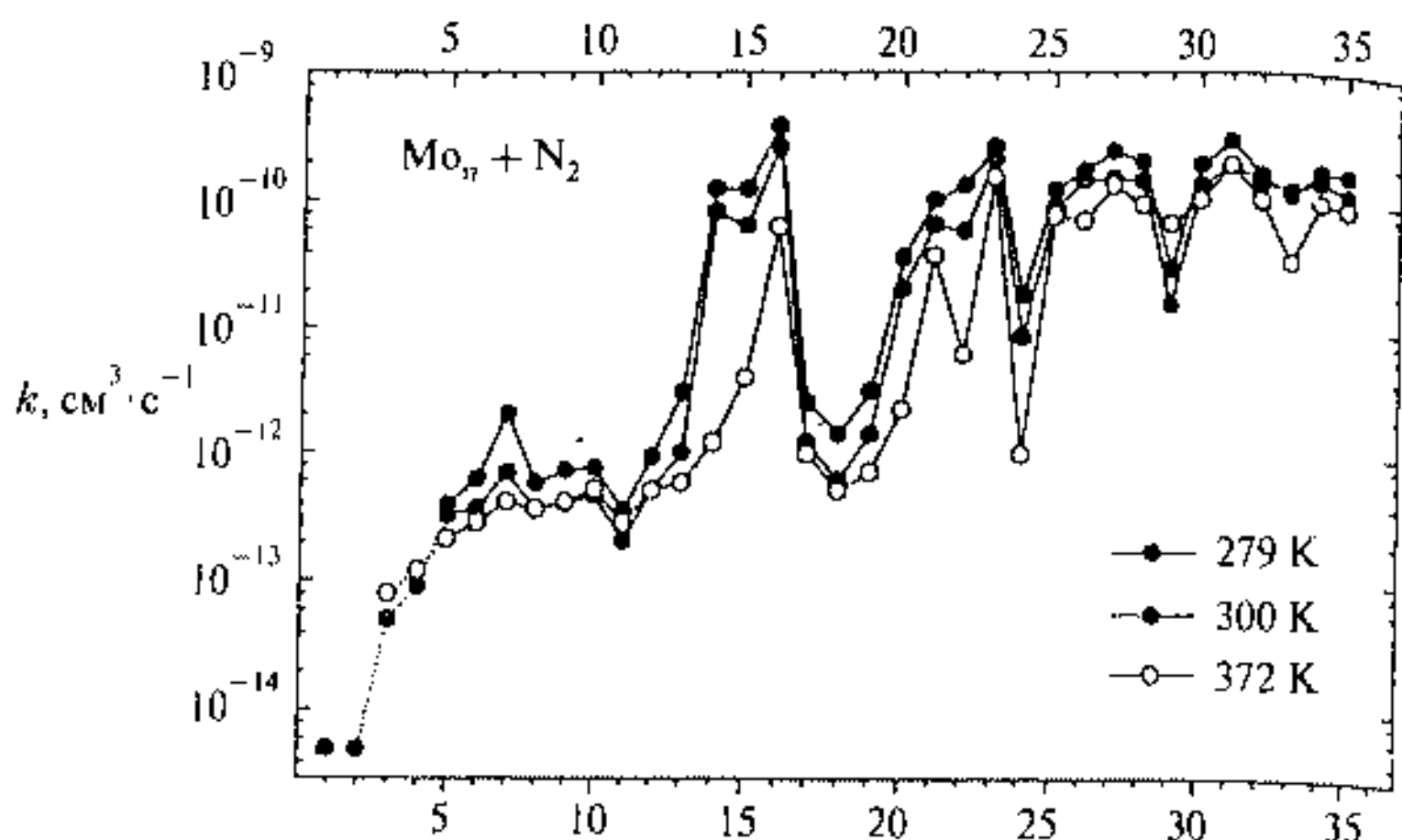
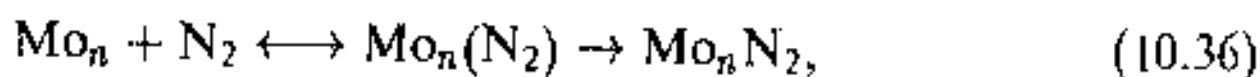


Рис. 10.11. Константы скорости реакции $\text{Mo}_n + \text{N}_2$ при $T = 279, 300, 372 \text{ K}$ [14]

Скорость реакции обладает колебаниями, как и для кластеров железа, ванадия и ниобия, и подобно кластерам железа и ванадия в среднем возрастает, причем для кластеров с $n > 26$ выходит на насыщение. Представляет интерес также температурная зависимость скорости, которая убывает с возрастанием температуры, особенно при $n = 14, 15, 22$ и 24 . Это предполагает образование некоего слабосвязанного промежуточного прекурсора, который затем осуществляет хемосорбцию азота (а не термическую диссоциацию) по схеме



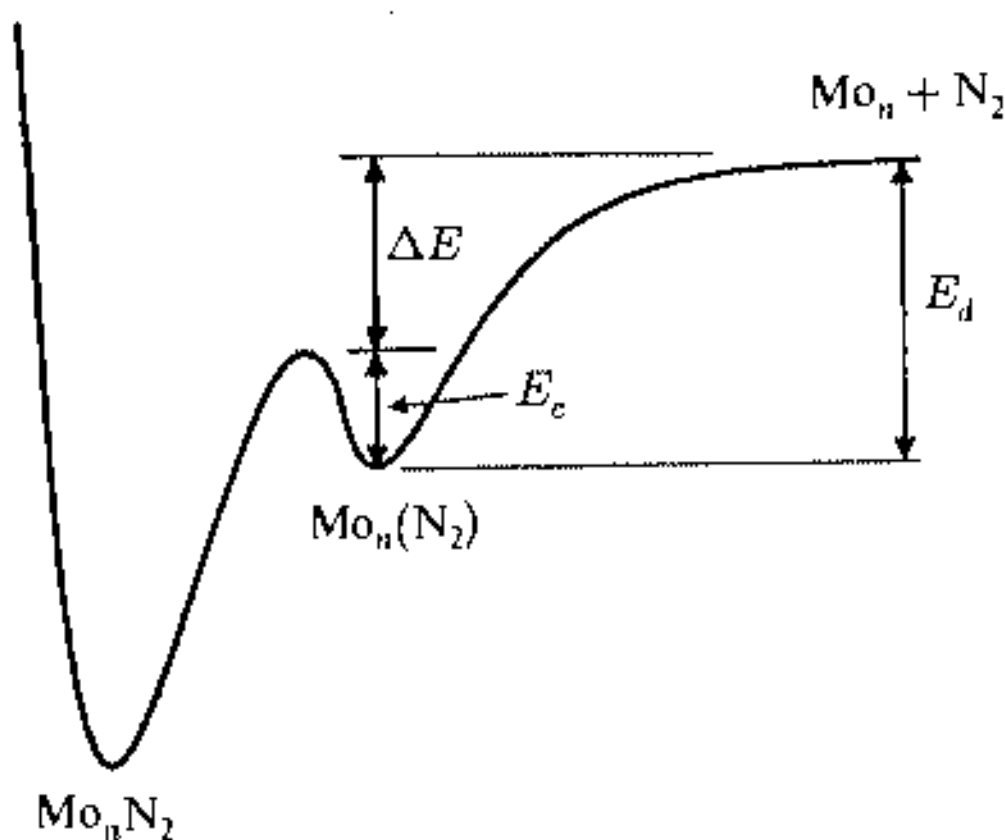
где $\text{Mo}_n(\text{N}_2)$ — прекурсор, Mo_nN_2 — продукт хемосорбции. После записи выражения для констант скоростей k_d , k_c (диссоциации и хемосорбции) в Аррениусовой форме $k_{c,d} = A_{c,d} \exp\{-E_{c,d}/(RT)\}$ получается следующее выражение для скорости реакции

$$k = k_a \left[1 + \left(\frac{A_d}{A_c} \right) \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{RT} \right\} \right]^{-1}, \quad (10.37)$$

где k_a — скорость образования прекурсора, $\Delta E = E_d - E_c$. Температурная зависимость k будет определяться знаком и величиной ΔE . Положительная величина ΔE предполагает уменьшение k с увеличением температуры, что и наблюдается на опыте. Схема такого потенциала показана на рис. 10.12.

Однако для кластеров могут быть различные формы адсорбции, например атомная или молекулярная. Для малых кластеров, например Mo_5 , диссоциативной хемосорбции может не произойти, однако для больших кластеров более Mo_{25} диссоциативный характер хемосорбции весьма вероятен. Рисунок 10.11 свидетельствует о выходе реакции на стационарный уровень для $n = 25 \div 35$ и эта тенденция сохраняется до $n = 50$,

Рис. 10.12. Профиль потенциальной энергии для реакции по схеме (10.36), где $\text{Mo}_n(\text{N}_2)$ слабосвязанный прекурсорный комплекс, а Mo_nN_2 продукт реакции. Все температурные эффекты для комплексов различного размера могут быть интерпретированы как изменение величины ΔE . Для поверхности массивного молибдена наблюдается диссоциативная хемосорбция азота [15]



что подтверждает характер реакции, подобной массивному молибдену, т. е. диссоциативный характер адсорбции для больших кластеров. Однако для кластеров менее 25 атомов продукты реакции зависят от структуры кластера. Наиболее впечатляющий результат состоит в том, что скорость реакции осциллирует между $n = 13$ и 23 с максимумами при 16 и 23 атомами и минимумом при 18 атомах (рис. 10.11). Наиболее вероятно, что эти изменения связаны со структурой кластеров. Действительно, для металла этой группы вольфрама диссоциативная хемосорбция зависит от типа кристаллической поверхности [16].

На рис. 10.13 показаны схемы взаимодействия молекул N_2 с двумя поверхностями вольфрама или молибдена (с объемно-центрированной решеткой): относительно открытая (100) плоскость и более закрытая (110) плоскость.

Эти схемы предсказывают большой потенциальный барьер для диссоциативной хемосорбции на плоскости (110) по сравнению с плоскостью (100).

Открытая структура плоскости (100) позволяет молекуле N_2 проникнуть близко к поверхности и выступать в виде мостика между соседя-

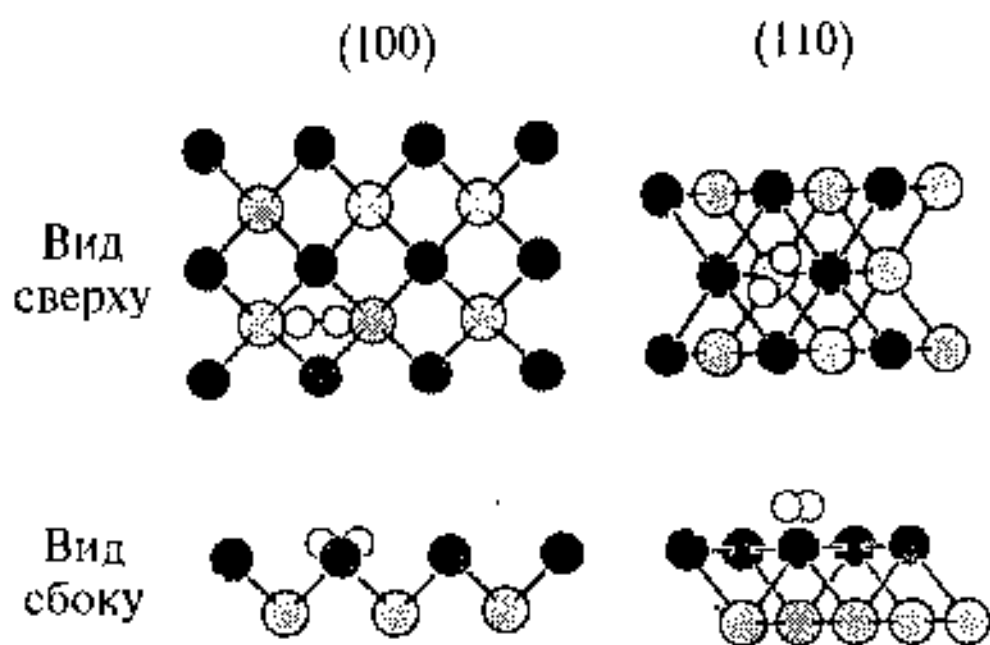


Рис. 10.13. Схематичное представление взаимодействия N_2 с плоскостями (100) и (110) для поверхностей вольфрама и молибдена. Темные кружки — атомы металла на поверхности, серые кружки — второй слой атомов металла от поверхности, светлые кружки — атомы азота

ми на поверхности. Это дает возможность взаимодействия π^* -орбитали N_2 с d -орбиталями металлических атомов, образования дополнительной связи и диссоциации N_2 вблизи места адсорбции. В случае же поверхности (110), вследствие более плотной упаковки атомов металла, сближение N_2 с поверхностью затруднено.

Кластеры Mo с $n = 5 \div 13$ сравнительно мало реакционно способны. Можно полагать, что имеют плотную упаковку с треугольными гранями подобно кластерам редких газов в виде тетраэдра, тригональной бипирамиды $n = 5$, пентагональной бипирамиды с $n = 7$ и икосаэдра при $n = 13$. В соответствии с данными на рис. 10.11, при $n = 13 \div 16$ в структуре кластера должны происходить значительные изменения, что приводит к росту скорости реакции.

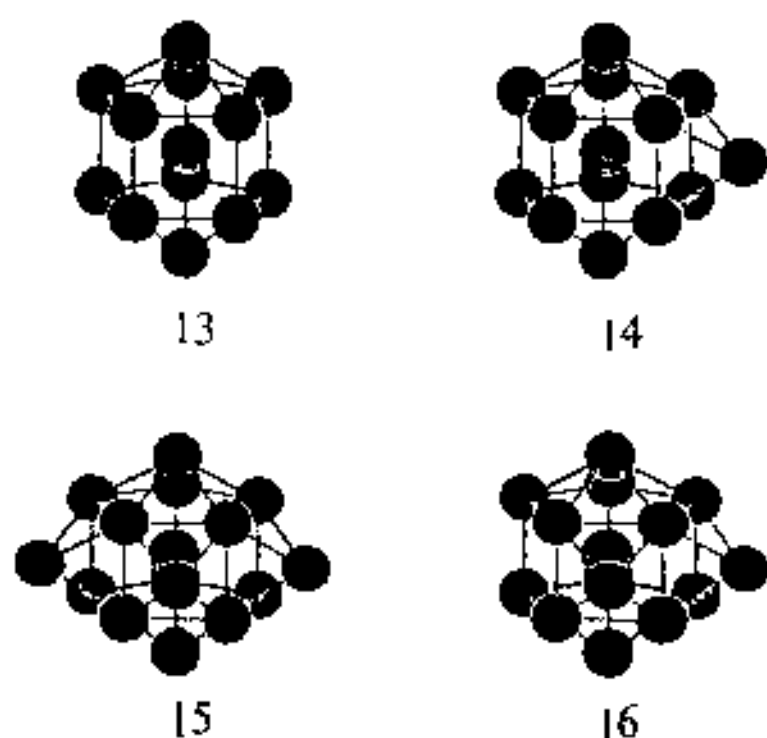


Рис. 10.14. Структуры кластеров $Mo_{13 \div 16}$

На рис. 10.14 представлены структуры для нескольких кластеров, которые находятся в соответствии с ростом реакционной способности в области $n = 13 \div 16$.

Структура Mo_{13} обладает наиболее плотной упаковкой и наименьшей реакционной способностью. При $n = 14$ происходит начало изменения

структуры кластера с образованием менее симметричной и более открытой структуры с изменением тройной оси симметрии на четверную ось симметрии, которая благоприятна для связывания молекулы азота. Кластер с $n = 16$ будет обладать максимальным числом позиций четвертого порядка и максимальной реакционной способностью.

Кластер с $n = 18$ обладает полностью закрытыми гранями четвертого порядка, что приводит к потере его реакционной способности. Подобную модель можно продолжить и на более крупные кластеры. Таким образом, для молибдена, в отличие от кластеров железа или ванадия, изменение реакционной способности в реакции присоединения трактуется на основе структурного фактора.

Литература к главе 10

1. Forst W. Theory of Unimolecular Reactions. N. Y.: Academic, 1973.
2. Marcus R. A. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 359.
3. Jarrold M. F. Introduction to Statistic Reaction Rate Theories // Clusters of Atoms and Molecules. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 163.
4. Liu S., Jarrold M. F., Bowers M. T. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3127.
5. Ray U., Jarrold M. F., Bower J. E., Kraus J. S. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. P. 2912.
6. Nieman J., Shwartz J., Naaman R. // Z. Phys. D. 1986. Vol. 1. P. 231.

7. *Naaman R.* Small Clusters — Reaction of van der Waals Molecules // Evolution of size Effects in Chemical Dynamics. Part 2 / Eds. I. Prigogin and S. A. Rice. N. Y.: J. Wiley, 1988. P. 181.
8. *Kaldor A., Cox D. M., Zakin M. R.* Molecular Surface Chemistry: Reaction of gas-phase metal clusters // Evolution of size Effects in Chemical Dynamics. Part 2 / Eds. I. Prigogin and S. A. Rice. N. Y.: J. Wiley, 1988. P. 211.
9. *Whetten R. L., Cox D. M., Trevor D. J., Kaldor A.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 1494.
10. *Parks E. K., Liu K., Richismeir S. C., Pobo L. G., Riley S. J.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 5470.
11. *Parks E. K., Nieman G. C., Pobo L. G., Riley S. J.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 91. P. 2671.
12. *Zakin M. R., Brickman R. O., Cox D. M., Reichmann K. C., Trevor D. J., Kaldor A.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 1196.
13. *Kaldor A., Cox D. M., Trevor D. J., Zakin M. R.* // Z. Phys. 1986. D. 3. P. 195.
14. *Mitchell S. A., Lian L., Rayner D. M., Hackett P. A.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 5539.
15. *King D. A., Tompkins F. C.* // Trans. Faraday Soc. 1968. Vol. 64. P. 496.
16. *Roberts M. W., McKee C. S.* Chemistry of the metal-gas interface. Oxford: Oxford University, 1978.

Глава 11

Коллоидные кластеры и наноструктуры

*Но он не мог упасть,
Войдя в круги планетного движенья.
Бездонная внизу зияла пасть,
Но были слабы силы притяжения.*

Н. Гумилев

К коллоидным наносистемам относится обширный круг объектов, размеры которых входят в диапазон $1 \div 100$ нм. К ним относятся коллоидные кластеры металлов, оксидов и хлоридов металлов, мицеллы, микроэмульсии и т. д. Эти объекты представляют значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в многочисленных применениях, в частности в области нанотехнологий. Само формирование таких систем было предметом длительных и успешных исследований (см., например, [1–4]).

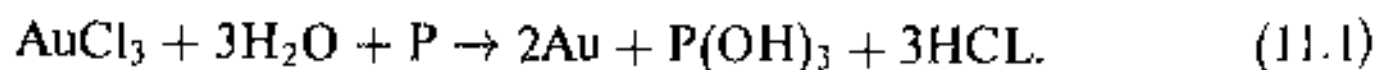
Здесь тесно сплетаются приемы с использованием химических реакций, термодинамического и атомно-молекулярного подхода. Эти системы подчиняются принципам самоорганизации и позволяют формировать наноматериалы, которые используются в нанотехнологиях и наноприборах. Поэтому предмет этой главы составят как характеристики формирования различных наносистем, так и ряд свойств наносистем, таких как оптические или электронные свойства.

11.1. Формирование коллоидных наносистем

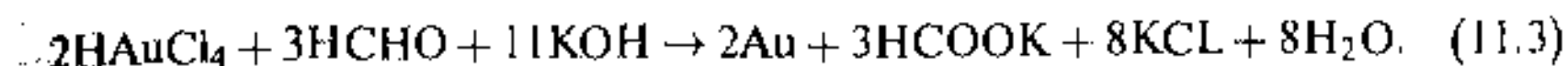
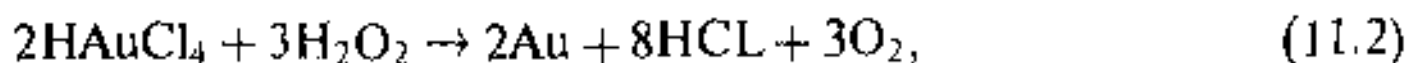
Среди огромного многообразия коллоидов целесообразно остановиться на системах, ограниченных нанометровым диапазоном измерения, к которым относятся золи металлов и оксидов металлов, прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии, нанокластеры в мицеллах, коллоидные кристаллы.

11.1.1. Золи и их формирование

Золи металлов стали получать в растворах после реакций восстановления, начиная с 1857 г., когда Фарадей получил красный золь золота с кластерами $2 \div 50$ нм с помощью реакции

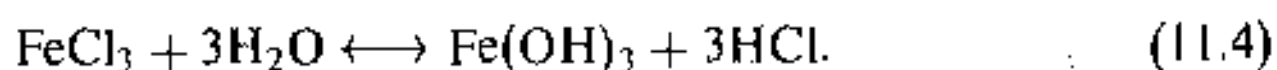


Позднее Зигмонди синтезировал монодисперсные золи золота с изменяющимися размерами кластера с помощью восстановления солей золота пероксидом водорода и формальдегидом:



Эта реакция двухстадийная: первая стадия состоит в формировании зародышей новой фазы, вторая стадия включает рост зародышей. В результате можно сформировать желтые с размером 20 нм, красные с размером 40 нм и синие с размером 100 нм золи золота.

Золи оксидов получают с помощью реакций конденсации. В качестве примера можно привести распространенную реакцию гидролиза неорганических солей металлов (или алкоксидов металлов)



Подобные золи могут длительное время существовать в жидкой фазе не осаждаясь и не коагулируя благодаря участию в броуновском движении молекул раствора и слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Размер образующихся коллоидных кластеров определяется условиями реакции, природой растворителя и стабилизатора, временем и температурой реакции и в значительной степени пересыщением растворов. Процесс образования кластеров связан с нуклеацией (гомогенной или гетерогенной) из раствора. В этой связи увеличение размеров кластера и предотвращение их коагуляции связано с пассивацией их поверхности. В качестве пассиваторов могут выступать тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин и т. д., а также различного рода поверхностно активные вещества (ПАВ). Так, полученные кластеры золота в реакциях (11.1)–(11.3), пассивированные алкантиолами, состоят из металлического кластера, покрытого монослоем тиолов, который создает плотную замкнутую оболочку. Этот монослой самоорганизуется и влияет на размер металлического кластера путем изменения длины алкильной цепи в алкантиоле и соотношения тиола и метвила. Образующиеся коллоидные кластеры золота представляют собой монокристаллы, обладающие гранецентрированной кубической решеткой и имеющие форму октаэдра или икосаэдра [5].

Были получены также кластеры серебра, палладия и платины.

По отношению к жидкой среде коллоидные кластеры могут быть разделены на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Лиофильные коллоидные кластеры могут сорбировать молекулы из окружающей среды и образовывать прочные сольватные комплексы. Кластеры этого типа окружены жидкой оболочкой, которая частично сохраняется и при коагуляции отдельных кластеров, и при переходе золя в гелевую наносистему, например, для оксидов кремния, железа или других металлов. Лиофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами

из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд.

При высушивании золь гидроксидов кремния или гидроксидов или алкоголятов металлов формируются гелевые структуры, например известный всем силикагель $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ или алкоголяты $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBU}^i)_4$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$. Такая золь-гель технология используется при получении наноматериалов, нанокерамики, в оптических, электронных, магнитных устройствах, а также для синтеза многих катализаторов. Сами гели затем используются как носители для получения кластерных материалов, например катализаторов с нанесением на них кластеров оксидов металлов.

11.1.2. Мицеллы

Мицеллы образуются с помощью ПАВ, которые способны адсорбироваться на разделе фаз и снижать межфазное натяжение. Молекула ПАВ имеет дифильное строение и включает гидрофобную часть и полярную группу. Гидрофобная часть представляет собой углеводородный радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4$ и др., включающий от 8 до 18 углеводородных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ подразделяются на катионные, которые включают первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания, анионные молекулы, содержащие карбоксильные, сульфозфирные, сульфогруппы и др., и не ионогенные. Действие ПАВ в водных растворах основано на структурировании молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что должно вызывать уменьшение энтропии системы. Поскольку любая система стремится к максимуму энтропии, то при достижении некоторой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами, согласно определению Мак-Бэна (1913). Образование мицелл в этом случае ведет к освобождению части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, ведущим к увеличению энергии системы. Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д. в зависимости от концентрации ПАВ. Величина ККМ зависит от природы ПАВ, длины углеводородного радикала, электролита, pH раствора. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше ККМ [3, 4].

Для концентраций ПАВ, близких к ККМ, мицеллы представляют собой сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри мицеллы, образуя неполярное ядро.

Возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 11.1) — сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные.

Таким образом, мицеллярные системы выступают в виде одномерных, двумерных и трехмерных наноструктур, включающих от десятков до сотен составляющих мицеллу молекул.

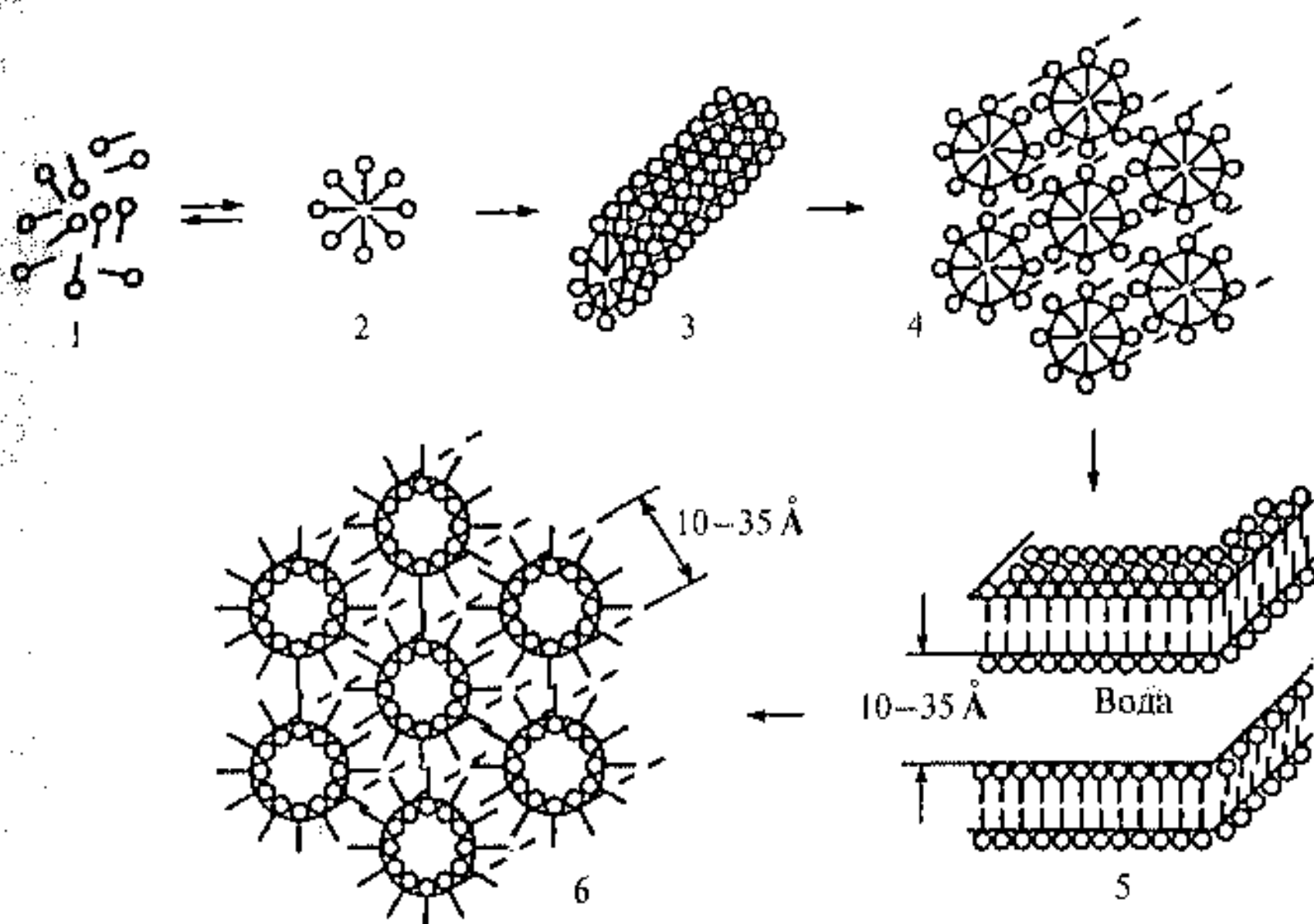


Рис. 11.1. Структуры, организованные в результате действия ПАВ: 1 — мономеры ПАВ; 2 — мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 — ламелярная мицелла; 6 — гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе

Нерастворимые в воде молекулы ПАВ могут растворяться в неполярных средах. В этом случае также наблюдается образование мицелл при концентрациях больше ККМ, которое теперь обуславливается взаимодействием между полярными группами ПАВ, так что гидрофобные (жирные) части направлены наружу мицеллы, а полярные группы — внутрь. В результате внутри мицеллы образуется нанорезервуар с водой. Такие мицеллы носят название обратных мицелл (рис. 11.1 (6)). Прямые мицеллы можно определить как нанокapли масла в воде, а обратные мицеллы, как вода в масле.

Важным свойством мицелл является их способность солюбилизировать, т. е. значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются устойчивые изотропные системы, которые называются микроэмульсиями. Свойства вещества при солюбилизации в мицеллах сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций также меняется. Это явление, называемое мицеллярным катализом, нашло широкое применение в химии, биологии, медицине, в различных технологических процессах.

11.1.3. Микроэмульсии

Микроэмульсии (наноэмульсии) представляют собой термодинамически стабильные дисперсии несмешивающихся жидкостей. При смешивании капли одной жидкости, стабилизированные пленкой ПАВ, распределяются в другой. Микроэмульсии относятся к лиофильным дисперсным системам и получаются либо путем самопроизвольного диспергирования несмешивающихся жидкостей в результате понижения межфазного натяжения, либо в процессе солюбилизации с образованием, например, обратных мицелл. Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением, которое может составлять до 10^{-5} Дж/м². В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми — масло в воде или обратными — вода в масле, где под маслом подразумевается неполярная органическая жидкость. В обоих случаях дисперсная фаза состоит из капель, размер которых не превышает 100 нм.

Микроэмульсии представляют собой многокомпонентные системы, включающие различные структуры — бислойные, цилиндрические, сферические мицеллы. Кроме жидких изотропных мицеллярных фаз могут образовываться оптически анизотропные мицеллярные фазы, например, слоистые смектические и гексагональные фазы, т. е. микроэмульсии обладают микроструктурой.

Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой компонент дисперсной фазы, а также свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных ПАВ. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела, они могут служить средой для проведения многих химических синтезов, например для получения нанокластеров металлов, оксидов и халькогенидов металлов.

11.1.4. Формирование кластеров в микроэмульсиях

В микроэмульсионной системе компоненты дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Процесс столкновения наноклапель или мицелл определяется их диффузией в масляной среде для обратных мицелл. Процесс обмена регулируется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности.

Обратные мицеллы и обратные эмульсии активно используются для синтеза нанокластеров, при этом внутренний объем обратной мицеллы используется как нанореактор для проведения в нем химических реакций получения кластеров. С этой целью смешиваются две идентичные обратные микроэмульсионные системы, водные фазы которых содержат, например, вещества А и В, образующие в ходе химической реакции труднорастворимое соединение С. При коалесценции мицелл в них в результате обмена веществ образуется новое соединение С (рис. 11.2).

Кластеры металлов могут быть получены также при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя — водорода или

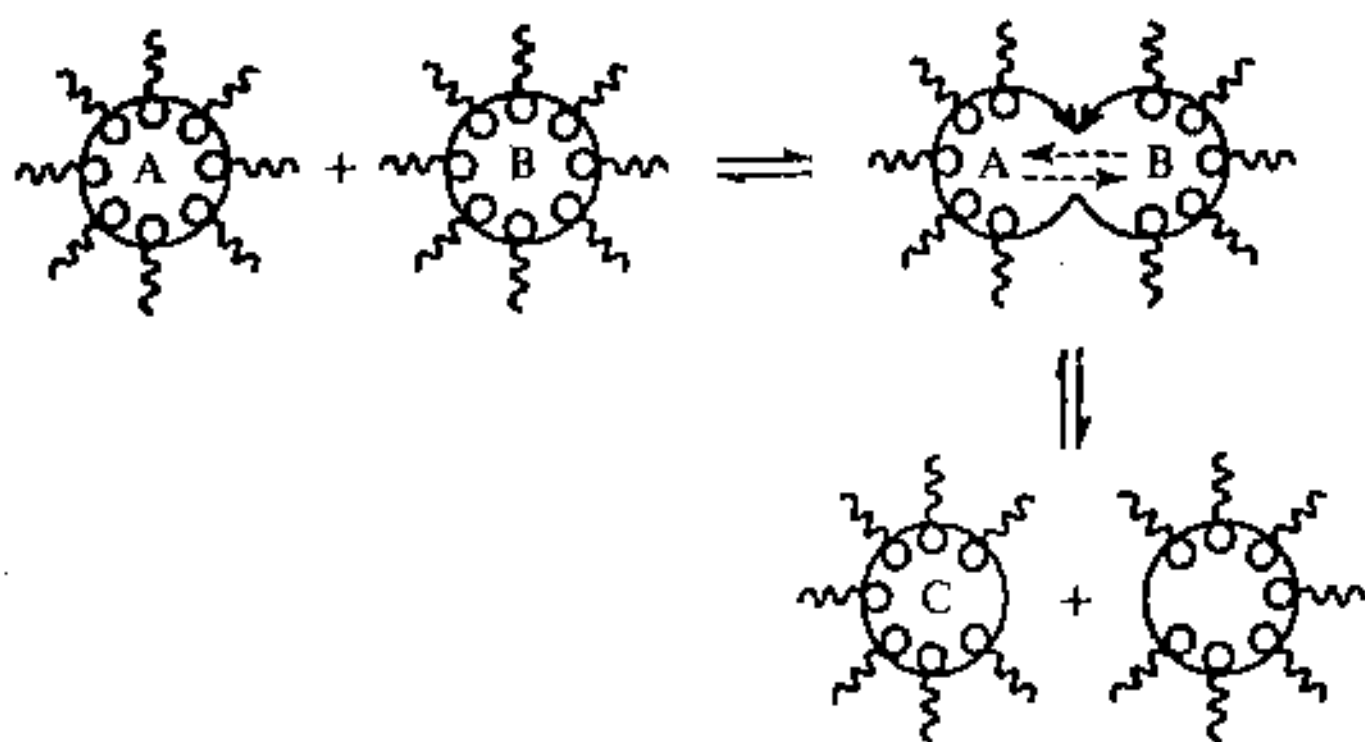


Рис. 11.2. Схема реакций, идущих в обратных мицеллах

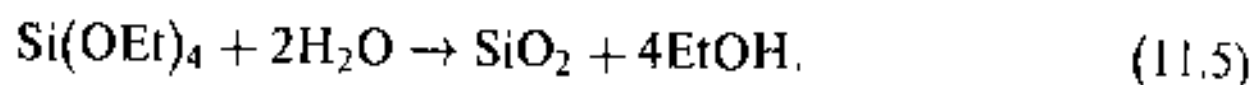
гидразина — или в процессе пропускания через эмульсию CO_2 или H_2S . Таким способом были получены кластеры Pt, Pd, Rh, Ir с размером частиц $3 \div 5$ нм, а также биметаллические кластеры платины и палладия. С помощью синтеза нанокластеров в обратных мицеллах были получены кластеры металлов, полупроводников, например CdS, CdSe, CdTe, SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoS_2 , HgS, InAs, GaP, GaAs, BiI_3 и др., SiO_2 , высокотемпературной керамики и т. д. [4, 6].

При образовании нанокластеров в микроэмульсиях действует ряд факторов, влияющих на протекание реакции. Это соотношение водной фазы и ПАВ в наносистеме $W = [\text{H}_2\text{O}]/\text{ПАВ}$, затем структура и свойства сольубизированной водной фазы, динамика микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе и природа ПАВ. Размер кластеров, образующихся в нанореакторе обратной мицеллы, контролируется ее размером. Линейная зависимость размера кластера от величины W наблюдалась при образовании кластеров CdS [7]. Подобная зависимость получается при рассмотрении нуклеации оксидов металлов в нанопоре, модель которой была рассмотрена в гл. 5.

Размер кластера, получаемого в обратной мицелле, зависит от ПАВ, так, для наносистемы, стабилизированной ди(этилгексил)сульфосукцинатом натрия (Aerosol OT), размер кластера был меньше, чем в случае ПАВ Triton X-100 (n -трет-октил)фениловый эфир полиэтиленгликоля с $n = 10$).

Синтез нанокластеров с помощью проведения реакций в обратных мицеллах открывает значительный простор для формирования нанокластеров как различного химического состава, так и формы кластеров. Так, для получения кластеров меди различной формы использовались мицеллы воды, стабилизированные $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ и $\text{Na}(\text{AOT})$ в изооктане, смешивались с микроэмульсией раствора борогидрата натрия, стабилизированного $\text{Na}(\text{AOT})$. После смешивания микроэмульсий происходило восстановление меди, причем размер кластеров меди зависел от величины W [8].

При $W < 4$ присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален W . Кластеры в промежутке размеров $1 \div 12$ нм подчиняются линейному закону $d \sim aW$ и обладают сферической формой. Повышение содержания воды при $4 < W < 5,5$ приводит к изменению сферической формы мицеллы и возникновению формы сфероида. При этом в микроэмульсионной системе формируются нанокластеры сферической формы с $d = 8,2$ нм и 12 нм и кластеры в форме цилиндров с $d = 12$ нм и длиной $18,5$ нм. При дальнейшем увеличении W ($5,5 < W < 11$) — непрерывная фаза с нанокластерами от $d = 6,7$ нм до $9,5$ нм сферической формы и нанокластеры в форме стержней с $d = 9,5$ нм и длиной $22,6$ нм. Дальнейший рост содержания воды до $W > 11$ ведет к образованию ламеллярной структуры, в которой формируются только стержни с диаметром $10 \div 30$ нм и длиной $300 \div 1\ 500$ нм. Получение асимметричных кластеров в виде нитей, дисков, эллипсоидов представляет большой научный и практический интерес. Микроэмульсии используются и для проведения реакций гидролиза, например



Метод обратных мицелл и эмульсий позволяет получать наноконкомпозиты, когда кластер одного материала покрыт тонким слоем другого материала [9].

11.1.5. Организация и самоорганизация коллоидных структур

Самоорганизация и эволюция коллоидной наносистемы заложена в высокоразвитой поверхности и термодинамической неустойчивости коллоидных кластеров. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов, приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца. Без учета химического потенциала

$$dF = -T dS + d(\sigma s), \quad (11.6)$$

где s — величина поверхности раздела фаз, σ — поверхностное натяжение. Термодинамическое условие $dF < 0$ может достигаться за счет изменения энтропии или энергии поверхности (второй член (11.6)). В случае изменения энергии это достигается за счет уменьшения поверхности раздела $\sigma dS < 0$ или уменьшения межфазной поверхностной энергии $S d\sigma < 0$. При уменьшении межфазной поверхности увеличивается средний размер кластеров и может произойти разделение коллоида на две фазы — твердую и жидкую. Слипанию кластеров препятствует энергетический барьер — E_{el} , связанный с электростатическим отталкиванием кластеров. Так, если $E_{el} \gg kT$, то система агрегативно устойчива и укрупнения частиц не происходит. В случае $E_{el} \ll kT$ каждое столкновение кластеров будет приводить к образованию агрегатов, причем скорость их образования будет лимитироваться скоростью диффузии в дисперсионной среде. Параметром, характеризующим процесс такой быстрой коагуляции, является

период коагуляции τ , т. е. время, за которое концентрация кластеров c_0 уменьшается в 2 раза

$$\tau = \frac{3\eta}{8kTc_0} \quad (11.7)$$

Скорость коагуляции снижается при уменьшении концентрации электролита. Это приводит к случаю медленной коагуляции.

Коагуляция зольей приводит к получению агрегатов, фрактальная размерность которых зависит от типа коагуляции. Для агрегатов, полученных в условиях медленной коагуляции, фрактальная размерность больше, чем для агрегатов после быстрой коагуляции, что свидетельствует о более высокой организации в первом случае. Взаимодействие кластеров на больших расстояниях приводит к формированию ансамблей уже на микроскопическом уровне, обладающих фазовой устойчивостью. Такие упорядоченные образования носят название периодических коллоидных структур [10].

В растворах ПАВ возникает не только самоорганизация молекул в мицеллах, но и появляется возможность организации кластеров металлов и оксидов металлов, полученных с помощью мицеллярной методики. На рис. 11.3 приведены схемы организации ПАВ на различных поверхностях раздела, а также прямые и обратные мицеллы.

Близкие к насыщению по концентрации слои ПАВ на поверхностях раздела вода — воздух, вода — масло, полярная твердая поверхность — раствор ПАВ могут иметь весьма высокую степень упорядочения, при которой все молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности раздела таким образом, чтобы полярные группы ПАВ контактировали бы с полярной фазой. Следует отметить, что такого рода самоорганизация может играть большую роль в биологической эволюции с учетом организации упорядоченных структур на поверхности морей и океанов.

Прямые и обратные мицеллы также можно отнести к самоорганизованным наносистемам. Упорядоченность мицелл характеризуется одинаковой ориентацией молекул ПАВ в радиальном направлении от центра мицеллы к ее периферии с функциональными группами, близкими по природе к дисперсионной среде (рис. 11.3).

Как уже упоминалось, проведение химических реакций с участием прямых и обратных мицелл активно применяется для синтеза коллоидных кластеров с высокой величиной монодисперсности в диапазоне размеров $1 \div 10$ нм. Например, для получения широко применяемых кластеров Ag_2S используют микроэмульсии, содержащие два типа обратных мицелл с Na_2S и Ag -ПАВ. В результате столкновения, коалесценции и обмена содержимым водной фазы происходит реакция образования кластеров Ag_2S , причем размер кластера регулируется размером капли. Размер кластеров увеличивается с ростом размера обратной мицеллы от 3 нм до 5,8 нм [11], т. е. с увеличением размера нанореактора, что соответствует модели нуклеации в замкнутой поре (см. гл. 5).

Для освобождения нанокластеров из мицеллы ее разрушают тиолами, растворяют образовавшиеся кластеры в подходящих растворителях,

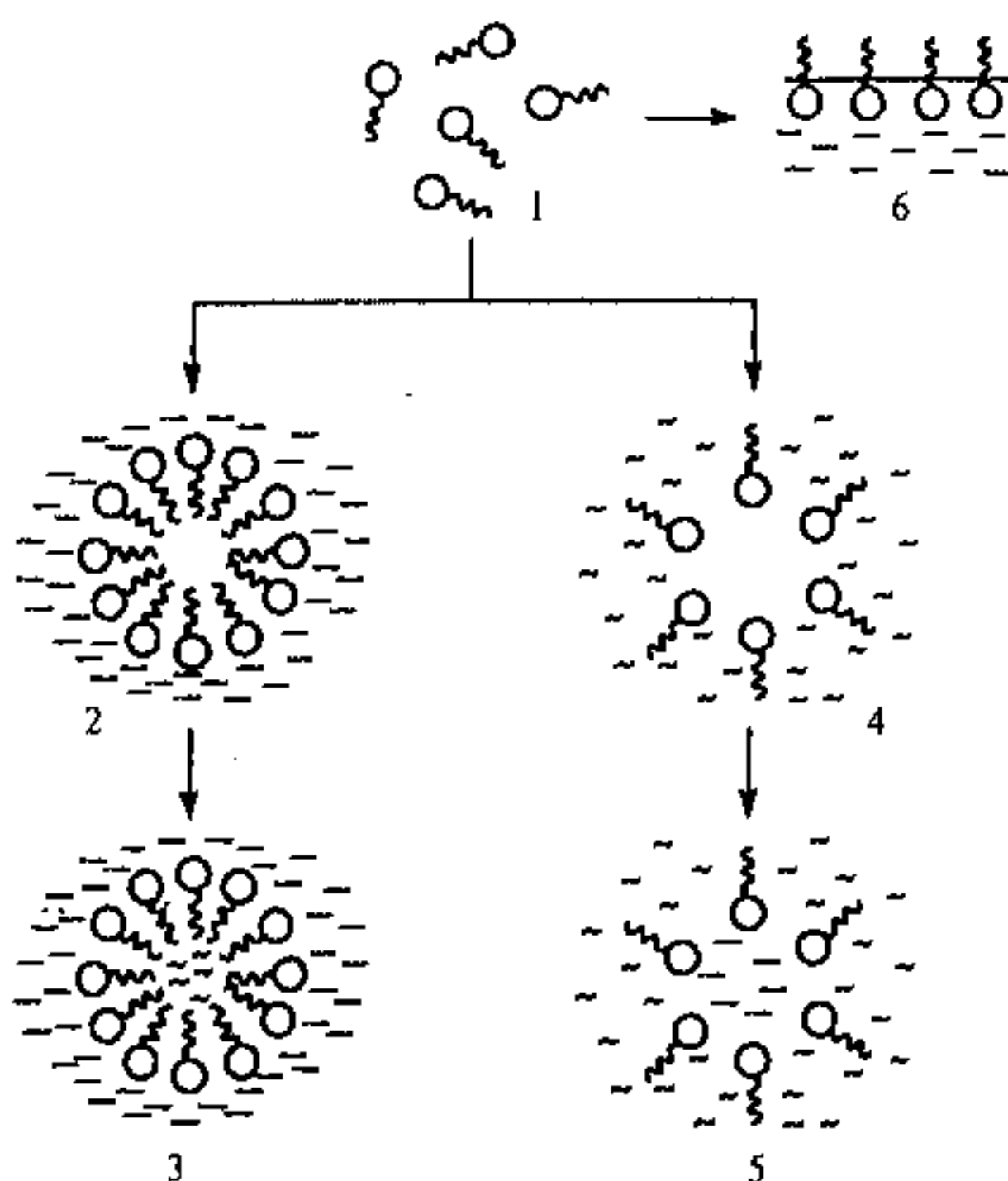


Рис. 11.3. Схема организации в растворах ПАВ: 1 — раствор ПАВ; 2 — прямая мицелла в водном растворе; 3 — солюбилизация неполярной жидкости прямой мицеллой; 4 — обратная мицелла в неполярной жидкости; 5 — солюбилизация полярной фазы обратной мицеллой; 6 — адсорбционный слой ПАВ на поверхности раздела водный раствор — воздух

например бензоле, фильтруют раствор и затем выпаривают. Таким путем можно получить нанокластеры с хорошей монодисперсностью до размеров 10 нм, пассивированные тиолами, например додекантиолом. Из этих кластеров затем с помощью высаживания на подложках формируют упорядоченные наноструктуры — коллоидные кристаллы. Подобные двумерные и трехмерные коллоидные кристаллы наблюдались для металлических кластеров Ag, Co, Au, оксидных и халькогенидных кластеров металлов [6]. В качестве пассиваторов поверхности нанокластеров используются алкантиолы, алкилфосфины и дитиолы.

На рис. 11.4 приведены снимки с помощью электронного микроскопа наноструктуры Ag_2S , полученной из пассивированных нанокластеров с размером 5,8 нм.

Снимок б наглядно демонстрирует, что кластеры расположены не хаотично, а строго организованы в наноструктуру. В ней, как в обычном кристалле, могут быть дислокации и дефекты (на снимке а, полученном с меньшим увеличением, они показаны стрелкой). Двумерные нанострук-

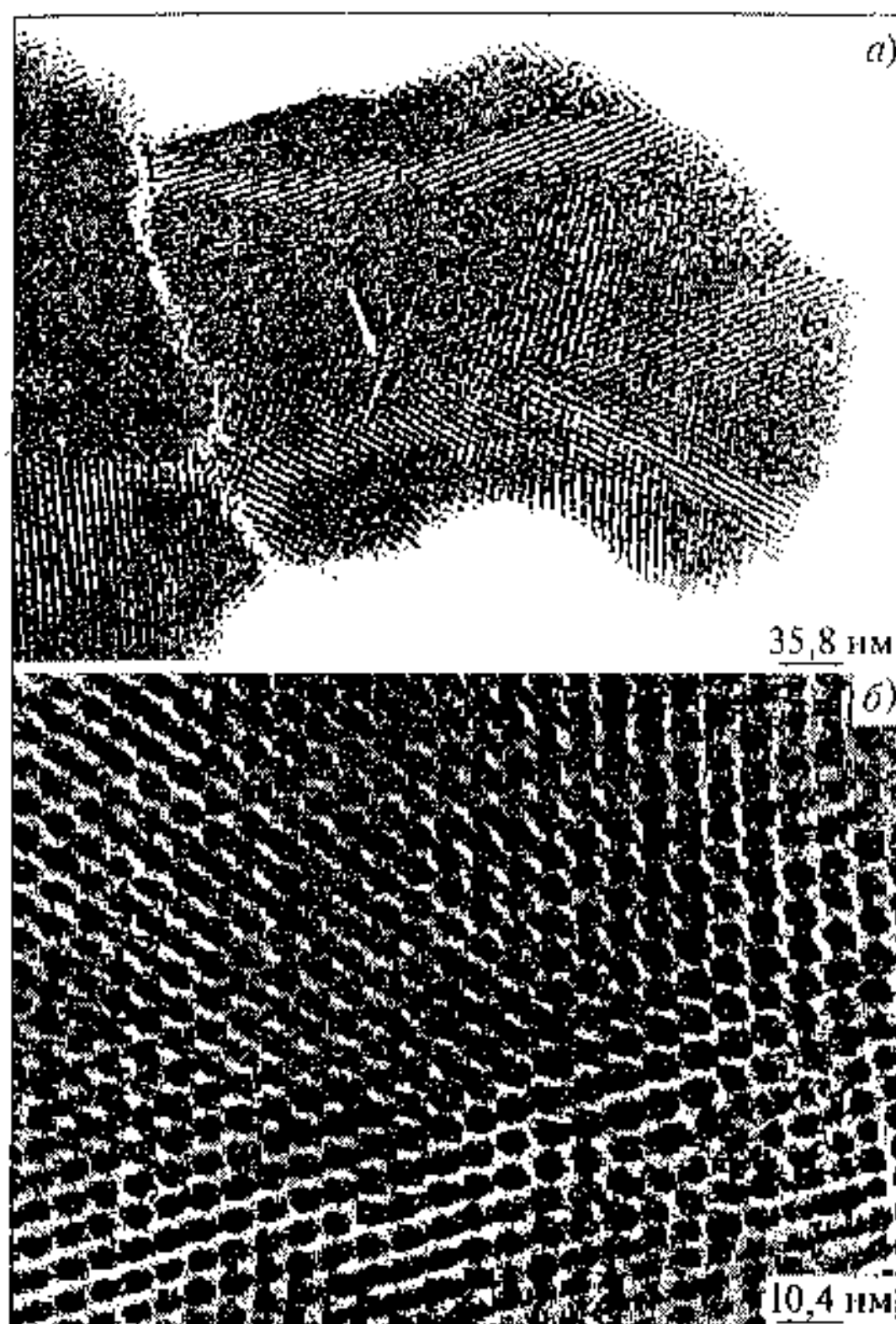


Рис. 11.4. Электронные снимки наноструктур Ag_2S с разрешением 35,8 нм (а) и 10,4 нм (б). Белой стрелкой отмечен дефект кристаллической структуры коллоидного кристалла [11]

туры представляют собой плотноупакованные монослои, а трехмерные структуры характеризуются гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК). Как уже отмечалось, такая методика получения коллоидных кристаллов позволяет варьировать размеры исходных кластеров — своеобразных атомов для наноструктуры. На рис. 1.16 (с. 33) проставлены три снимка электронной микроскопии для наноструктуры Ag_2S с размерами 3,0 (а, б), 4,0 (в, г) и 5,8 нм (д, е).

Несмотря на различие во внешней форме коллоидных кристаллов (рис. 1.16 а, в, д), их организация одинакова и соответствует структуре ГЦК. Формирование таких кластерных кристаллов происходит, по видимому, под действием слабых вандерваальсовых взаимодействий.

Читатель, вероятно, помнит, что для молекулярных гигантских кластеров палладия также получают молекулярные кристаллы (см. гл. 5), кластеры которых намного труднее разглядеть в микроскоп из за мень-

шего размера, но монокристаллы которых могут быть охарактеризованы рентгеноструктурным анализом и исследованы макроскопическими методами измерения теплоемкости и намагниченности. Здесь молекулярный кристалл также образуется под действием сил Ван-дер-Ваальса. Это наличие слабых формирующих взаимодействий является, видимо, необходимым условием для формирования упорядоченных наноструктур. Вторым важным условием организации упорядоченных кластерных кристаллов является, безусловно, требование монодисперсности кластеров. Поскольку коллоидные кластеры выступают в роли основных элементов в нанoeлектронике, нанооптике и получении наноманитов, важным условием выступает прочность и стабильность таких структур. В этом смысле были бы более предпочтительны ковалентные связи и ковалентные кристаллы. Однако получить такие кристаллы методами, которые применяются при кристаллизации коллоидных нанокристаллов, путем нанесения на подложку с последующим выпариванием, не удастся. Методы получения упорядоченных нанопленок будут рассмотрены в главе 13.

11.2. Оптические и электронные свойства коллоидных кластеров

Слабые межкластерные взаимодействия в коллоидных системах позволяют исследовать индивидуальные свойства нанокластеров подобно кластерам в газовой фазе, однако с тем существенным различием, что для коллоидного кластера обязательна пассивирующая оболочка, которая может изменить его свойства. В этом пункте будут преимущественно рассмотрены кластеры изолированных и слабовзаимодействующих металлов и халькогенидов металлов, проявляющие металлические или полупроводниковые свойства. Переход от отдельных атомов к массивным телам может быть рассмотрен на языке молекулярных орбиталей и изменения плотности состояний. На рис. 11.5 приведена схема изменения энергетических уровней электронов для атома, кластера и массивного твердого тела (а) и изменение плотности электронных состояний при увеличении энергии электрона (б) для массивной трехмерной, двумерной, одномерной структуры и так называемых в физике квантовых точек, которые на самом деле представляют собой трехмерные кластеры с размерами несколько нанометров.

Если проследить переход от массивного вещества к нанокластерам, а затем к единичным атомам, то можно сделать заключение о том, что происходит изменение структуры электронных зон, появление отдельных полос и уровней, пока не остаются одиночные уровни, отвечающие отдельным электронным локализованным состояниям атома. При этом наблюдается существенное различие во влиянии такого изменения структуры зон на возможное изменение энергетической щели между зонами. В то время как для металла уровень Ферми всегда находится внутри зоны проводимости и уменьшение размера кластера не приводит к появлению

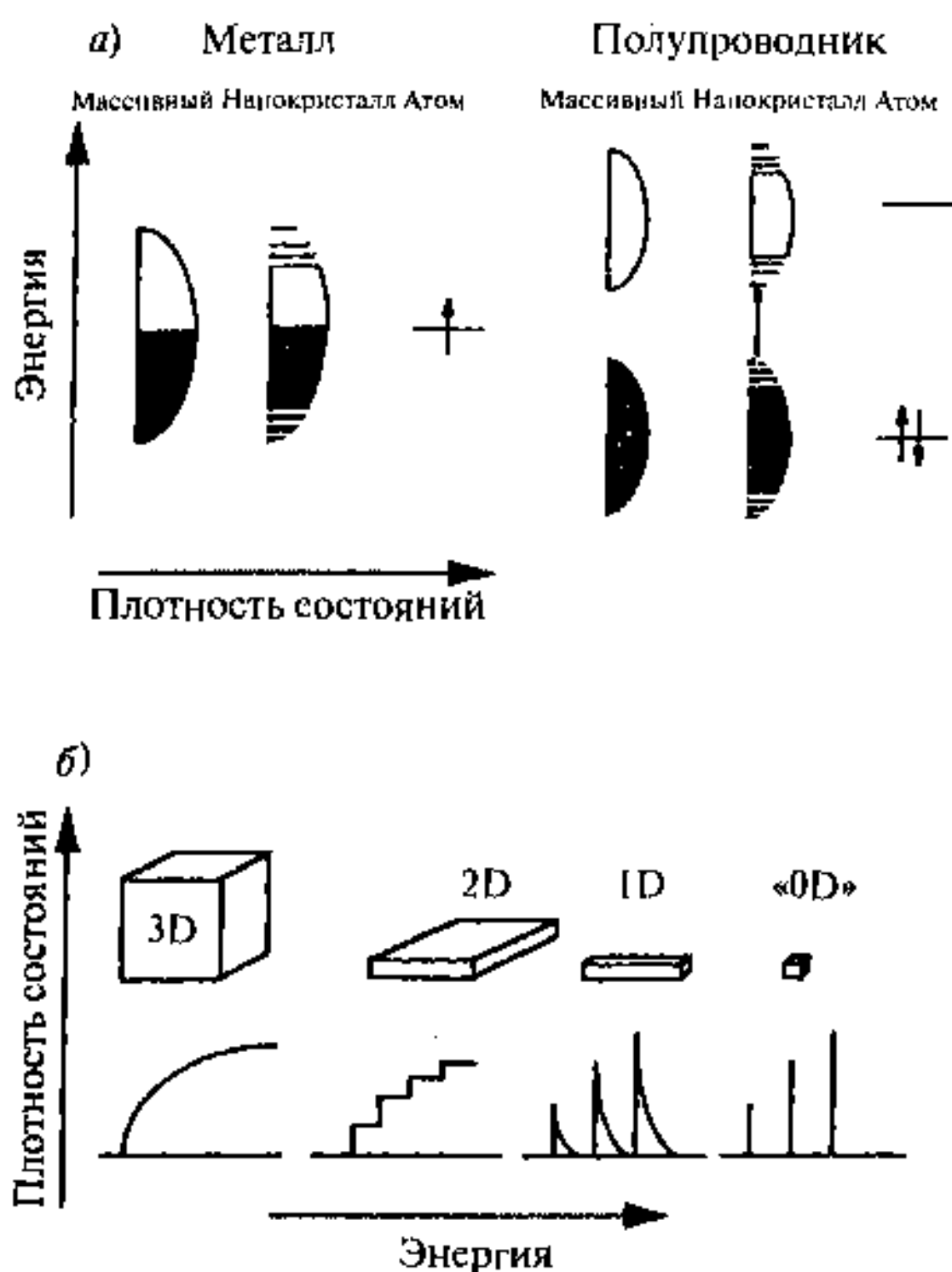


Рис. 11.5. Схема изменения энергетических зон в металлах и полупроводниках (а) и плотности состояний для трех-, дву- и одномерных структур, в которых одно или два измерения находится в нанометровом диапазоне, и квантовых точек (нанокластеров с размерами несколько нанометров) (б)

или изменению ширины запрещенных энергий, для полупроводника уменьшение размера кластера ведет к нарушению структуры зоны, появлению отдельных уровней и увеличению ширины щели, например, для CdS от 2,5 эВ для массивного материала до 4,5 эВ для нанокластеров с размером несколько нанометров. Плотность состояний электронов также изменяет свой вид от корневой энергетической зависимости до отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров.

11.2.1. Оптические свойства кластеров металлов и плазмонные колебания

Оптические свойства коллоидных нанокластеров металлов обуславливаются плазмонными колебаниями электронов в металлах. При этом спектры поглощения малых кластеров характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у массивных металлов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости светом — поверхностными плазмонами — и ее наличие в области видимого

света приводит к уникальной цветовой гамме для разбавленных коллоидных зольей благородных, щелочных и редкоземельных металлов.

Природа плазмонного пика состоит в следующем. По действием электрического поля падающего излучения электроны проводимости в кластере смещаются относительно положения заряженного остова. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласовано по фазе. В результате смещения электронов возникает сила, которая стремится вернуть электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в кластере. При совпадении собственной частоты электронов и частоты внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект, связанный с возбуждением собственных колебаний электронов. Рассмотрение коллективных движений электронов в квантово-механическом рассмотрении приводит к понятию квантовых возбуждений — плазмонов, обладающих энергией $\hbar\omega_0$ с резонансной частотой ω_0 , которая соответствует собственной частоте коллективных колебаний электронов.

Плазмонная частота обычно составляет 10^{14} с⁻¹. Оптические свойства коллоидных кластеров хорошо описываются в рамках теории Ми (см. для сравнения гл. 7), которая рассматривает оптические свойства сферических металлических частиц в диэлектрической матрице. В рамках теории Ми, также возникает оптический резонанс, связанный с коллективным возбуждением плазмы электронов. Линия поглощения в области резонанса обладает Лорентцевой формой и характеризуется положением пика резонанса $\hbar\omega_0$ и шириной Γ .

Для кластеров при $d \ll \lambda$, где λ — длина волны излучения,

$$\omega_0 = \left(\frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e} \right) \cdot (2\epsilon_m + 1 + \chi_i)^{-1/2}, \quad (11.8)$$

где n — плотность электронов, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, m_e — эффективная масса электронов проводимости, ϵ_m — действительная часть диэлектрической проницаемости среды, χ_i — компонента диэлектрической проницаемости, связанная с межзонными переходами в кластере [12].

Таким образом, положение резонанса зависит не только от параметров электронов проводимости, но и от межзонных переходов, а также электронно-дырочных возбуждений. Ширина резонанса

$$\Gamma_{r0} = 2\epsilon_2(\omega) \left[\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (11.9)$$

где $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ — соответственно действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости кластера, ω — изменяющаяся частота.

Необходимо отметить, что теория Ми не дает размерного эффекта, тем не менее многими измерениями показано, что ω_0 и Γ зависят от размера кластера. Для малых кластеров значительную роль должны

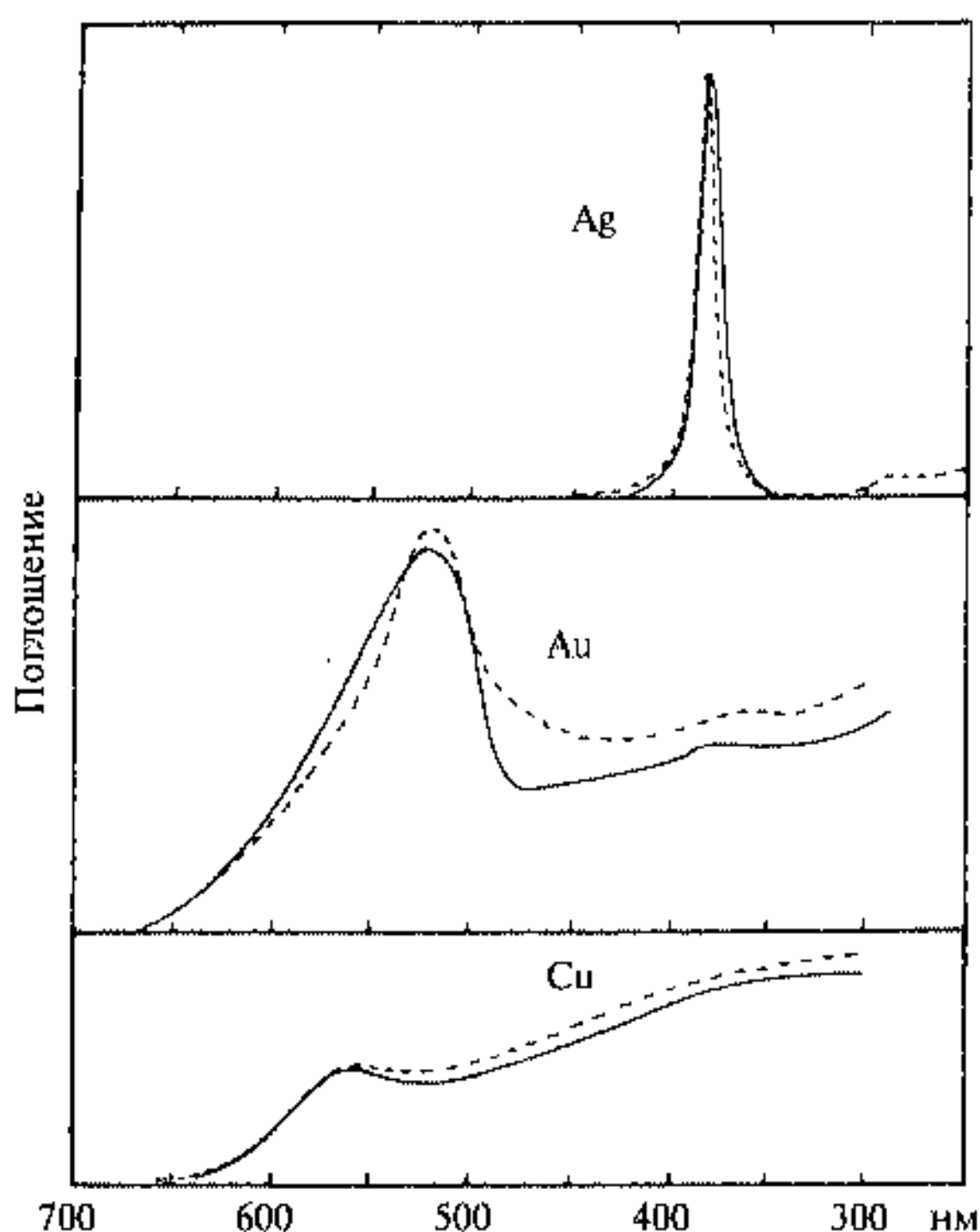


Рис. 11.6. Спектры поглощения плазмонного резонанса разбавленных коллоидных растворов Ag, Au и Cu в матрице аргона (сплошные линии) и расчетные спектры (пунктир) для кластеров сферической формы [13]

играть столкновения электронов с поверхностью кластера (средняя длина свободного пробега электронов составляет около 20 нм). При этом

$$\Gamma_r = \Gamma_{r0} + \frac{2\omega_0^2}{\omega^3} \cdot v_F \left[\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2} \cdot \frac{A}{R}, \quad (11.10)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми, A — постоянная величина, R — радиус кластера.

На рис. 11.6 приведены экспериментальные и расчетные спектры плазмонного резонанса для коллоидных кластеров Ag, Au и Cu в матрице аргона ($T = 10$ К) при концентрации менее 1% для размеров кластеров 10 нм [13].

Обращает на себя внимание хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по положению резонансной частоты и ширине линии. Такое согласие расчетных и экспериментальных данных вызывает также удивление, поскольку данные электронной микроскопии свидетельствуют о полиэдрической форме кластеров благородных металлов с плоскими гранями и острыми углами. Относительно узкая линия

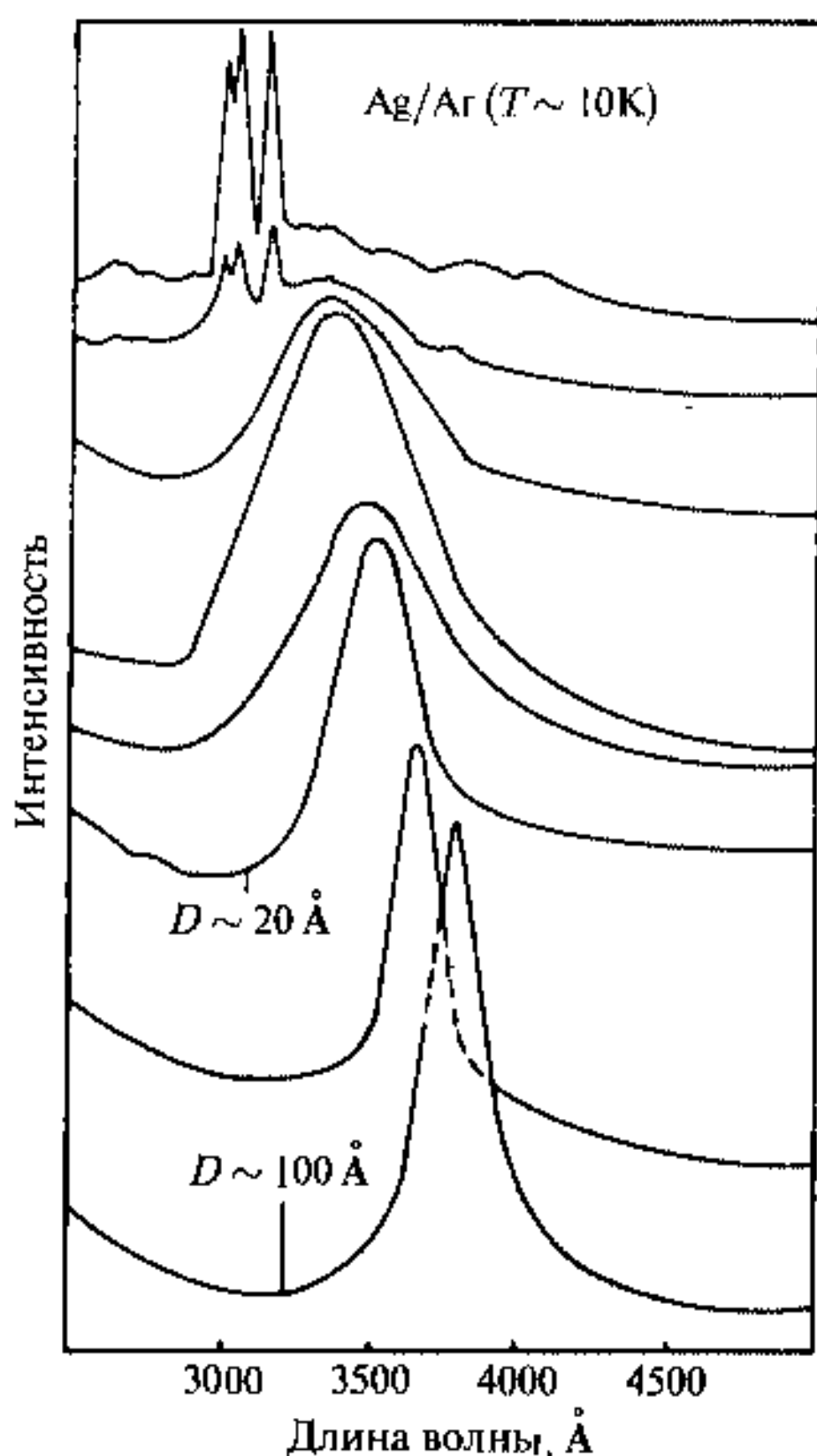


Рис. 11.7. Спектры поглощения поверхностных плазмонов для кластеров серебра в матрице аргона. Размеры кластеров убывают снизу вверх

Наблюдается отчетливо выраженный голубой сдвиг резонансной частоты и уширение спектральных линий с уменьшением размера кластера вплоть до появления отдельных линий мономеров, димеров и тримеров. Анализ экспериментальных данных позволяет получить следующие эмпирические зависимости для резонансной энергии и полуширины линии

$$\hbar\omega = 3,21 + 0,58 \cdot \frac{1}{d}, \quad (11.11)$$

$$\Gamma = 0,04 + 0,59 \cdot \frac{1}{d}, \quad (11.12)$$

где d — средний диаметр кластера, при этом $[\hbar\omega] = [\Gamma] = \text{эВ}$, $[d] = \text{нм}$.

Сравнение экспериментальных результатов максимума поглощения и ширины линии поглощения и расчетных данных приведены на рис. 11.8.

спектра для кластеров серебра связана с простотой зоны проводимости серебра по сравнению с золотом или медью, для которой имеется растянутый переход между зонами выше 2 эВ для массивного металла. Узкие линии плазмонного резонанса для серебра наводят на мысль о том, чтобы использовать кластеры серебра в оптических материалах для характеристики взаимодействия кластеров с окружающей средой и влияния химии поверхности. Читатель, вероятно, помнит, что узкие линии в спектрах, наподобие спектров кластеров серебра, наблюдались для плазмонного резонанса щелочных металлов, что связывается с моделью желе и участием только s -электронов в резонансе, как и в серебре. Однако такие кластеры чрезвычайно реакционноспособны, и строить из них в дальнейшем оптические наноматериалы затруднительно.

Размерные эффекты для кластеров серебра в матрице аргона показаны на рис. 11.7.

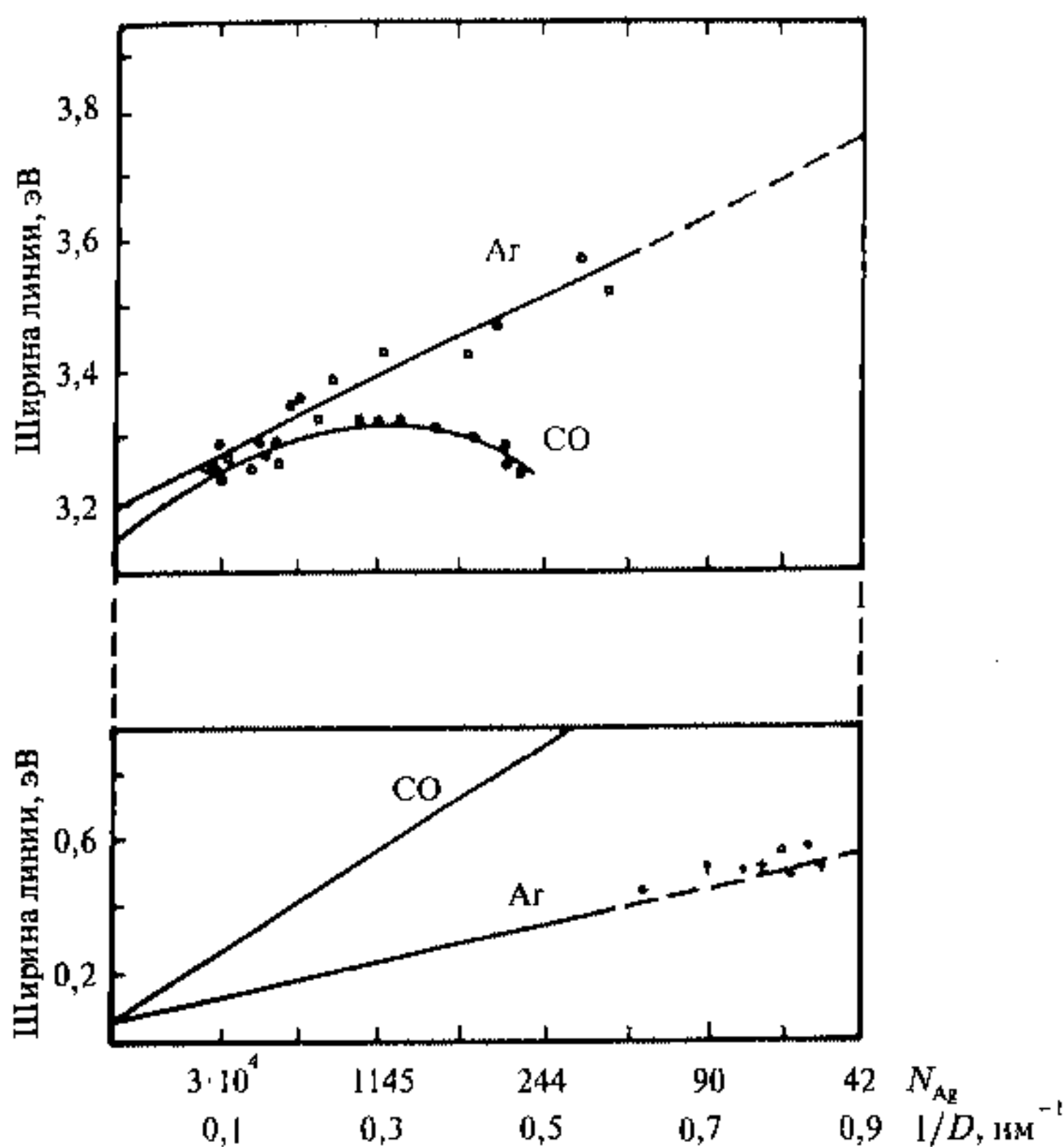


Рис. 11.8. Положения максимумов поглощения (а) и ширины линии плазмонного поглощения (б) для кластеров серебра различного размера в матрице Ar и CO

Кроме линейной зависимости для этих двух параметров на этом рисунке показан результат влияния взаимодействия кластера с матрицей. Так, для матрицы аргона можно было бы предположить слабое вандерваальсово взаимодействие поверхности кластера с атомами аргона. Напротив, молекулы CO могут хемосорбироваться на поверхности серебра и влиять таким образом на плазмонный резонанс атомов серебра на поверхности кластера.

Этот результат и наблюдается в действительности, когда для матрицы CO происходит отклонение положений максимума резонанса от линейной зависимости, а ширина линии вдвое превышает ширину линии для аргоновой матрицы.

11.2.2. Оптические свойства полупроводниковых кластеров

Для коллоидных кластеров полупроводников также наблюдаются заметные размерные эффекты — сдвиги частоты поглощения оптических

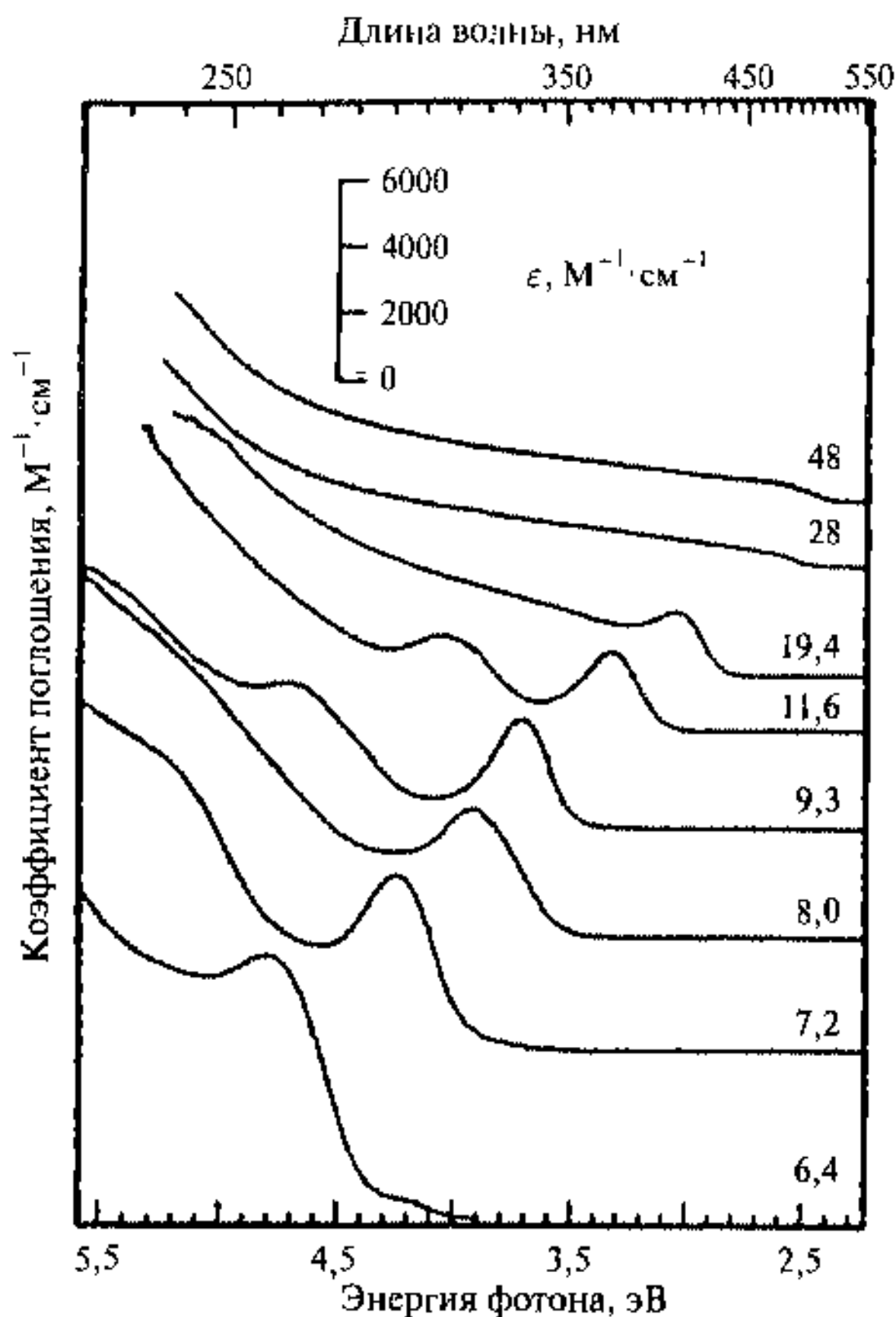


Рис. 11.9. Коэффициенты поглощения оптического излучения для разного размера кластеров в зависимости от энергии фотонов

фотонов и увеличение силы осциллятора, — которые уже используются в различных наноматериалах и наноустройствах. С уменьшением размера кластера полосы, отвечающие электронному возбуждению, сдвигаются в область высоких энергий (голубой сдвиг), а сила осцилляторов (интенсивность поглощения) концентрируется на нескольких переходах. Эти изменения связаны с изменением характера переходов между валентной зоной и зоной проводимости для массивного материала и линейчатого спектра для кластера. Энергия перехода может быть определена как $E \approx 1/R^2$, где R — радиус кластера, что предсказывает увеличение энергии перехода с уменьшением размера кластера. Это выражение может быть получено из квантово-механического соотношения неопределенности $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ (p — импульс, x — координата), если принять, что $\Delta = R$. Для полупроводников поглощение и излучение энергии связано

с возбуждением электрона и образованием и распадом экситона (водородоподобного связанного состояния электрона проводимости и положительно заряженной дырки, так что энергия экситонного возбужденного состояния записывается в виде

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{3R^2 m_{\text{ef}}}, \quad (11.13)$$

где n — целое число, R — радиус кластера, m_{ef} — эффективная масса экситона.

На рис. 11.9 приведена зависимость коэффициента поглощения света коллоидными кластерами CdS с размерами от 6,4 до 48 нм от длины волны.

Результаты свидетельствуют о том, что при уменьшении размера кластера происходит смещение пика поглощения в сторону коротких длин волн (голубой сдвиг). Это изменение длины волны излучения в зависимости от размера кластера может быть использовано, например, в светодиодах или лазерах с перестраиваемой длиной волны.

11.2.3. Электронная релаксация в коллоидных кластерах

Еще один тип размерных эффектов, обусловленных возбуждением электронов под действием электромагнитного излучения, связан с электронной релаксацией.

Применение лазера с короткими импульсами (100 фмс) используется для перевода электронов в возбужденное состояние, затем исследуется релаксация этого состояния с помощью второго, сканирующего лазера. Для металлических кластеров электронная релаксация обуславливается электрон-фононным взаимодействием. Измерения дали времена релаксации $\tau_c = 2,5$ пкс для кластеров серебра и $\tau_c = 7$ пкс для кластеров золота, в то время как для массивных металлов $\tau_M = 670$ фмс и 1 пкс соответственно [14].

Замедление электронной релаксации в коллоидных кластерах металлов может быть следствием ослабления электрон-фононного взаимодействия по сравнению с массивными материалами [15].

Время электронной релаксации весьма чувствительно не только к размеру кластера, но и в значительной степени к влиянию химии поверхности и пассивации коллоидных кластеров [16].

Другой причиной изменения времени релаксации в коллоидных кластерах является рассеяние электронов на поверхности кластеров. Релаксация электронов для кластера Au₅₅ с размером 2 нм идет значительно быстрее, чем в более крупных кластерах (14 ÷ 40 нм) (рис. 11.10) [17].

Численные значения времени релаксации составляют: τ (Au₅₅, $d \sim 2$ нм) = 1 пкс, τ (Au, $d \sim 14 \div 40$ нм) = 7 пкс, хотя для кластеров Au₁₃ величина τ составляет 300 пкс. Полученные экспериментальные данные можно, в основном, описать эмпирической формулой [18]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{aR^\alpha}{\tau_b} + \frac{bv_F}{R}, \quad (11.14)$$

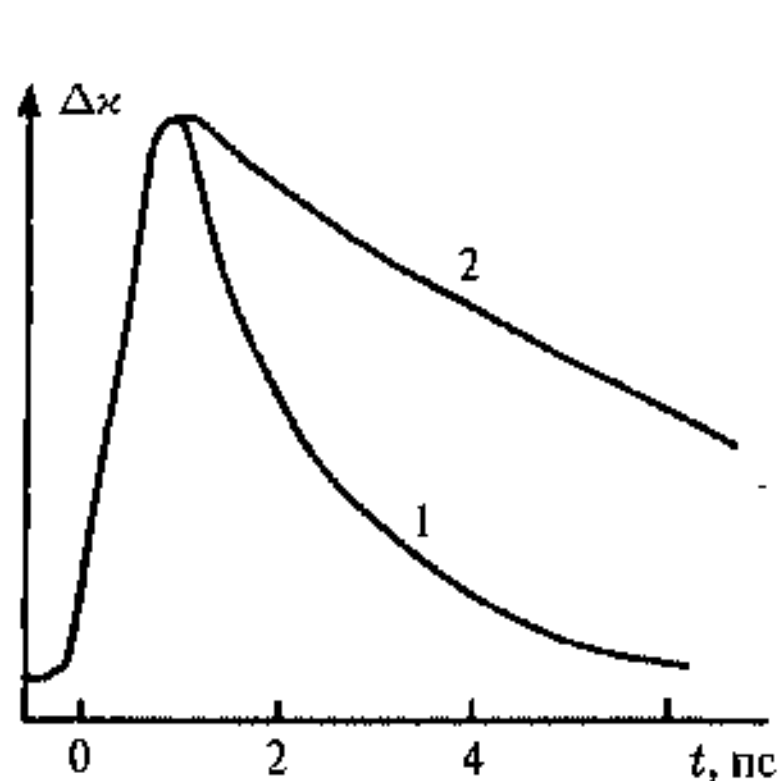


Рис. 11.10. Изменение коэффициента оптического поглощения в зависимости от времени электронной релаксации для кластеров Au_{55} (1) и кластеров Au с размером 15 нм (2) [17]

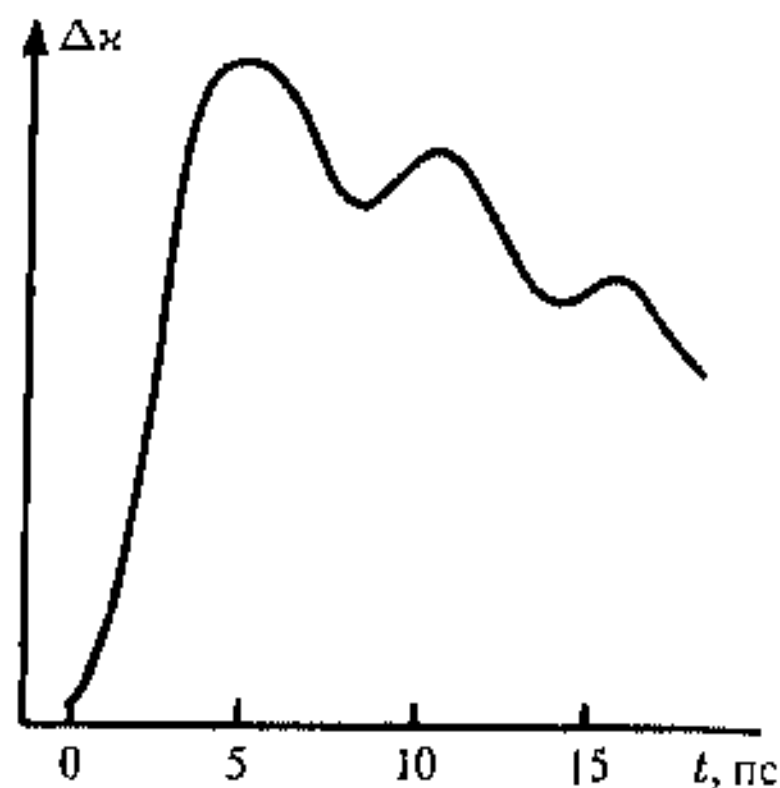


Рис. 11.11. Модуляция коэффициента оптического поглощения в зависимости от времени электронной релаксации для возбужденных кластеров золота с размером 15 нм [19]

где a, b — константы, τ_b — объемное время релаксации, v_F — скорость Ферми, R — радиус кластера, α — целое число.

Согласно (11.14), уменьшение размера кластера сопровождается первоначально возрастанием времени электронной релаксации, поскольку первое слагаемое, представляющее собой нормированное электрон-фононное взаимодействие, доминирует. Дальнейшее уменьшение размера приводит к уменьшению времени электронной релаксации в связи с влиянием поверхности.

Из этой зависимости выпадают данные для кластера Au_{13} , что связано вероятно с потерей кластером Au_{13} металлических свойств. Как и ранее для кластеров ртути (гл. 7), переход от металлических, объемных свойств к молекулярным происходит где-то после увеличения размера кластера более 13 атомов.

Представляет интерес еще один размерный эффект электронной релаксации в коллоидных кластерах. Речь идет о модуляции поглощения зондирующего излучения [19] (рис. 11.11).

На первый взгляд такая модуляция может быть связана с расстоянием между электронными уровнями в кластере с числом атомов n , которое должно быть порядка $\Delta \sim E_F/n$. Однако для таких больших кластеров Δ должно быть на порядок меньше. Эффект объясняется на основе акустической модуляции колебаний кластеров и плазмонного резонанса. Положение пика плазмонного резонанса определяется выражением (11.8), в котором $\omega_0 \sim (ne^2/(\epsilon_0 m_e))$, т. е. зависит от электронной плотности. Увеличение электронной плотности приведет к высокочастотному сдвигу, уменьшение — к низкочастотному сдвигу. В результате колебаний кластеров периодически изменяется плотность их электронов, что приводит

к акустической модуляции коэффициента оптического поглощения при электронной релаксации возбужденного состояния кластера.

11.2.4. Одноэлектронный перенос в кластерах

Кластеры малых размеров допускают одноэлектронный перенос с изменением заряда на e . При этом происходит повышение электростатической энергии на величину

$$\Delta \sim \frac{e^2}{C}, \quad (11.15)$$

где C — емкость кластера. Емкость сферического кластера радиуса R , покрытого пассивирующей оболочкой толщины d , с диэлектрической проницаемостью ϵ в растворе электролита определяется соотношением

$$C = \frac{4\pi\epsilon R}{d} \cdot (R + d). \quad (11.16)$$

В процессе туннелирования электрона он должен преодолеть барьер ΔE . Для исследования туннельного переноса электрона и одноэлектронной проводимости применяется схема, изображенная на рис. 11.12.

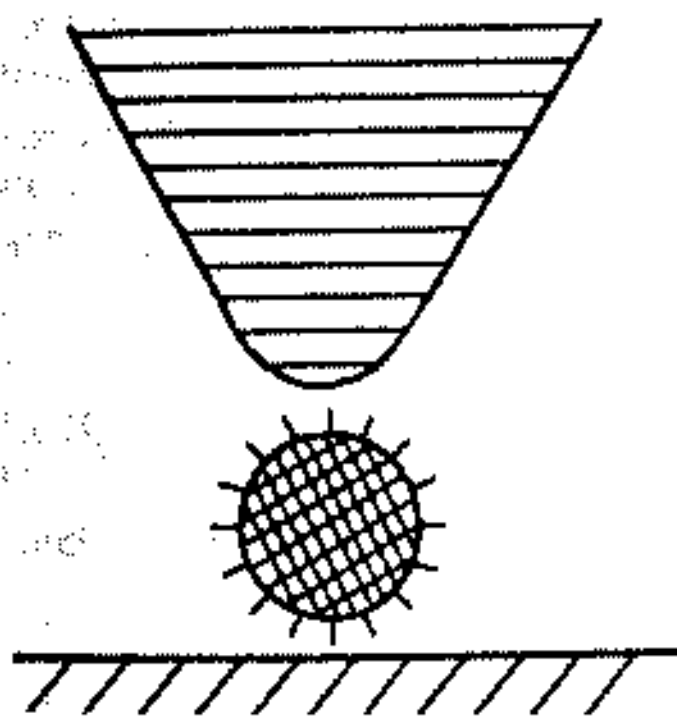


Рис. 11.12. Схема одвоэлектронного переноса с применением иглы туннельного микроскопа

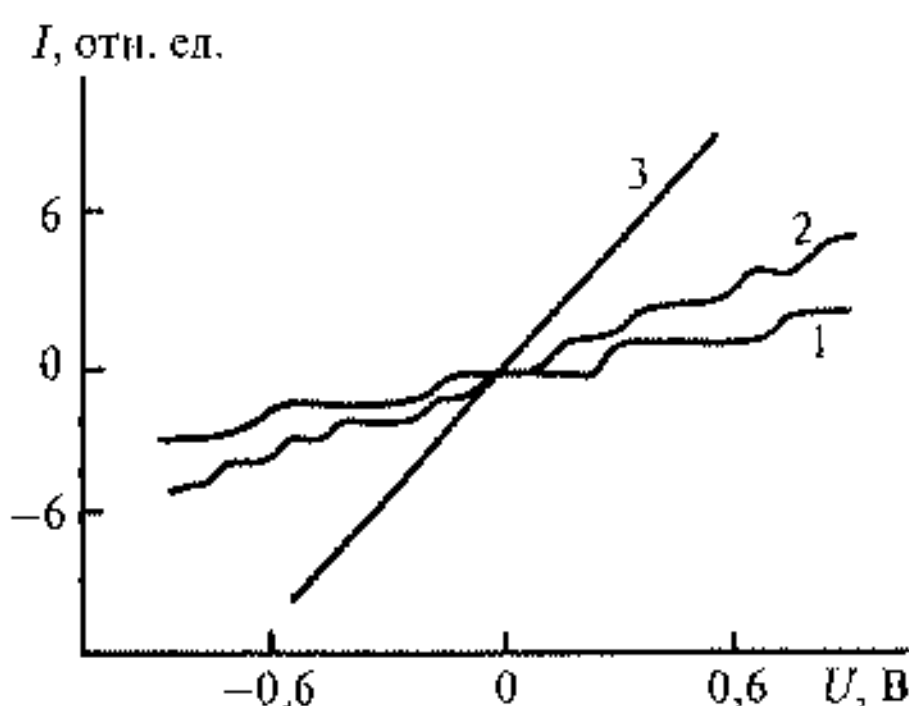


Рис. 11.13. Вольт-амперные характеристики системы кластер — электрод для кластеров различного размера при $d_1 < d_2 < d_3$

Для обеспечения одноэлектронного переноса на электроды должно быть подано напряжение, превышающее $U \sim e/C$. В исследованиях одноэлектронной проводимости на вольт-амперных характеристиках наблюдается ряд скачков (рис. 11.13) [16].

В промежутках между скачками заряд кластера не меняется и равен e ; $2e$; $3e$ и т. д.

Литература к главе 11

1. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1979.

2. *Everett D. H.* Basic Principles of Colloid Science. L.: Royal Society of Chemistry, 1988.
3. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
4. *Сумм Б. Д., Иванова И. И.* // Успехи Химии. 2000. Т. 69. С. 995–1008.
5. *Wetten R. L., Khoury J. T., Alvarez M. M., Murthy S., Vezmar I., Wang Z. L., Stephens P. W., Cleveland C. L., Luedtke W. D., Landman U.* // Adv. Mater. 1996. Vol. 8. P. 428.
6. *Суздаев И. П., Суздаев П. И.* // Успехи Химии. 2001. Т. 70. P. 203–240.
7. *Petit C., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 2282.
8. *Pileni M. P., Gulik-Krzywicki T., Tanori J., Filankembo A., Dedjeu J. C.* // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 7359.
9. *Hardikar V. V., Matijevic E.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. Vol. 221. P. 133.
10. *Ефремов И. Ф.* Периодические структуры. Л.: Химия, 1971.
11. *Mone L., Billonnet F., Lacaze E., Duin J., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 138.
12. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
13. *Charle K. P., Schulze W.* Optical Properties of Silver Clusters in Dielectric Matrices // Clusters of Atoms and Molecules II / Ed. H. Haberland. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
14. *Zhang J. Z., Smith B. A., Faulhaber A. E., Andersen J. K., Rosales* // Ultrafast Prisms. Spectrosc. 1996. Vol. 9. P. 561.
15. *Belatski E. D., Tomchuk P. M.* // Int. J. Electronics. 1992. Vol. 73. P. 955.
16. *Ролдугин В. И.* // Успехи Химии. 2000. Т. 69. С. 899.
17. *Fauth K., Kreibig H., Schmid G.* // Z. Phys. D. 1991. Vol. 20. P. 297.
18. *Smith B. A., Zhang J. Z., Giebel U., Schmid G.* // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 270. P. 139.
19. *Hodak J. H., Martini I., Hartland G. V.* // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 1958.

Глава 12

Фуллериты и углеродные нанотрубки

— Нужно признать, — сказал Микромегас, — что природа очень многообразна.

Вольтер. Микромегас

Фуллерены, как и коллоидные кластеры, проявляют ярко выраженные свойства организации и самоорганизации. Это связано с возможностью их получения монодисперсного размера, сферической формы и возможностью варьирования различного рода взаимодействий для организации фуллеренов. Организация и самоорганизация возможна в жидкой и твердой фазах, при этом получают структуры, обладающие трехмерной организацией. Двумерные структуры менее подвержены организации, зато одномерные организованные структуры на основе углерода — углеродные нанотрубки (УНТ) — хорошо известны и активно исследуются как уникальные объекты, обладающие, например, одномерной проводимостью, или как объекты наноматериалов и нанотехнологии. Данная глава включает два вида углеродных высокоорганизованных структур — трехмерных фуллеритов и одномерных — УНТ.

12.1. Фуллериты

Фуллеритами называются твердотельные структуры, организованные на основе фуллеренов. Организованные структуры на основе фуллеренов наблюдаются и в растворах, в жидкой фазе. Так, в водном растворе образуются фуллереноподобные мицеллы [1], сферические агрегаты из звездоподобных иономеров типа $C_{60}-(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na)_6$, изображенных на рис. 12.1.

Установление подобных структур проводилось методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния в диапазоне изменений волнового вектора $Q \sim 0,01 \div 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Были определены удивительно стабильные агрегаты (рис. 12.1), объем и форма которых не зависели от концентрации фуллеренов и от межагрегатного взаимодействия.

Более крупные агрегаты были сформированы из коллоидных растворов фуллеренов C_{60} в бензонитриле при концентрациях C_{60} более 100 мкм/л. В этом случае средний размер агрегата достигал 250 нм,

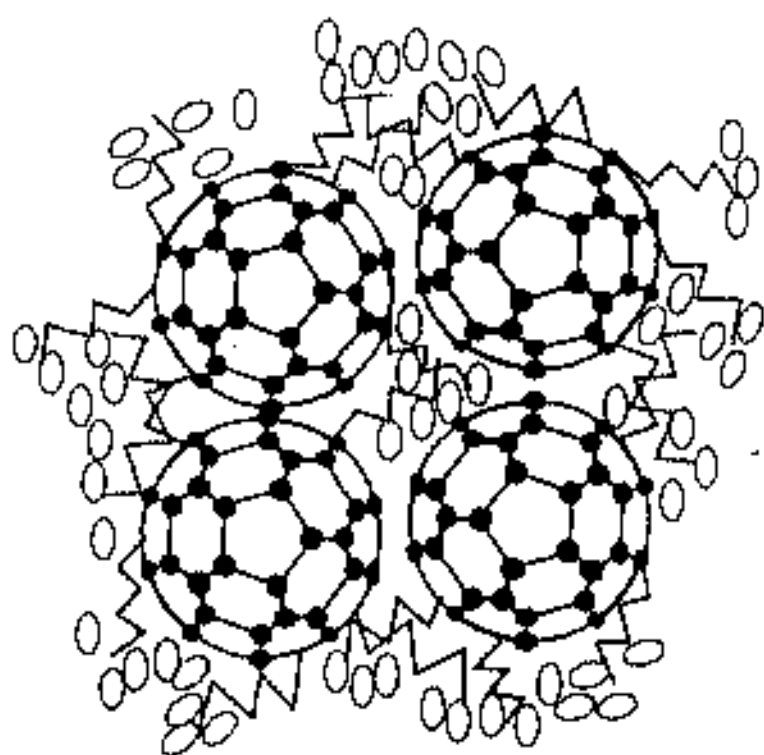


Рис. 12.1. Сечение агрегата на основе звездчатых фуллеренов с углеводородными лигандами в водном растворе

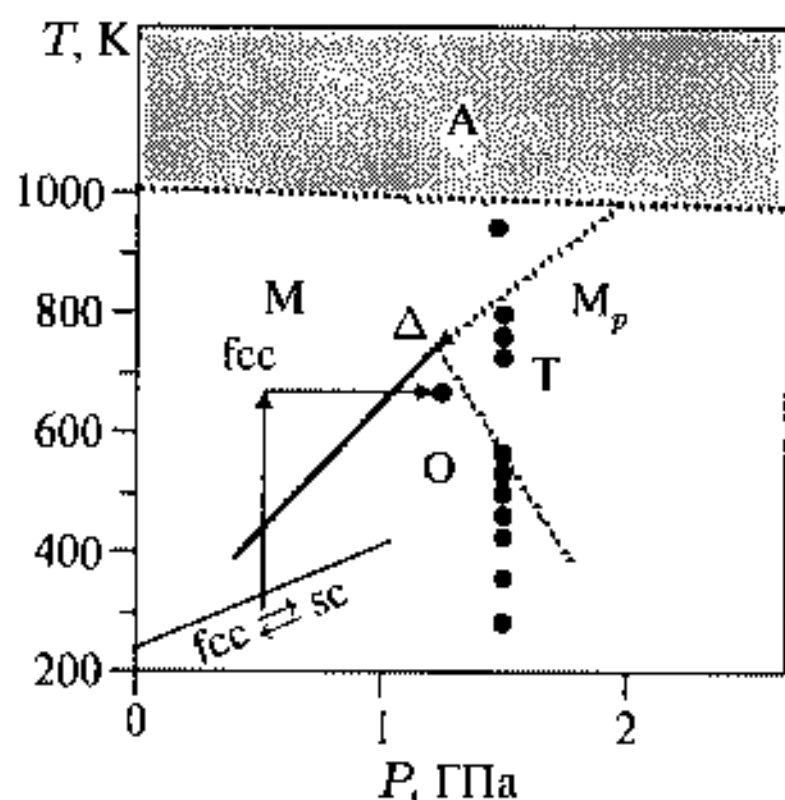


Рис. 12.2. PT -диаграмма превращений C_{60} с экспериментальными точками при давлении 1,5 ГПа. Область А представляет собой состояния атомного углерода. Область М соответствует мономерному состоянию, область M_p соответствует существованию двух полимерных фаз О и Т (орторомбической и тетрагональной). Δ — представляет собой тройную точку (ГЦК—О—Т) [3]; fcc — ГЦК структуры, sc — твердотельные превращения

ответствует и максимум твердости для образцов, полученных при 9,5 ГПа (рис. 12.4). Структура таких образцов разупорядоченная, однако имеется ближний порядок в виде тетраэдров из C_{60} .

причем агрегаты были нестабильны и подвергались постоянной сборке и деградации типа $nC_{60} \leftrightarrow (C_{60})_n$ [2].

При формировании твердотельных кристаллических структур из фуллеренов — фуллеритов — определяющими параметрами выступают давление и температура.

На рис. 12.2 изображена PT -диаграмма превращений C_{60} [3].

Результаты свидетельствуют о том, что при давлении 1,5 ГПа уже при комнатной температуре образуются димеры $C_{60}=C_{60}$ (рис. 12.3).

Затем при возрастании температуры начинает формироваться кристаллическая решетка, структурными единицами которой являются димеры типа гантелей. Дальнейшее возрастание температуры приводит к распаду димеров и формированию орторомбической полимерной структуры $C_{60}(O)$ (рис. 12.2), которая при $T = 723$ К превращается в полимерную тетрагональную структуру (Т).

Повышение давления и температуры приводит к образованию трехмерных полимерных структур, обладающих твердостью, превышающей алмаз.

На рис. 12.4 приведена зависимость твердости фуллеритов, образованных при давлениях 9,5 ГПа и 13 ГПа и разных температурах.

Высокая твердость фуллеритов по сравнению с графитом объясняется наличием жестких межслоевых связей, в которых участвуют пятичленные кольца атомов углерода кластеров фуллеренов. При давлениях 9,5 ÷ 12 ГПа наблюдается максимум плотности около $2,8$ г/см³ при $T = 900$ К, этой же температуре со-

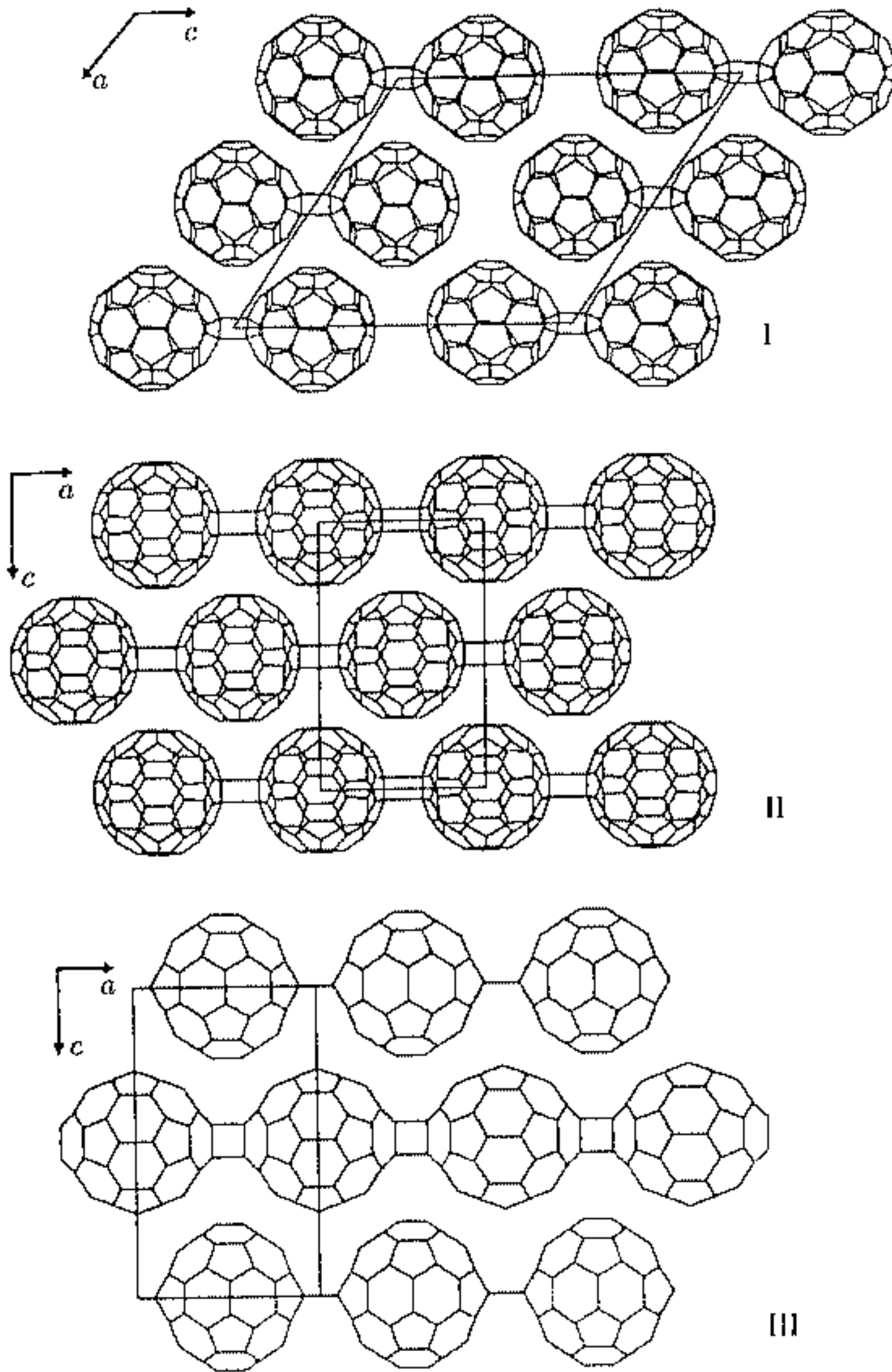


Рис. 12.3. Структурные упаковки фуллеренов в фуллериты для моноклинного димера (I), фазы O (II) и фазы T (III)

Электрическая проводимость таких фуллеритов соответствует полуметаллической проводимости, как и для графита с двумерной разупорядоченной структурой [5].

Температурная зависимость электропроводности таких фуллеритов представлена на рис. 12.5.

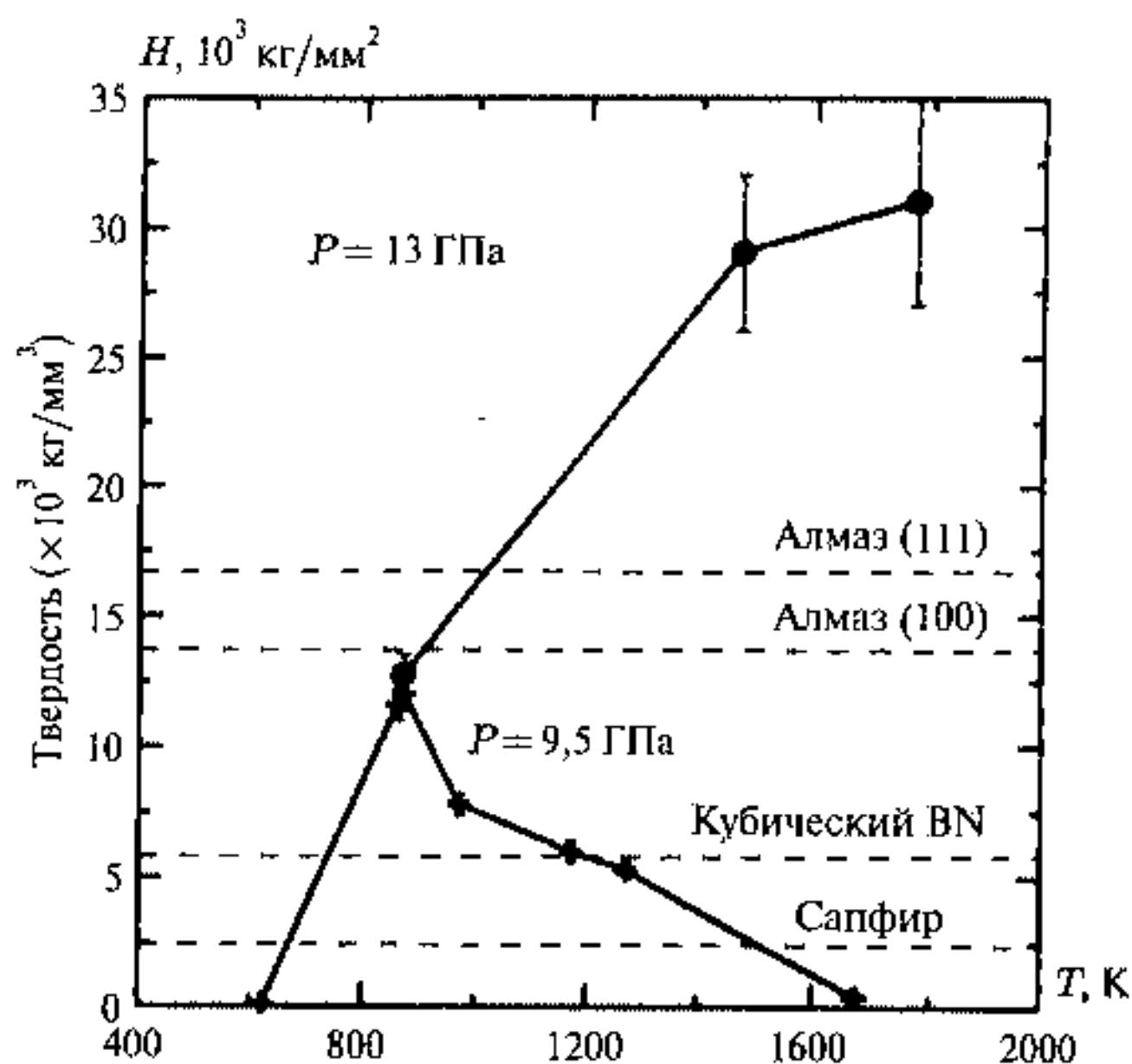


Рис. 12.4. Зависимость твердости фуллеритов от температуры синтеза при двух величинах давления. Пунктирные линии соответствуют твердости алмаза, нитрида бора и сапфира [4]

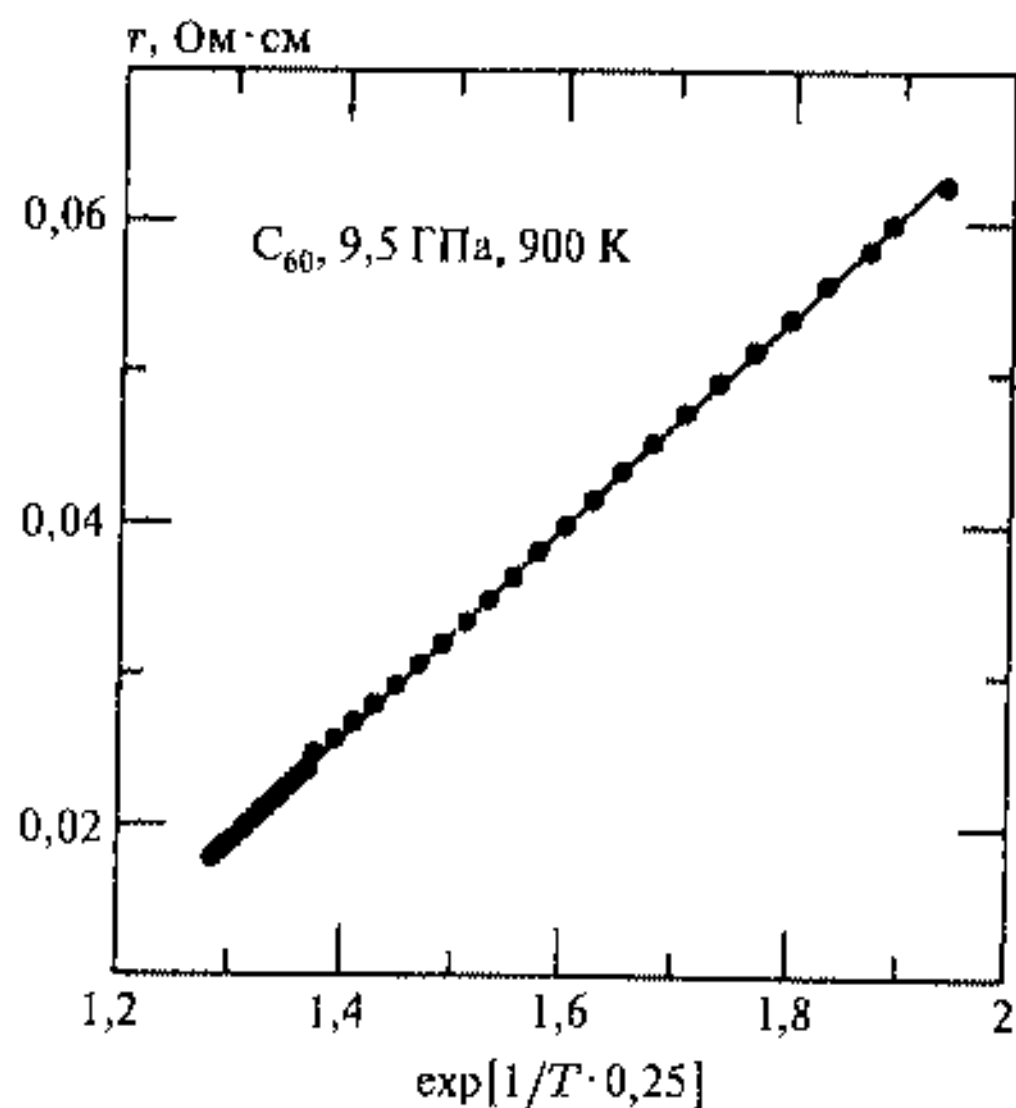


Рис. 12.5. Зависимость удельного сопротивления фуллерита, полученного при $P = 9,5$ ГПа и $T = 900$ К от температуры [5]

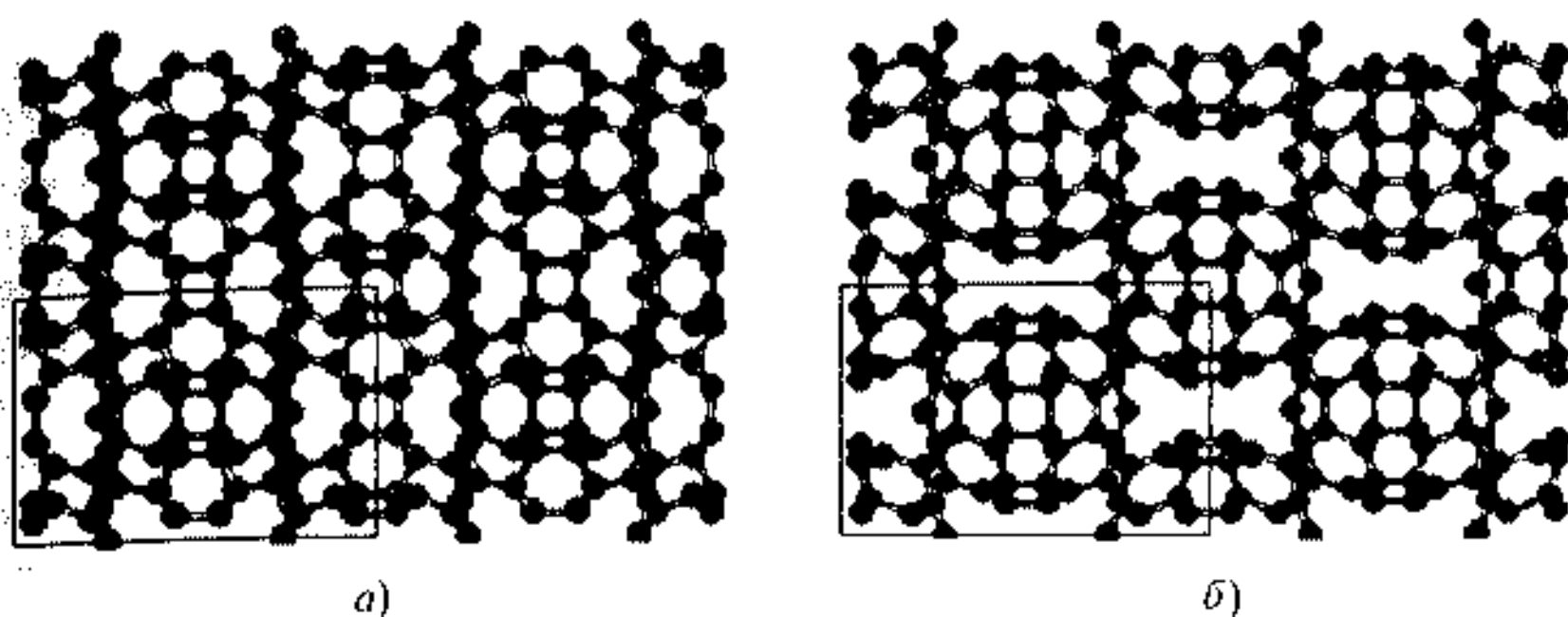


Рис. 12.6. Проекция (010) для фуллеритов, синтезированных при $P = 13$ ГПа, $T = 820$ К (а) и $P = 12$ ГПа, $T = 820$ К (б) [6]. Линиями обозначены границы элементарных ячеек

Такая температурная зависимость электросопротивления соответствует прыжковому механизму переноса электрона и хорошо описывается в рамках активационного переноса в виде $\exp\{1/T \cdot 0,25\}$.

С увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа получен быстрый рост плотности фуллеритов вплоть до $3,5$ г/см³, что сопровождается ростом твердости до рекордного значения 300 ГПа, что в два раза превосходит твердость алмаза. Удельное сопротивление таких образцов при комнатной температуре также быстро возрастает до 10^6 Ом/см.

Модели кристаллических объемно-полимеризированных полимеров C_{60} строятся с помощью методов молекулярной динамики и сравнения с данными рентгеноструктурного анализа. Проекция (010) двух типов объемных полимеров фуллерита приведены на рис. 12.6 [6].

Для полимерных фуллеритов низкой плотности до $2,4$ г/см³ происходит восстановление исходного C_{60} при деполимеризации. Полимеры с большей плотностью более устойчивы и подвержены деполимеризации при отжигах при 640 К или вообще мало меняются, структуры с плотностью выше $2,6$ г/см³ устойчивы при нагреве до 1000 К.

12.2. Углеродные нанотрубки

Углеродные трубки (УНТ) были получены впервые в 1991 г. Ижигмой [7].

Это цилиндрические структуры с диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной несколько микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. Трубки заканчиваются полусферической головкой, образованной из половинки фуллерена. В отличие от фуллеренов, которые представляют собой молекулярную форму углерода, УНТ сочетают в себе свойства нанокластеров и массивного твердого тела и тем самым позволяют изменить свойства фуллеренов.

Возникают новые механические, сорбционные, оптические, электрические и другие свойства. Кроме фундаментальных исследований УНТ оказались перспективными материалами для получения новых наноматериалов и наноустройств. Это прежде всего возможность регулировать проводимость нанотрубки путем изменения ее структуры. Второе важное свойство — это высокая напряженность электронного поля, порождаемая малым нанометровым диаметром нанотрубки по отношению к среднему приложенному напряжению. Это приводит к аномально высокому току эмиссии при относительно малых напряжениях и лежит в основе создания холодных катодов и эмиттеров на основе УНТ. Поскольку УНТ представляют собой полости, они могут использоваться не только как адсорбенты, но и как хранилища газообразных или жидких веществ, в частности для хранения водорода.

УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа их получения: электродуговое распыление графита, абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения и каталитическое разложение углеводородов [8].

Метод электродугового распыления состоит в использовании дугового разряда с графитовыми электродами, горящими в атмосфере инертного газа. Этот метод был впервые разработан Кретчмером для получения граммовых количеств фуллеренов из сажи. Структура и свойства УНТ, полученных этим методом, зависит от присутствия катализаторов металлов в области роста УНТ. Отсутствие катализатора приводит к получению многослойных трубок с внутренним диаметром от 1 до 3 нм и внешним диаметром от 2 до 25 нм. Применение катализатора, например Fe, Co, Ni, Cr, Pd и т. д., приводит к образованию однослойных УНТ с диаметром от 0,79 нм.

Второй основной способ получения УНТ состоит в облучении лазером графитовой поверхности в атмосфере инертного газа. Здесь опять применение металлических катализаторов ведет к изменению характера синтеза и переходу от многослойных трубок к однослойным, при этом размеры УНТ определяются длительностью лазерного импульса и его интенсивностью. Лазер может быть заменен сфокусированным солнечным излучением на нагретую до 1200°C графитовую мишень.

Наибольшие достижения в получении УНТ получены с помощью каталитического разложения углеводородов на поверхности металлического катализатора. Этот метод подобен CVD методу получения тонких пленок. Катализатор представляет из себя, например, высокодисперсный порошок металлического железа при $T = 700^{\circ}\text{C}$, который помещен в тигель внутри трубки, через которую пропускается смесь, например, $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{N}_2$ в соотношении 1 : 10. В результате на поверхности катализатора образуются различного рода УНТ и металлические нанокластеры внутри многослойной графитовой оболочки. Однако наиболее высокая степень однородности УНТ получается при использовании пористой подложки с высокой степенью однородности пор, которые заполнены нанокластерами металлического катализатора. В этом случае диаметр УНТ будет

совпадать с размером кластера и размером нанопоры. Если поры обладают достаточной глубиной и поверхностной плотностью, то нанотрубки образуются перпендикулярно к поверхности и обладают высокой степенью однородности. Размеры УНТ и ее структура определяются температурным режимом процесса, составом газовой фазы, но, главным образом, составом и размером нанокластеров катализатора.

Целесообразно выделить три раздела, посвященные особенностям нанотрубок, это структура УНТ, их электронные свойства и возможные наноустройства на основе нанотрубок.

12.2.1. Структура нанотрубок

Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Результат сворачивания зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки и от хиральности нанотрубки. На рис. 12.7 приведены способы организации нанотрубок в зависимости от хиральности и угла сворачивания [9].

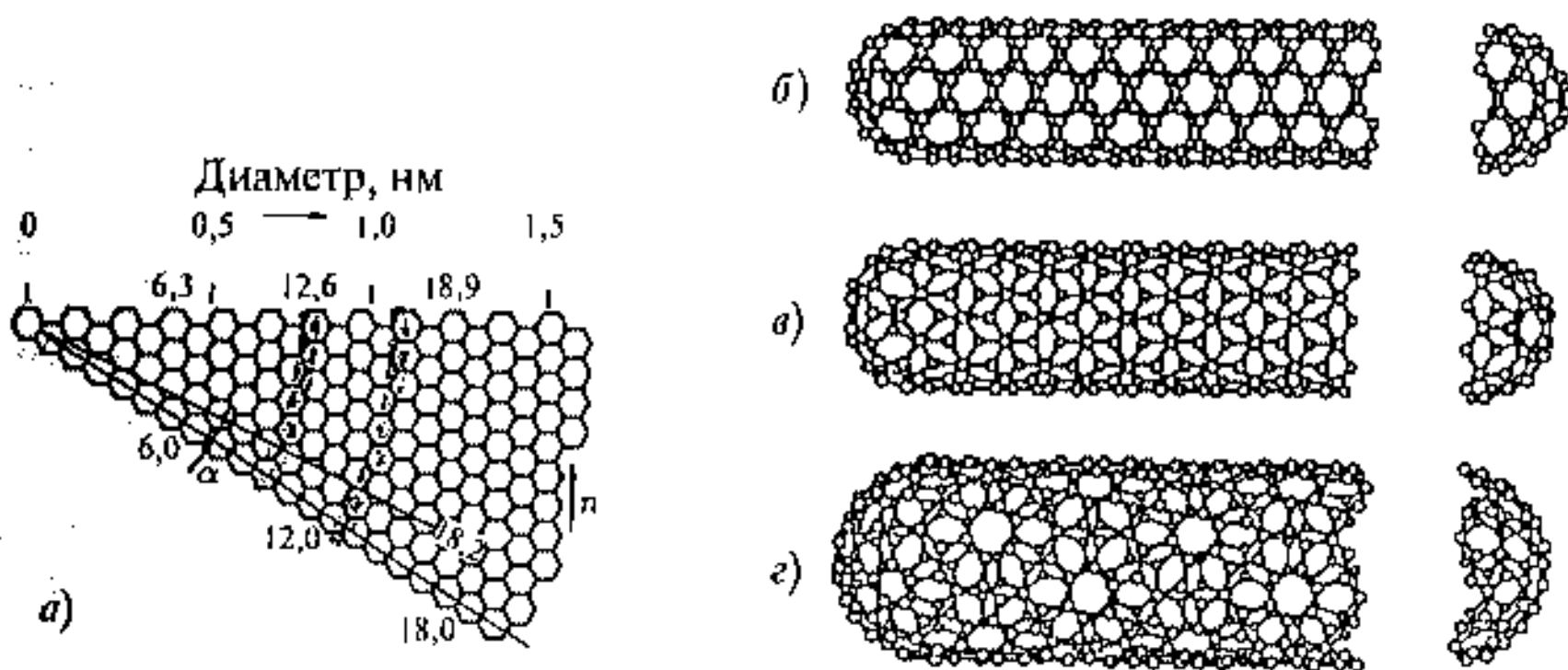


Рис. 12.7. Схемы сворачивания нанотрубок [9]: а) часть графитовой поверхности, которая при сворачивании образует однослойную нанотрубку; б) свертывание под углом $\alpha = 0$ (кресло); в) $\alpha = 30^\circ$ (зигзаг); г) — нанотрубка с индексами хиральности (10, 5)

Идеальная нанотрубка, естественно, не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферами фуллерена, которые кроме шестиугольников включают пять пятиугольников.

Хиральность нанотрубок обозначается числами (m, n) , указывающими координаты шестиугольника, который при сворачивании плоскости графита должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников обозначены на рис. 12.7 а. Другой способ обозначения хиральности связан с обозначением угла сворачивания α . Индексы хиральности однослойной нанотрубки одно-

значным образом определяют ее диаметр D

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (12.1)$$

где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом сворачивания дается в виде

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}. \quad (12.2)$$

Среди возможных конфигураций и направлений сворачивания нанотрубок необходимо отметить те, для которых смещение шестиугольника с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, например, углы $\alpha = 0$ (конфигурация кресло) и $\alpha = 30^\circ$ (конфигурация зигзаг). Этим конфигурациям соответствуют индексы хиральности $(m, 0)$ и $(2n, n)$ соответственно. Структуры таких нанотрубок показаны на рис. 12.7б и в, рис. 12.7г соответствует конфигурации с индексами хиральности $(10, 5)$.

Однослойные нанотрубки

Однослойные нанотрубки типа кресло и типа зигзаг обладают различными физическими свойствами. В нанотрубки типа кресло с хиральностью $(10, 10)$ две из С—С-связей ориентированы параллельно продольной оси нанотрубки и они обладают металлической проводимостью. Подобные трубки получаются обычно свернутыми в жгуты с диаметром $5 \div 20$ мкм, которые еще свернуты в клубки и запутаны. Нанотрубки со структурой типа зигзаг обладают полупроводниковыми свойствами.

При исследовании нанотрубок с помощью традиционных подходов, включающих рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, АСМ, сканирующую и просвечивающую ЭМ, оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния, используют большое количество нанотрубок с несильно отличающимися друг от друга структурными данными [8]. Подобные измерения для нанотрубок характеризуются упорядоченной упаковкой, которая соответствует двумерной упаковке с параметром $1,7$ нм. Исходя из предположения, что расстояние между стенками соседних нанотрубок соответствует кристаллическому графиту и близко к $0,34$ нм, можно сделать вывод о том, кристаллическая решетка такой системы состоит из одинаковых одностенных нанотрубок диаметром $1,36$ нм.

Исследование структурных особенностей индивидуальных нанотрубок проводится с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Для распутывания жгутов и выделения индивидуальных нанотрубок диспергированная сажа, содержащая нанотрубки, подвергается ультразвуковой обработке. Затем такие нанотрубки наносятся на поверхность Au (111), которая используется в качестве подложки для исследования с помощью СТМ. На рис. 12.8 приведены СТМ-изображения

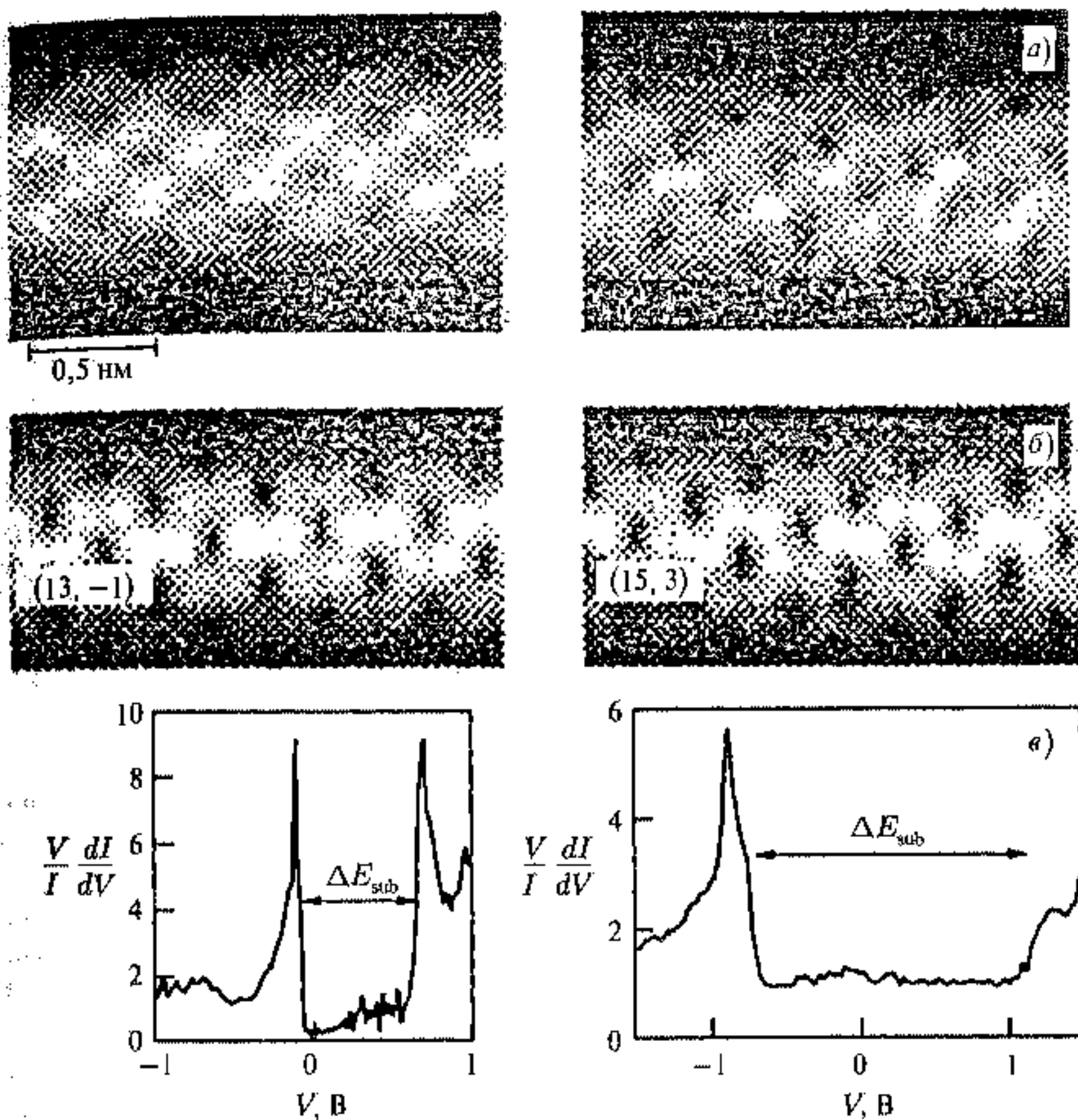


Рис. 12.8. СТМ-изображения и туннельные электронные спектры двух однослойных нанотрубок [10]: а) изображения СТМ; б) изображения, вычисленные по индексам хиральности (13, -1) и (15, 3); в) изменения электронной плотности заполненных электронных состояний для полупроводниковых (слева) и металлических (справа) свойств нанотрубок

двух индивидуальных нанотрубок, отличающихся друг от друга диаметром и углом хиральности [10].

Одна из трубок представляет собой полупроводник с запрещенной зоной 0,8 эВ, диаметром 1,0 нм, углом хиральности 26° и индексами хиральности (12, -1). Вторая нанотрубка имеет металлическую проводимость, диаметр 1,27 нм, угол хиральности $21,1^\circ$ и индексы (15, 3).

Другой способ определения структуры нанотрубок состоит в исследовании динамики структуры с помощью комбинационного метода рассеяния (КР). На рис. 12.9 показаны спектры КР однослойных нанотрубок [11].

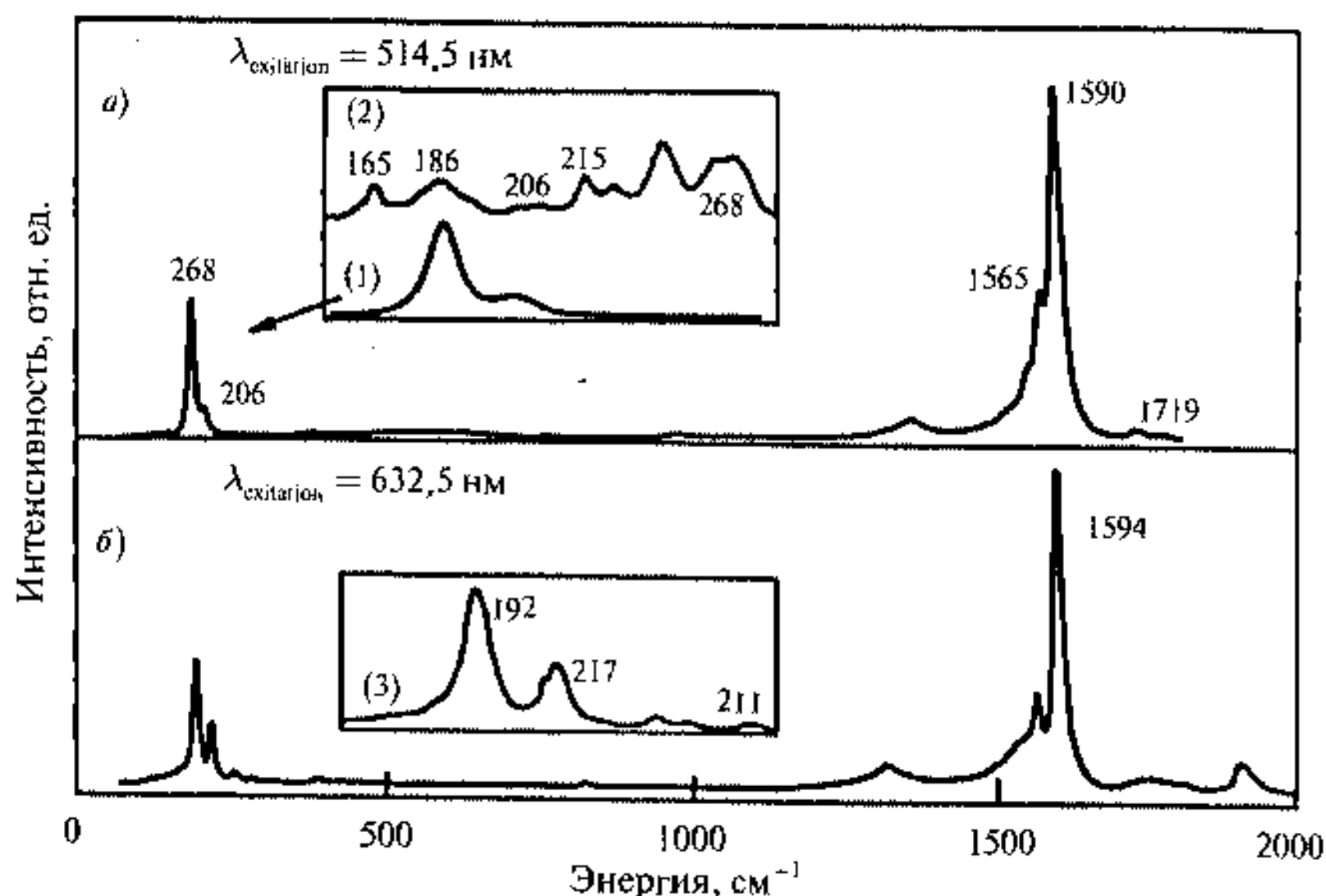


Рис. 12.9. Спектры КР однослойных УНТ [10]: а) длина волны возбуждающего лазера 514 нм; б) — 632,5 нм. Во врезке показаны длинноволновые спектры, соответствующие радиальным модам [11]

Спектры содержат две группы линий, одна из которых (коротковолновая) соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся в графитовой плоскости. Эти линии при 1590, 1566 и 1551 см^{-1} наблюдаются только у однослойных нанотрубок и их присутствие служит в некотором роде визитной карточкой однослойной УНТ. Другая группа линий в области $150 \div 250 \text{ см}^{-1}$ соответствует радиальным («дышащим») модам и представляет из себя колебания диаметра нанотрубки относительно своего среднего значения. Частота таких колебаний обратно пропорциональна радиусу нанотрубки и может служить источником расчета распределения нанотрубок по диаметрам. Связь между диаметром нанотрубки и положением соответствующей линии в спектре дается выражением

$$\omega_d = \frac{223,75}{d}. \quad (12.3)$$

Применение (12.3) дает возможность заключить, что исследуемый образец нанотрубок включает однослойные нанотрубки диаметром 1,06 и 1,2 нм с небольшой примесью 0,83 и 1,36 нм.

Оптические спектры однослойных нанотрубок также дают данные о их структуре. Связь между оптическим спектром поглощения однослойной нанотрубки и ее диаметром обусловлена зависимостью между диаметром УНТ и плотностью заполненных электронных состояний (рис. 12.8).

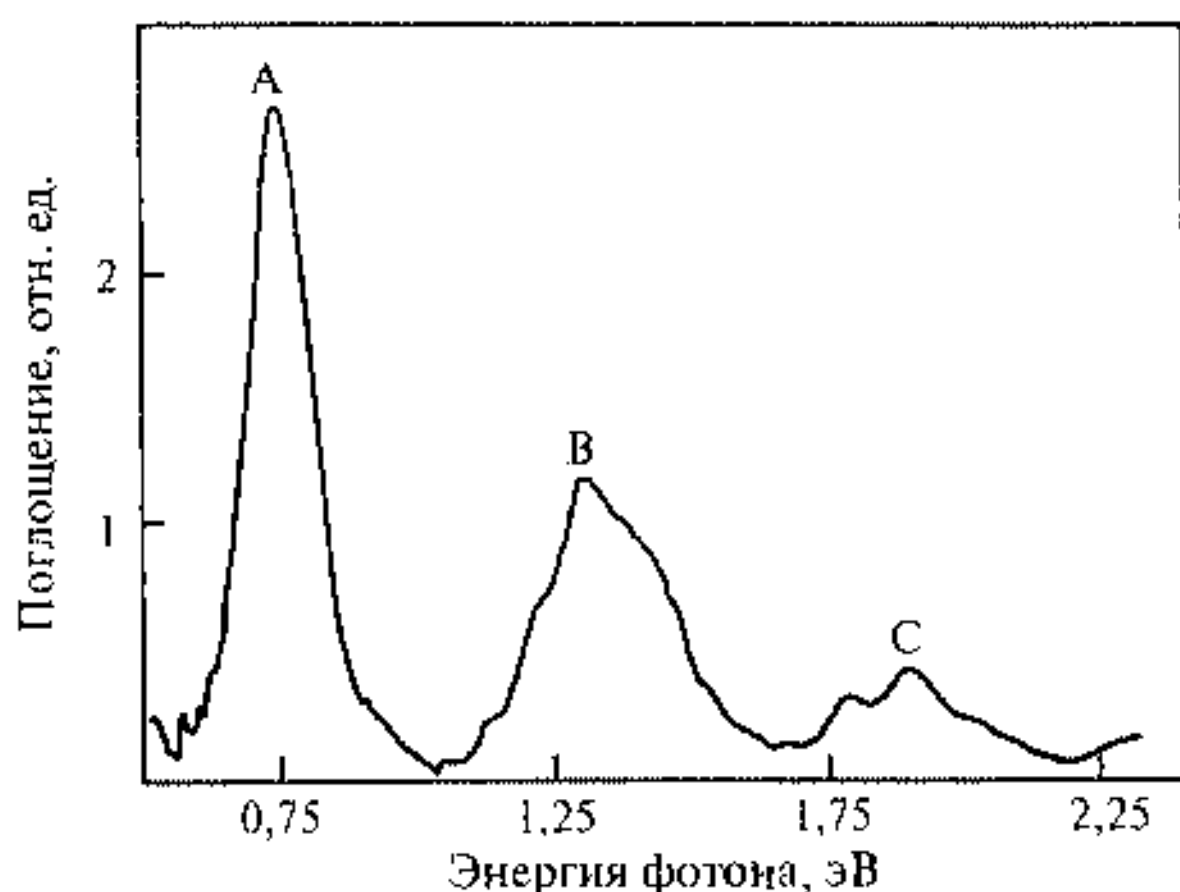


Рис. 12.10. Оптические спектры однослойных УНТ [12]

Для примера приведем оптические спектры поглощения нанотрубок после лазерного распыления графита в присутствии катализатора NiCo [12] (рис. 12.10).

Методически сажа, содержащая УНТ, вводится в раствор, например, метанола и после ультразвуковой обработки наносится на кварцевую пластину. Линии спектра А и В относятся к переходам между полосами электронной плотности заполненных состояний нанотрубок с полупроводниковыми свойствами, линия С соответствует переходам для метвлияческих нанотрубок. Обработка подобных спектров позволяет определять средний диаметр нанотрубок и их распределение по размерам. Так, ширина этого распределения определяется шириной линии А. На рис. 12.11 приведены полученные в данном опыте, в результате обработки линии В, зависимости содержания нанотрубок в образце, а также распределение нанотрубок по диаметрам от температуры и состава катализатора.

Распределение сосредоточено в области между 1,01 и 1,42 нм и по мере увеличения температуры синтеза и уменьшения доли никеля в катализаторе смещается в сторону увеличения диаметра УНТ. Из этих данных читатель легко сделает вывод о возможности управления диаметром синтезируемых однослойных нанотрубок с помощью изменения температуры и состава катализатора. Кроме распределения по диаметрам, оптические данные позволяют сделать заключения о характере структуры УНТ. Действительно, тонкая структура оптических спектров поглощения должна содержать эквидистантно расположенные пики, соответствующие изменению диаметра нанотрубки на $\Delta d \approx 0,07$ нм согласно (12.1) при $m \sim n$ ($\alpha \sim 30^\circ$). Представленные данные позволяют сделать вывод о преобладании в образце нанотрубок со структурой кресло.

Для однослойных нанотрубок естественен вопрос о возможном минимальном диаметре нанотрубки. Наиболее естественным ограничением

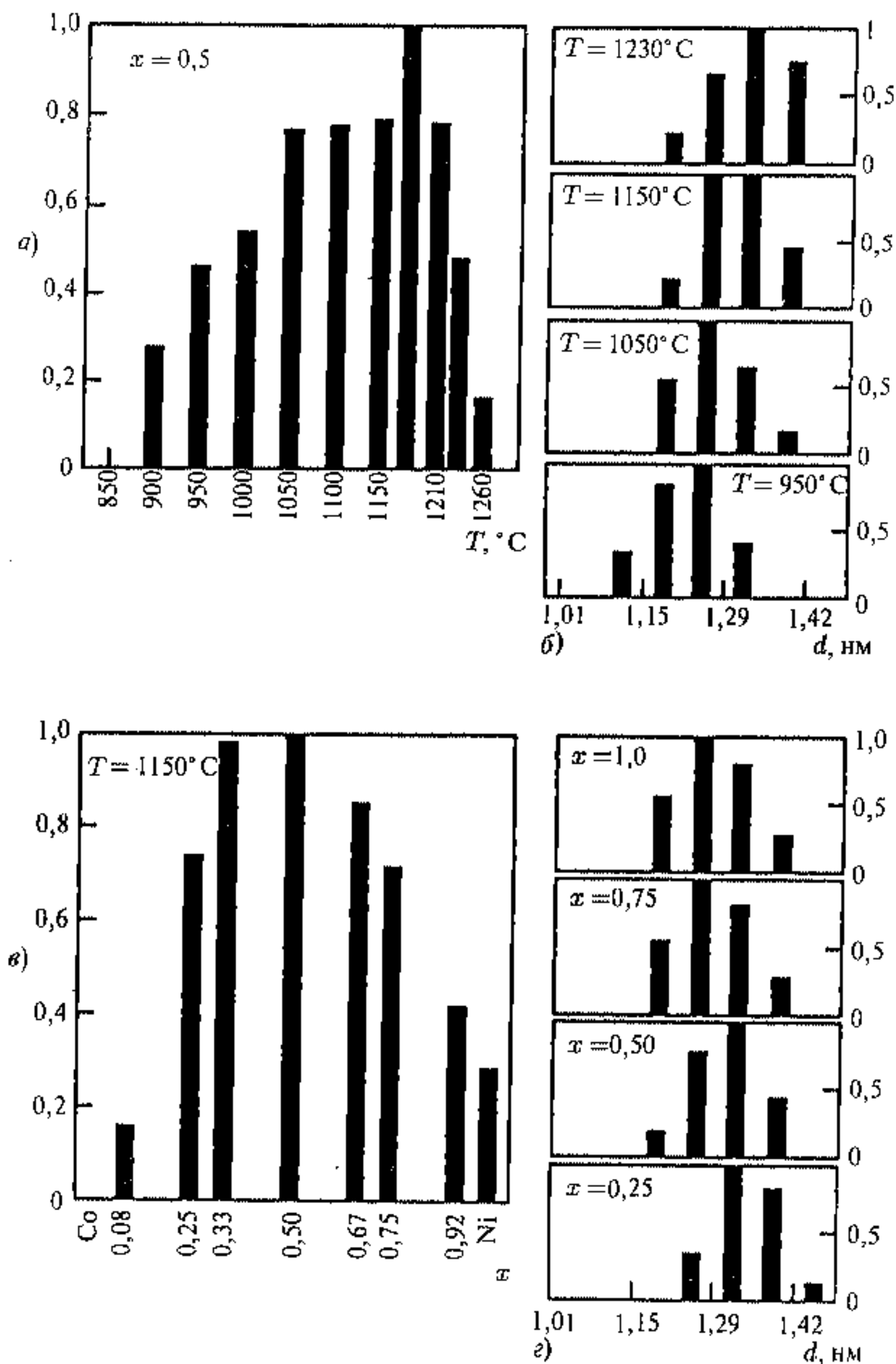


Рис. 12.11. Результаты обработки оптических спектров поглощения образцов сажи, содержащей однослойные УНТ, полученные при различных температурах и составах катализатора $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ [12]: зависимость относительного содержания нанотрубок в образце от температуры синтеза (а) и состава катализатора (в); распределение нанотрубок по диаметру в зависимости от температуры печи (б) и состава катализатора (г)

при этом могла бы служить молекула фуллерена, половина которой служит замыкающей частью УНТ.

Это предположение находится в согласии с тем, что наиболее распространенная и стабильная нанотрубка с диаметром 1,36 нм заканчивается полусферой C_{240} , также обладающей стабильностью. Согласно этому предположению, должны наблюдаться нанотрубки с диаметрами 0,7, 0,47 и 0,39 нм, которые должны замыкаться фуллеренами C_{60} , C_{36} и C_{20} , которые имеют высокую степень стабильности. Результаты многочисленных опытов, по-видимому, начинают подтверждать эти соображения (см. [13]).

Многослойные нанотрубки

Многослойные УНТ обладают большим разнообразием форм как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные виды поперечной структуры многослойных УНТ представлены на рис. 12.12.

Структура русской матрешки представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность связана с организацией нанотрубок в виде шестигранных призм и третья напоминает свиток древних рукописей. Для всех структур расстояние между соседними нанотрубками составляет 0,34 нм, подобно расстоянию между атомами углерода в графите.

Та или иная структура может быть получена в разных условиях синтеза. Наиболее распространена многослойная структура типа русской матрешки. Доказательство существования такой структуры демонстрируется с помощью применения специального манипулятора, который позволяет вытягивать внутренние слои нанотрубки, оставив внешние слои фиксированными [15].

Этот прием позволяет нанотрубке удлиняться подобно телескопической антенне на приемнике, создавая тем самым коническую форму. Схема такого опыта показана на рис. 12.13.

Один из концов УНТ с диаметром 35 нм прикрепляется к заземленному золотому электроду. Вторым концом контактирует с другой УНТ, которая находится под варьируемым потенциалом и играет роль формирующего электрода. При подаче напряжения в несколько вольт и токе в сотни миллиампер происходит испарение нескольких слоев вблизи вершины и утоньшение УНТ до 2,5 нм (рис. 12.13 б). Необходимо отметить, что такая нанотрубка представляет весьма эффективный электрод для атомно-силового микроскопа. Далее ведутся манипуляции с такой обостренной УНТ (рис. 12.13 в). С помощью движения манипулятора можно обратно удлинить или укорачивать нанотрубку путем вытягивания внутренних слоев из внешней оболочки (рис. 12.13 г). Процедура контролируется



Рис. 12.12. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок [14]: а) русская матрешка; б) шестигранная призма; в) свиток

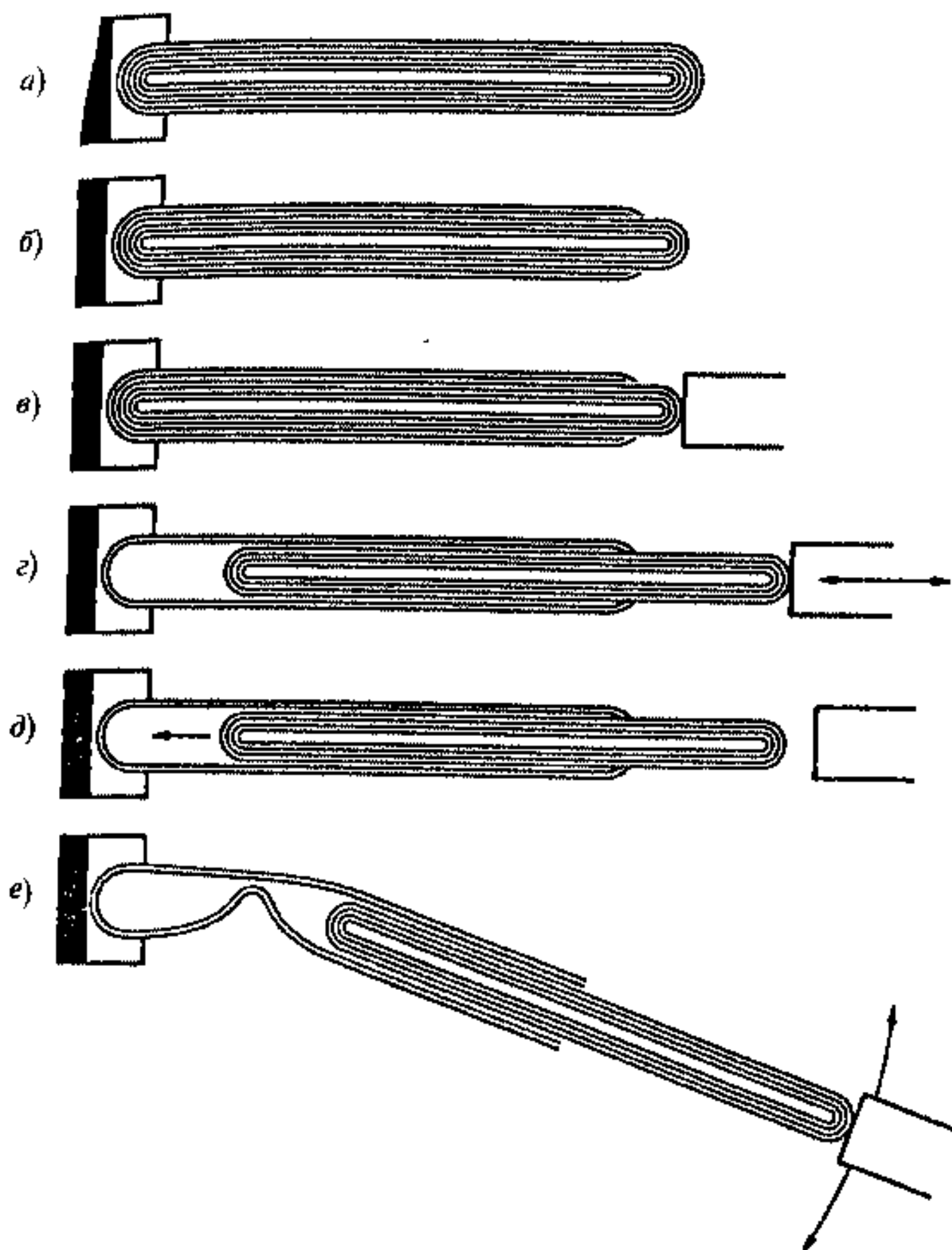


Рис. 12.13. Схема удлинения многослойной трубки [15]: а) исходная нанотрубка; б) нанотрубка после процедуры электротермического удаления внешних слоев; в) нанотрубка с манипулятором; г) направление движения манипулятора; д) удаление манипулятора; е) поперечные перемещения манипулятора

просвечивающим электронным микроскопом. Возврат к исходному состоянию связан, видимо, с действием вандерваальсовых взаимодействий (рис. 12.13 д). Боковое направление силы приводит к изгибу нанотрубки, который может носить необратимый характер в случае превышения значения силы некоторого критического значения (рис. 12.13 е). Такие опыты путем измерения времени возвращения внутренних слоев нанотрубки после удлинения манипулятора позволяют определить значения статического ($2,3 \cdot 10^{-14}$ Н атом⁻¹) и динамического ($1,5 \cdot 10^{-14}$ Н атом⁻¹) значений трения одного слоя УНТ о другой. Увеличение нагрузки, сопровождаемое

углом отклонения оси трубки на 26° , вызывает ее разрушение. При изгибах менее 10° возможно восстановление первоначальной формы нанотрубки.

Другой важной проблемой многослойных УНТ является структура интеркалированных нанотрубок. Интеркаляция металлов или солей должна зависеть от их структуры и определяться способом синтеза УНТ. Так, нанотрубки, синтезированные в дуговом разряде или с помощью химического осаждения паров с применением катализаторов на основе железа или никеля, демонстрировали разные свойства по отношению к интеркаляции К и молекул FeCl_3 [16].

Интеркаляция осуществлялась только для УНТ, полученных электродуговым способом. По данным рентгеновской дифракции интеркаляция приводит к увеличению расстояния между плоскостями нанотрубок от 0,344 до 0,53 нм в случае атомов К и до 0,95 нм в случае FeCl_3 . Это свидетельствует о том, что интеркаляция затрагивает каждую нанотрубку, а не промежутки между ними. Интеркалированные нанотрубки принимают характерную форму стручков или бамбука, в которых имеются сжатые и выпуклые участки. В результате УНТ, полученные электродуговым способом, имеют структуру свитка, интеркалирование которого проходит не с торца, а через шов в боковой стенке. Что же касается нанотрубок, полученных методом CVD, которые не подвержены интеркаляции, то для них предполагается структура русской матрешки.

Дефектность структуры УНТ может играть определяющую роль в регулировании ее свойств. Значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности с большой кривизной, содержащей края с высокой степенью sp^3 -гибридизации углерода [8]. Эти края ограничивают поверхность, составленную из sp^2 -гибридизованного углерода. Наличие sp^3 дефектов приводит к искажению прямолинейной формы трубки и придает ей форму гармошки. Вообще, с ростом числа слоев происходит все большее отклонение формы нанотрубки от идеального цилиндра и в ряде случаев наблюдается многогранная форма внешней оболочки. Иногда поверхность УНТ покрыта тонким слоем аморфного углерода. Далее, для многослойных УНТ, полученных в дуговом разряде, характерно изменение расстояний между слоями от 0,34 до 0,68 нм. Это указывает на присутствие дефектов в нанотрубках, состоящих в отсутствии одного или нескольких слоев.

Другой тип дефектов, имеющих важное прикладное значение, состоит во внедрении в поверхность нанотрубки, состоящей из шестичленных колец, некоторого количества семичленных и пятичленных колец. Наличие таких дефектов приводит к нарушению цилиндрической формы и к искривлению нанотрубки. Внедрение пятиугольника приводит к выпуклому изгибу, внедрение семиугольника — вогнутому изгибу на цилиндрической поверхности. Наличие спиралей УНТ должно быть следствием регулярного расположения подобных дефектов. Изгибы нанотрубок, как это будет рассмотрено ниже, сопровождаются изменением их металлической и полупроводниковой проводимости.

12.2.2. Электронные свойства нанотрубок

Наиболее впечатляющими и изученными свойствами УНТ, которые лежат в основе создания наноматериалов и наноустройств, безусловно, являются их электропроводящие и электроэмиссионные свойства.

Электропроводимость нанотрубок

Для УНТ установлена однозначная связь между структурой и проводящими свойствами. Это зависимость электронной структуры нанотрубки от ее хиральности, которая представляет собой структуру заполненных электронных состояний. Подобные состояния формируются в результате делоквизации $2s$ - и $2p$ -электронов атома углерода, причем $2s$ -электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, а $2p$ -электроны — области вблизи уровня Ферми. Изменение хиральности, а также радиуса УНТ приводит к изменению ширины запрещенной зоны, которая, как это следует из расчетов, представляет собой монотонно спадающую функцию радиуса. В качестве характеристики хиральности для проводящих свойств иногда удобно ввести индекс $k = m - 2n$ ($m > 2n$), тогда $k = 0$ дает металлическую проводимость, $k = 3(q + 1)$ характеризует узкозонный полупроводник, $k = 3q + 1$ и $k = 3q + 2$ — полупроводники с со средним значением запрещенной зоны. Результаты расчетов показаны на рис. 12.14 а [16] для различных значений индекса k .

Зависимость ширины запрещенной зоны ϵ_g однослойной нанотрубки радиуса R выражена в единицах $\epsilon_{pp\pi}$ — энергии взаимодействия двух

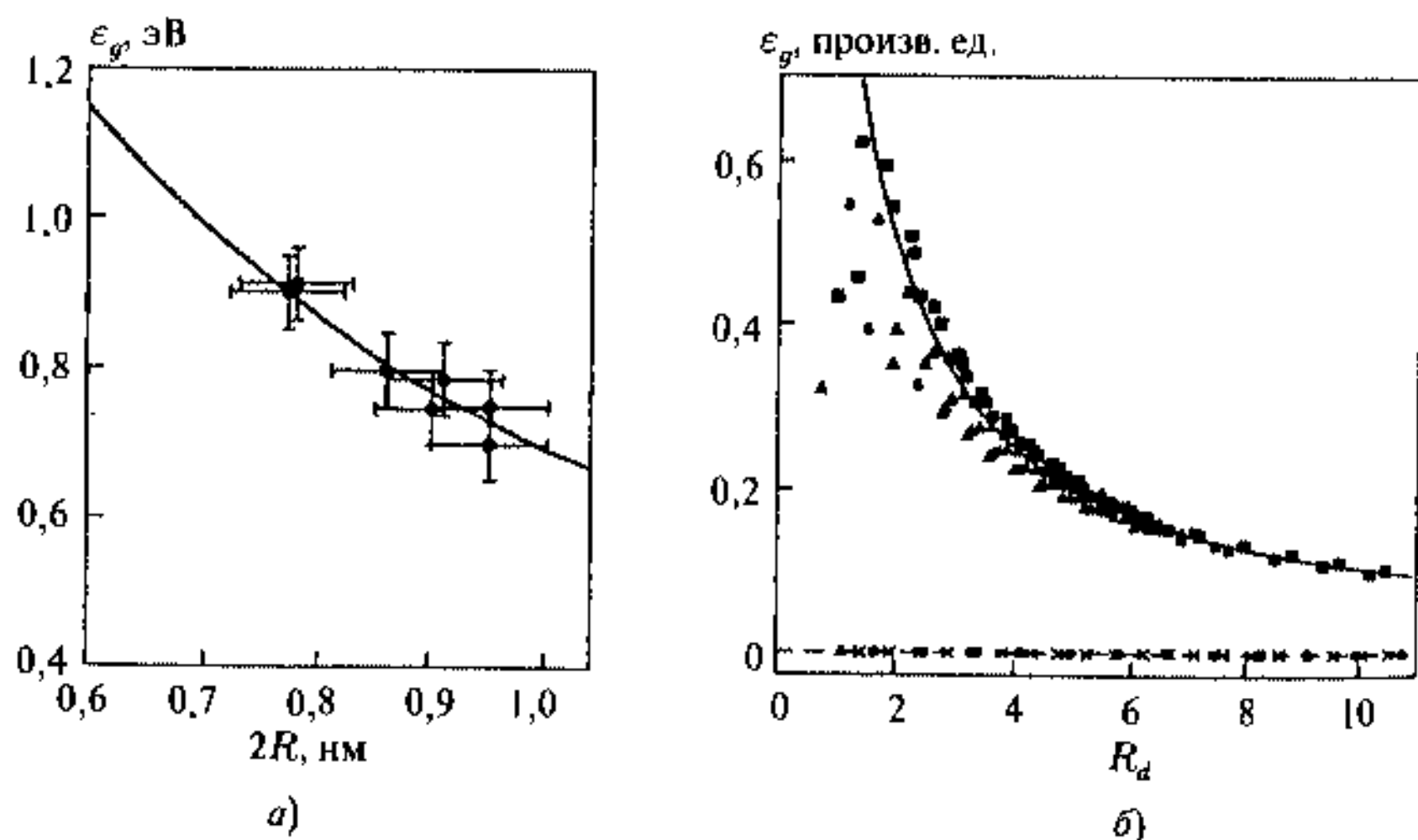


Рис. 12.14. Зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки, вычисленная [17] и измеренная [18] для нанотрубок с различными хиральностями. $R_d = R/d_0$ — приведенный радиус нанотрубки в единицах $d_0 = 0,143$ нм; сплошные линии — $\epsilon_g \sim 1/R$

π -электронов, принадлежавших соседним атомам углерода в графитовой решетке. Сплошной линией показана зависимость $\epsilon_g = 1/R$. Эти расчетные зависимости подтверждаются экспериментальными данными [18] вольт-амперных характеристик однослойных УНТ, измеренных с помощью туннельного микроскопа.

При измерении электропроводности нанотрубок следует обратить внимание на проводимость одной нанотрубки (однослойной или многослойной) и жгута или материвла из нанотрубок. УНТ представляет собой свернутую в спираль графитовую поверхность, поэтому ее проводимость должна соответствовать проводимости вдоль графитовой плоскости. Однако на проводимость такой плоскости должны влиять контакты между плоскостями в материале из нанотрубок, а также различного рода дефекты и примеси. В результате проводимость материвла из нанотрубок существенно отличается от проводимости индивидуальных нанотрубок. Прямые измерения проводимости индивидуальных УНТ представляют собой трудную задачу, на которой стоит остановиться. Трудности связаны, с одной стороны, с нано- и микроразмерами нанотрубок, с другой стороны, с их малым сопротивлением, которое ниже сопротивления подводящих контактов. Такая задача решается с помощью АСМ после нанесения нанотрубок на поверхность подложки из оксида кремния, покрытую решеткой из платиновых электродов [19].

Наконечник микроскопа прижимается к нанотрубке и вызывает ее изгиб или контакт с соседней нанотрубкой. Этот прием позволяет отличить контактное сопротивление от сопротивления самой нанотрубки. Согласно таким измерениям проводимость прямолинейного участка однослойной нанотрубки без внешней нагрузки составляет при комнатной температуре 100 мкСм, что соответствует сопротивлению 10 кОм. Эта величина соответствует величине единичного кванта проводимости $4e^2/h = 154$ мкСм при наличии балистической проводимости (отсутствии рассеяния электрона), когда длина пробега электрона превышает размер нанотрубки и значительно превышает проводимость контакта 65 нСм. Изгиб нанотрубки на угол 105° приводит к уменьшению ее проводимости в 100 раз (1 мкСм). Следовательно, изгиб нанотрубки значительно меняет ее проводимость.

Это свойство нанотрубок может быть положено в основу наноустройства — преобразователя механического сигнала в электрический и обратно, в частности для наномикрофона.

Представляет интерес также температурная зависимость изогнутого участка нанотрубки, которая при этом должна проявлять полупроводниковые свойства. Эти данные приведены на рис. 12.15.

При температурах выше 100 К эти зависимости можно описать функцией $G \sim T^\alpha$, где $\alpha = 0,26$ для двухконтактного способа измерения и $\alpha = 1,4$ — для четырехконтактного, который дает более достоверные данные об электронной проводимости. Значения показателя температурной зависимости проводимости позволяют сделать вывод о туннельном

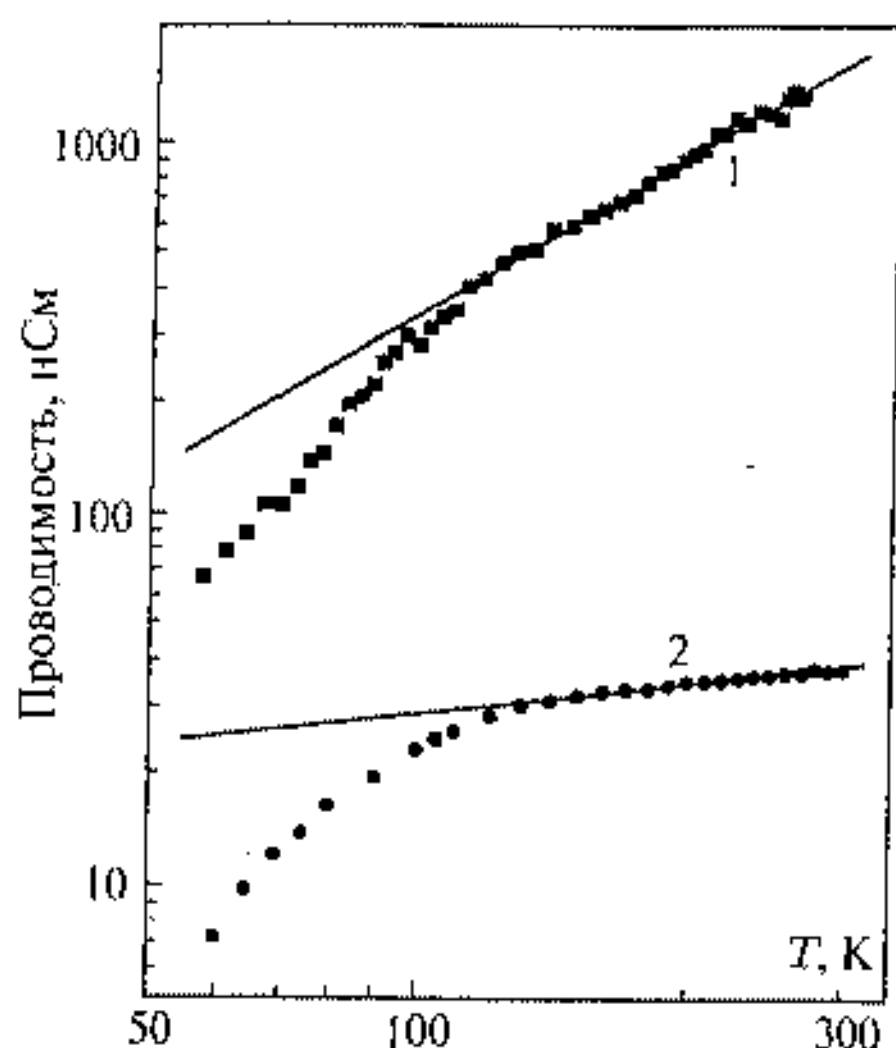


Рис. 12.15. Температурная зависимость проводимости однослойной нанотрубки, измеренная четырехконтактным (1) или двухконтактным (2) способами [19]. Сплошные линии — результаты расчета

механизме переноса электрона через изогнутый участок нанотрубки. Таким образом можно искусственно создать туннельный переход в нанотрубке в результате изгиба УНТ. Кроме этого, поскольку контакт между двумя скрещенными нанотрубками также имеет малую проводимость — 80 нСм при комнатной температуре — по сравнению с квантом проводимости, точка пересечения нанотрубок также соответствует туннельному переходу.

Сопротивление однослойных нанотрубок с металлической проводимостью составляет всего 3 кОм и значительно меньше сопротивления контактов [8]. Это значение также указывает на баллистический характер переноса заряда, согласно которому электроны даже при комнат-

ной температуре проходят по длине нанотрубки более 1 мкм без рассеяния. Большое сопротивление показывает однослойная нанотрубка с полупроводниковой проводимостью (около 60 МОм).

Как это можно заключить из предыдущего, проводимость однослойных трубок удовлетворительно описывается в рамках баллистического механизма переноса заряда. Проводимость многослойных трубок носит более сложный характер. Проводимость внешней оболочки можно также описать за счет квантового баллистического механизма, что же касается внутренних слоев нанотрубки, то здесь имеет место диффузионный механизм. Согласно измерениям проводимости нанотрубок определено выражение для многослойных нанотрубок с диаметром D от 3 до 40 нм [8] $R = \rho L / (\pi D)$, где $\rho \sim 700$ Ом·м — удельное сопротивление, L — расстояние между электродами. Такая зависимость сопротивления от длины прохождения заряда в нанотрубке указывает на небаллистический классический перенос заряда, что дает возможность сделать заключение о том, что многослойная нанотрубка представляет собой классический двумерный проводник.

Полевая электронная эмиссия УНТ

Напомним, что явление автоэлектронной эмиссии возникает при воздействии на заземленный проводник электрического поля. Для вылета электрона за пределы поверхности необходима энергия, превышающая

работу выхода электрона (несколько электронвольт), и при комнатной температуре, которая на два порядка меньше этой величины, вылета электрона не происходит. Ситуация меняется при наложении на проводник электрического поля достаточной величины для понижения и сужения барьера. В результате туннельного перехода возникает электронная эмиссия, ток которой резко увеличивается с повышением напряжения. Автоэлектронная эмиссия описывается уравнением Фаулера—Нордгейма, связывающим плотность тока автоэлектронной эмиссии J с напряженностью электрического поля E на границе проводника:

$$J = C_1 E^2 \exp \left\{ -\frac{C_2}{E} \right\}, \quad (12.4)$$

где

$$C_1 = \frac{e^3}{\pi \hbar t^2(y) \phi}, \quad C_2 = \left(\frac{8\pi \sqrt{2m}}{3\hbar e} \right) \cdot \phi^{3/2} \theta(y),$$

ϕ — работа выхода электрона для данного проводника, $y = e(eE)^{1/2}/\phi$, функции $t(y)$, $\theta(y)$ представляют собой медленно меняющиеся зависимости, которые можно представить в виде $t \approx 1$, $\theta \approx 1 - y^2$. Для гладкой поверхности плотность тока около 1 мА/см² достигается для E около 10⁷ В/см. Отклонение рельефа поверхности от идеальной плоской в виде выступа приводит к усилению тока автоэлектронной эмиссии в соотношении L/R , где L — расстояние между выступами, а R — радиус головки выступа.

Эмиссионные характеристики УНТ определяются именно этим соотношением, которое приводит к тому, что электрическое поле вблизи нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему значение. В результате автоэмиссия проявляется для нанотрубок при более низких напряжениях, по сравнению с обычными автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических острий. Это открывает совершенно новые перспективы для создания мониторов и катододюминесцентных источников света на основе УНТ с более низким энергопотреблением.

Эмиссионные характеристики нанотрубок в общем соответствуют выражению (12.4) Фаулера—Нордгейма. Однако имеются трудности при его использовании для определения работы выхода, коэффициента усиления и площади эмиттирующей поверхности. Это связано с тем, что эти параметры входят в формулу (12.4) в определенной комбинации, из которой их выделение из вольт-амперных характеристик весьма затруднительно. В этом случае необходимы источники дополнительной информации, например измерение функции распределения эмиттирующих электронов по энергии. В этой связи стоит рассмотреть процедуру, которая была применена в [20] для исследования эмиссионных характеристик многослойных нанотрубок с диаметром 44 нм и 9 нм.

Как показали измерения, выполненные в диапазоне приложенных напряжений от 460 до 1100 В, положение максимума в распределении

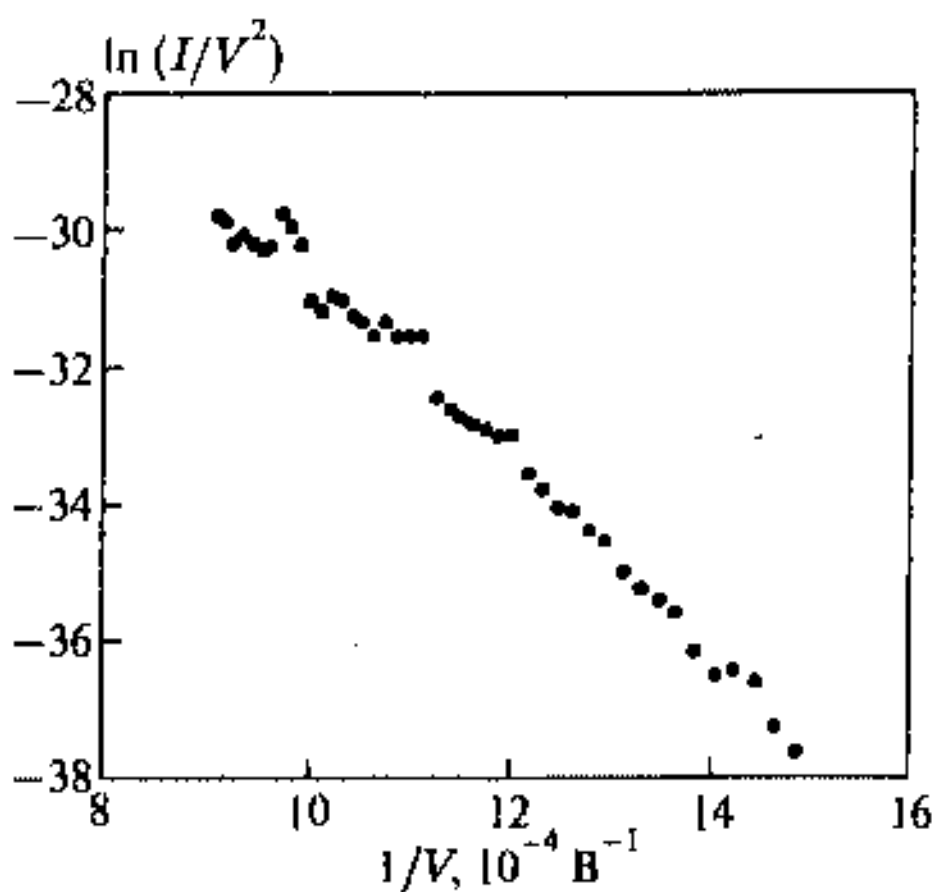


Рис. 12.16. Вольт-амперная характеристика индивидуальной многослойной нанотрубки в координатах функции Фаулера—Нордгейма (12.4) [20]

коэффициент усиления $\beta = (7,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$, $\phi = 7,3 \pm 0,7 \text{ эВ}$ и площадь эмиттера $9,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$. Следует отметить, что указанное значение меньше площади поперечного сечения исследованной нанотрубки с диаметром 44 нм. Это может быть связано с неполным числом слоев в трубке. Кроме того, выражение (12.4), вообще говоря, применимо к метвллам, а нанотрубки меняют проводимость от металла до полупроводника, что не может не сказаться на возможностях расчета и применимости (12.4).

Обычно считается, что автоэмиссия происходит с головки УНТ, в окрестности которой напряженность поля максимвльна. Однако и боковая поверхность может служить достаточно хорошим эмиттером, при этом определяющим фактором является общее увеличение площади боковой поверхности. В качестве примера приведем данные исследования тока автоэмиссии относительно направления электрического поля [21] для многослойных нанотрубок.

Нанотрубки получались методом плазменного химического осаждения в процессе протекания разряда в смеси N_2 и CH_4 при плотности тока 15 мА/см^2 . Когда анод располагается параллельно поверхности подложки, то нанотрубки растут перпендикулярно поверхности. Если анод расположить под углом 45° к поверхности подложки, то трубки растут под углом 45° к поверхности. Слой нанотрубок, ориентированных параллельно поверхности, получается в результате приглаживания ориентированных под углом 45° нанотрубок с помощью гладкого тefлонового стержня.

На рис. 12.17 приведены вольт-амперные характеристики эмиттеров — нанотрубок, при разной ориентации относительно поверхности.

эмиттируемых электронов снижается с ростом напряжения по линейному закону с коэффициентом — 1,6 мВ/В. Статистическая обработка большого количества зависимостей числа эмиттирующих электронов от их энергии, полученных при разных напряжениях, дает возможность определить параметр $f = \phi^{1/2}/\beta = 3,54 \text{ эВ}^{1/2} \text{ м}$, где $\beta = E/V$ коэффициент усиления, E — напряженность поля вблизи нанотрубки, V — приложенное напряжение. При этом типичная эмиссионная вольт-амперная характеристика представлена на рис. 12.16.

Обработка этой зависимости с учетом полученного параметра f позволяет определить

Пороговое значение напряженности электрического поля, которое определяется по минимальному начальному току эмиссии 0,5 мкА, составляет 2, 3,5 и 4 В/мкм для ориентаций трубки параллельно, под углом 45° и перпендикулярно поверхности подложки. Как это следует из рис. 12.17, ток эмиссии сильно зависит от ориентации УНТ относительно подложки. Так, значение тока 1 мА/см^2 необходимое для работы плоских дисплеев, достигается при напряженностях 4,2, 6 и 6,8 В/см для трех ориентаций соответственно. Если обработать вольт-амперные характеристики в координатах $\ln(I/V^2) - (1/V)$, соответствующих формуле Фаулера—Нордгейма, то получается линейная зависимость, свидетельствующая о наличии автоэлектронной эмиссии. Большой ток автоэлектронной эмиссии и низкое пороговое поле для параллельно ориентированных УНТ связывается с наличием дефектов в структуре нанотрубок. Другая причина роста порогового напряжения для УНТ, перпендикулярных поверхности, может быть связана с наличием металлического кластера внутри головки нанотрубки, что является следствием методики синтеза.

Электронная эмиссия нанотрубки зависит также и от ее окружения. Действительно, коэффициент усиления УНТ должен зависеть от плотности расположения нанотрубок на подложке. Результаты подобного расчета приведены на рис. 12.18 [22].

Расчеты выполнены для нанотрубок высотой 1 мкм и диаметром 1 нм однородно и с различной плотностью заполнения подложки. Как это следует из рис. 12.18, существует оптимум расстояния между трубками (около 2 мкм), при котором достигается максимальное значение плотности тока эмиссии. Происхождение оптимума связано с тем, что при низкой плотности эмиттеров плотность тока эмиссии (рис. 12.18 в) растет по мере увеличения поверхностной плотности эмиттеров, а при высокой плотности нанотрубок этот рост сдерживается снижением коэффициента усиления УНТ. В результате получается оптимальная плотность эмиттеров $2,5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ или 625 нанотрубок на участок $50 \times 50 \text{ мкм}$. Предельный

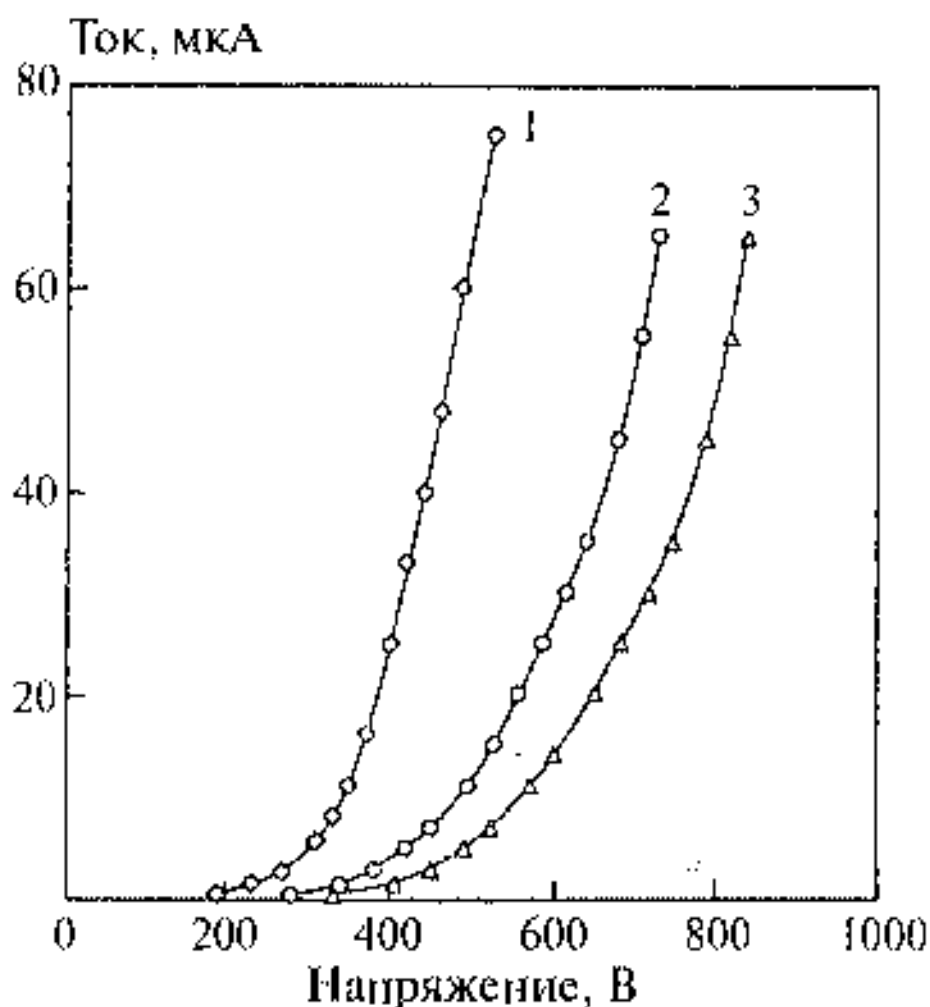


Рис. 12.17. Вольт-амперные автоэмиссионные характеристики многослойных нанотрубок для разной ориентации относительно поверхности подложки [21]: 1 — параллельно плоскости поверхности подложки; 2 — под углом 45° к плоскости подложки; 3 — перпендикулярно плоскости подложки

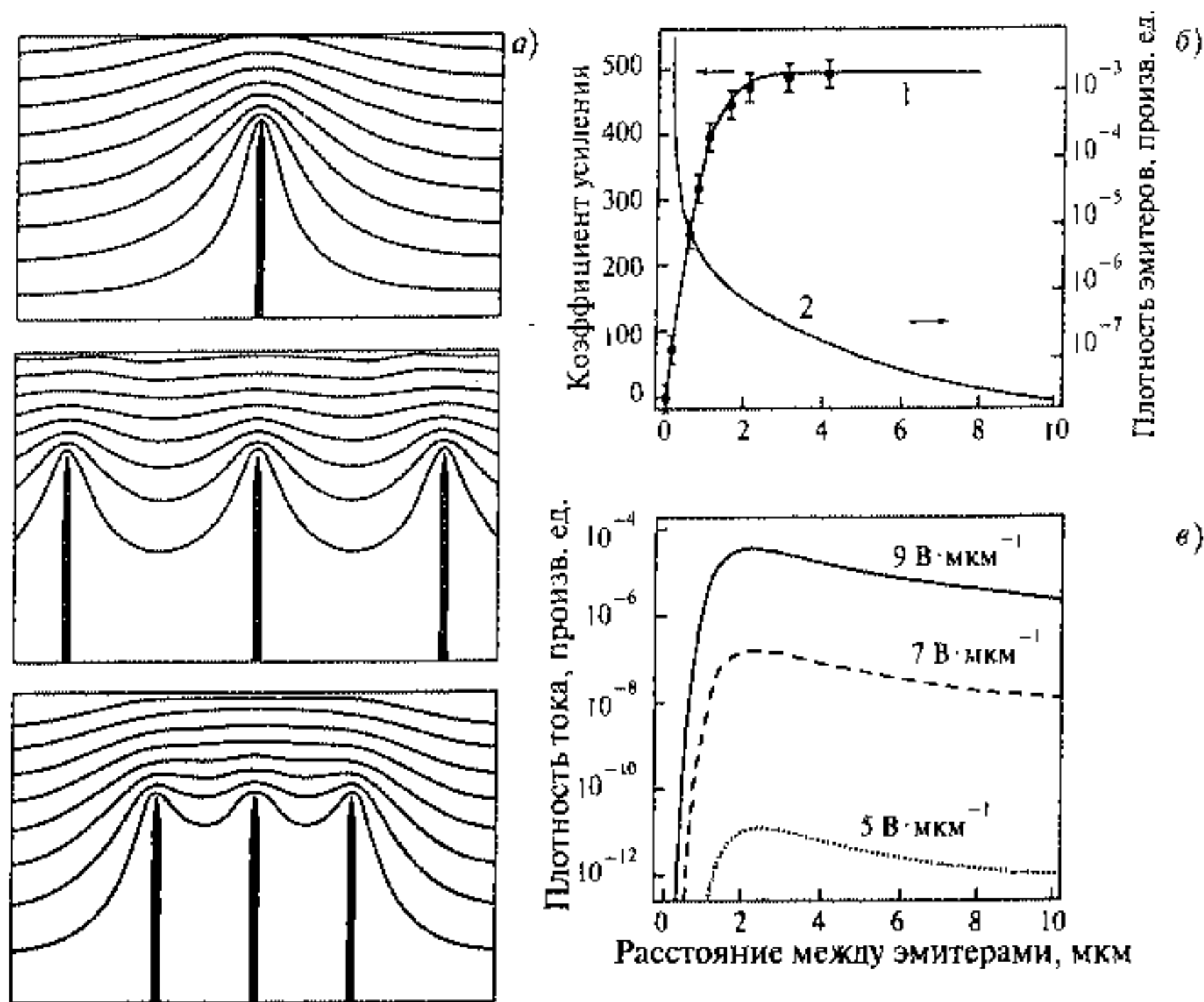


Рис. 12.18. Результаты расчетов пространственного распределения электрического поля и эмиссионных характеристик однослойных УНТ, перпендикулярных к подложке, длиной 1 мкм и диаметром 1 нм при различных значениях расстояний между ними [22]: а) линии потенциала электрического поля, вычисленные для расстояний между трубками 4 мкм (верхний рисунок), 1 мкм (средний рисунок) и 0,5 мкм (нижний рисунок); б) зависимость коэффициента усиления электрического поля (1) и плотности тока (2) от среднего расстояния между нанотрубками; в) зависимость плотности тока эмиссии от среднего между эмиттерами для разных значений напряженности электрического поля

случай нулевого расстояния между нанотрубками соответствует плоской металлической поверхности.

В соответствии с формулой (12.4) плотность тока автоэлектронной эмиссии должна возрастать с повышением приложенного напряжения. Однако при достижении некоторого значения напряжения плотность тока достигает насыщения. На рис. 12.19 приводится вольт-амперная характеристика однослойной УНТ [23].

При мвльных напряжениях наблюдается согласие с теорией Фаулера—Нордгейма. Однако с ростом напряжения (свыше 1 000 В) измеряемый ток достигает насыщения и отклоняется от расчетных значений (12.4). Основным механизмом насыщения является влияние влсорбированных на УНТ атомов. Десорбция и очистка поверхности УНТ от примесей,

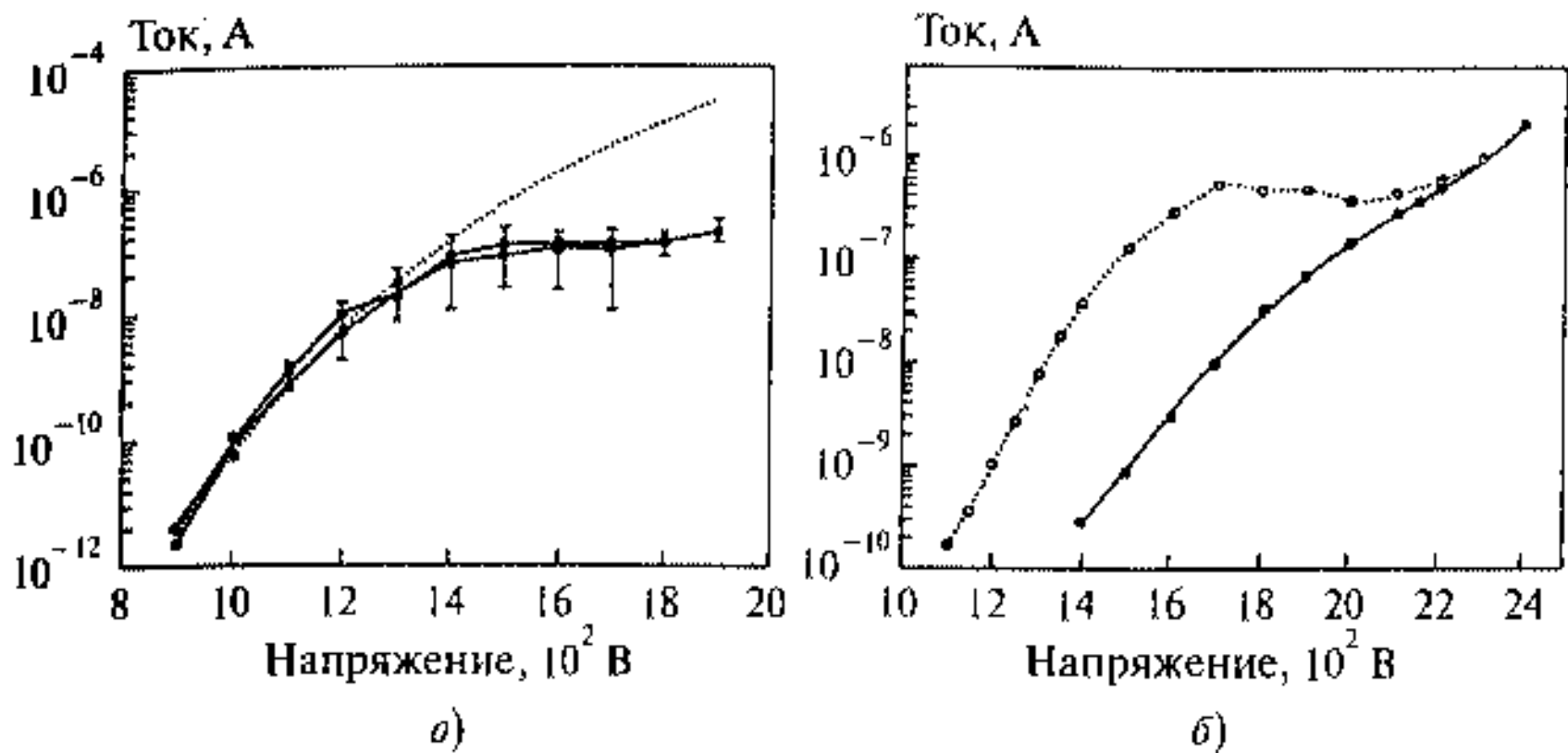


Рис. 12.19. Вольт-амперные характеристики: а) индивидуальной однослойной нанотрубки, пунктиром показана расчетная зависимость (12.4); б) однослойной нанотрубки после действия адсорбции (пунктирная линия) и без действия адсорбатов (сплошная линия) [23]

проведенная в вакууме при 900 К, приводит к устранению эффекта насыщения тока, который теперь следует (12.4) вплоть до значений тока 2 мкА (рис. 12.19 б). Таким образом, ток автоэмиссии УНТ весьма чувствителен к различного рода адсорбентам и примесям, что важно учитывать при производстве реальных наноустройств для эмиссии электронов.

12.2.3. Наноустройства на основе УНТ

Уникальные свойства нанотрубок позволяют использовать их как основные элементы наноустройств в электронных и световых устройствах, таких как диоды, полевые транзисторы, холодные катоды и дисплеи.

Диоды

Как уже отмечалось ранее, УНТ образуются из углеродных шестичленных колец, как в графите. Если углеродный шестиугольник заменить на пятиугольник или семиугольник, то нанотрубка изогнется. При этом изменяется ориентация шестичленных колец по отношению к оси нанотрубки, а значит меняется положение уровня Ферми, ширина запрещенной зоны и проводящие свойства. На рис. 12.20 приведены схемы искривления нанотрубки при замене шестичленного кольца на пяти- и семичленное и изменения потенциального барьера для электронов проводимости.

Слева относительно изгиба нанотрубка будет металлической, а справа — полупроводниковой. Таким образом, изогнутая нанотрубка представляет собой гетеропереход металл — полупроводник. Теперь, если рассмотреть левый и правый отрезок нанотрубки изолированно с разных сторон относительно ее изгиба, то электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. При объединении отрезков выигрыш в энергии приведет

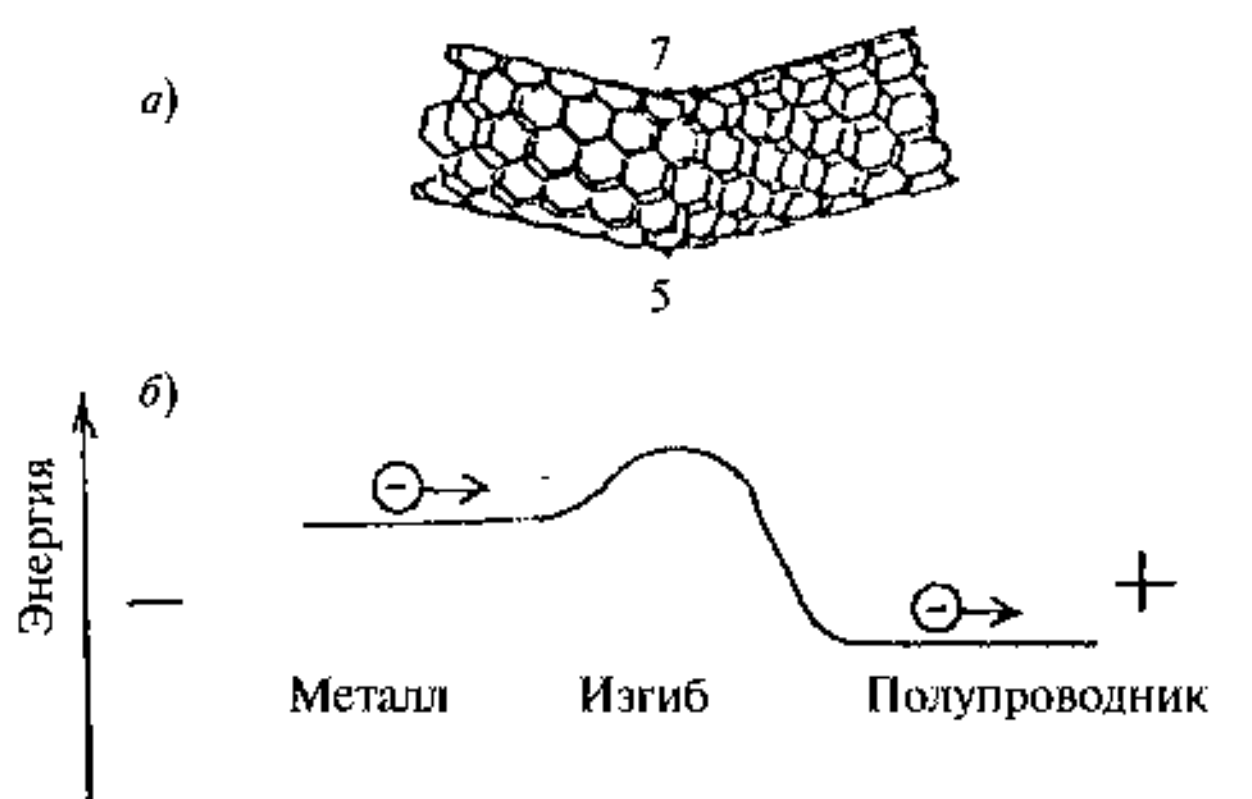


Рис. 12.20. Схемы влияния замены шестиугольника на пятиугольник и шестиугольник на форму УНТ (а) и изменения потенциального барьера для электронной проводимости (б)

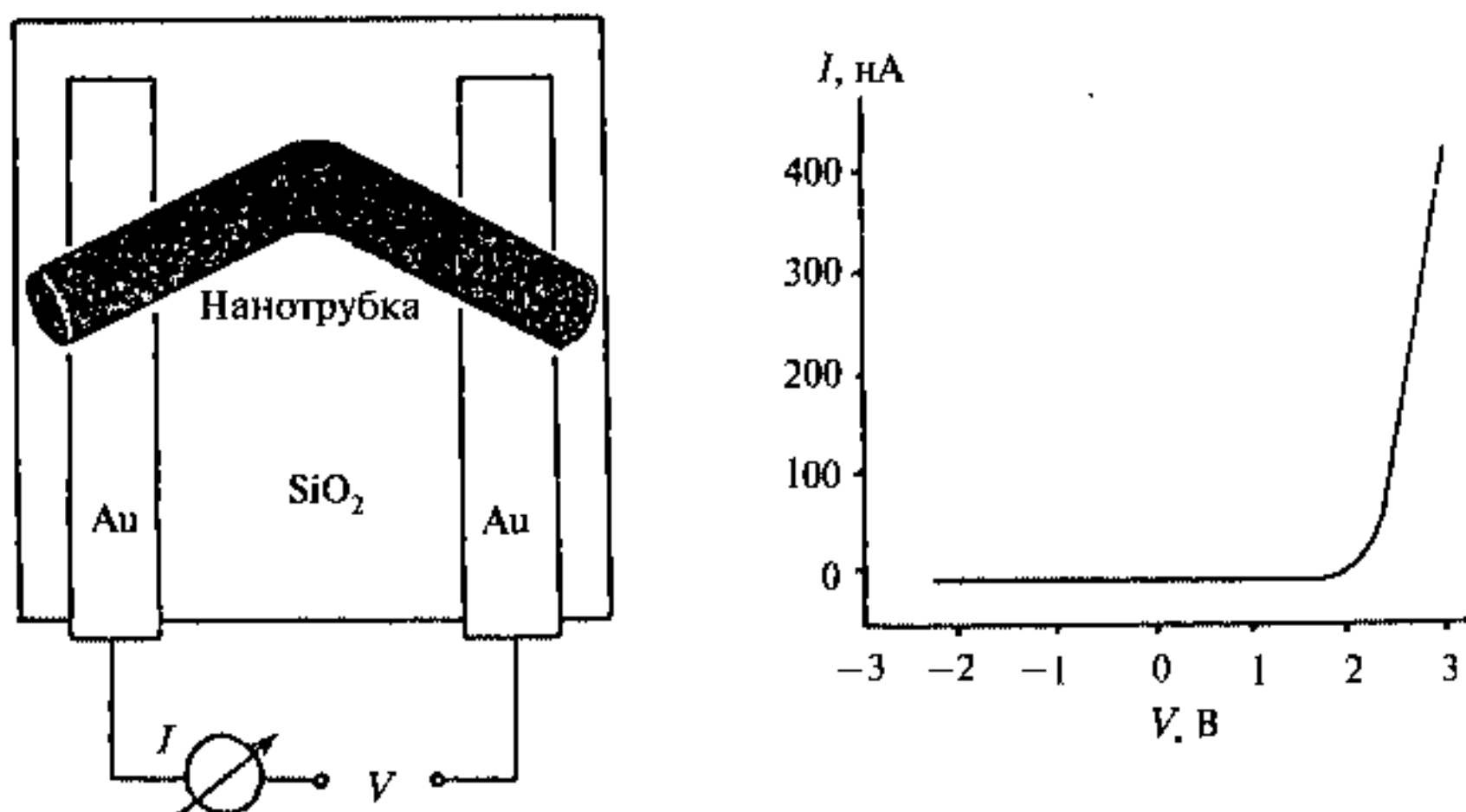


Рис. 12.21. Выпрямляющий диод на основе изогнутой нанотрубки [24]:
а) схема устройства; б) вольт-амперная характеристика устройства

к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток будет течь только в том случае, если электроны переходят из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей энергией. В результате ток потечет только в одном направлении. Эта односторонняя проводимость используется для создания выпрямляющего диода (рис. 12.21).

Нанотрубка наладится в контакте с двумя проводниками из золота, нанесенными на кварцевую подложку. В зависимости от полярности

напряжения электрический ток через устройство либо отсутствует, либо линейно нарастает при увеличении напряжения выше запорного.

Полевой транзистор

На основе полупроводниковой или металлической нанотрубок возможно создание полевого транзистора, работающего при комнатной или сверхнизкой температуре соответственно. Полевые транзисторы — устройства, позволяющие регулировать перенос заряда с помощью управляющего электрического поля, что используется для усиления сигнала, в переключателях и т. д.

В транзисторе на полупроводниковой УНТ электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний (рис. 12.22) [25].

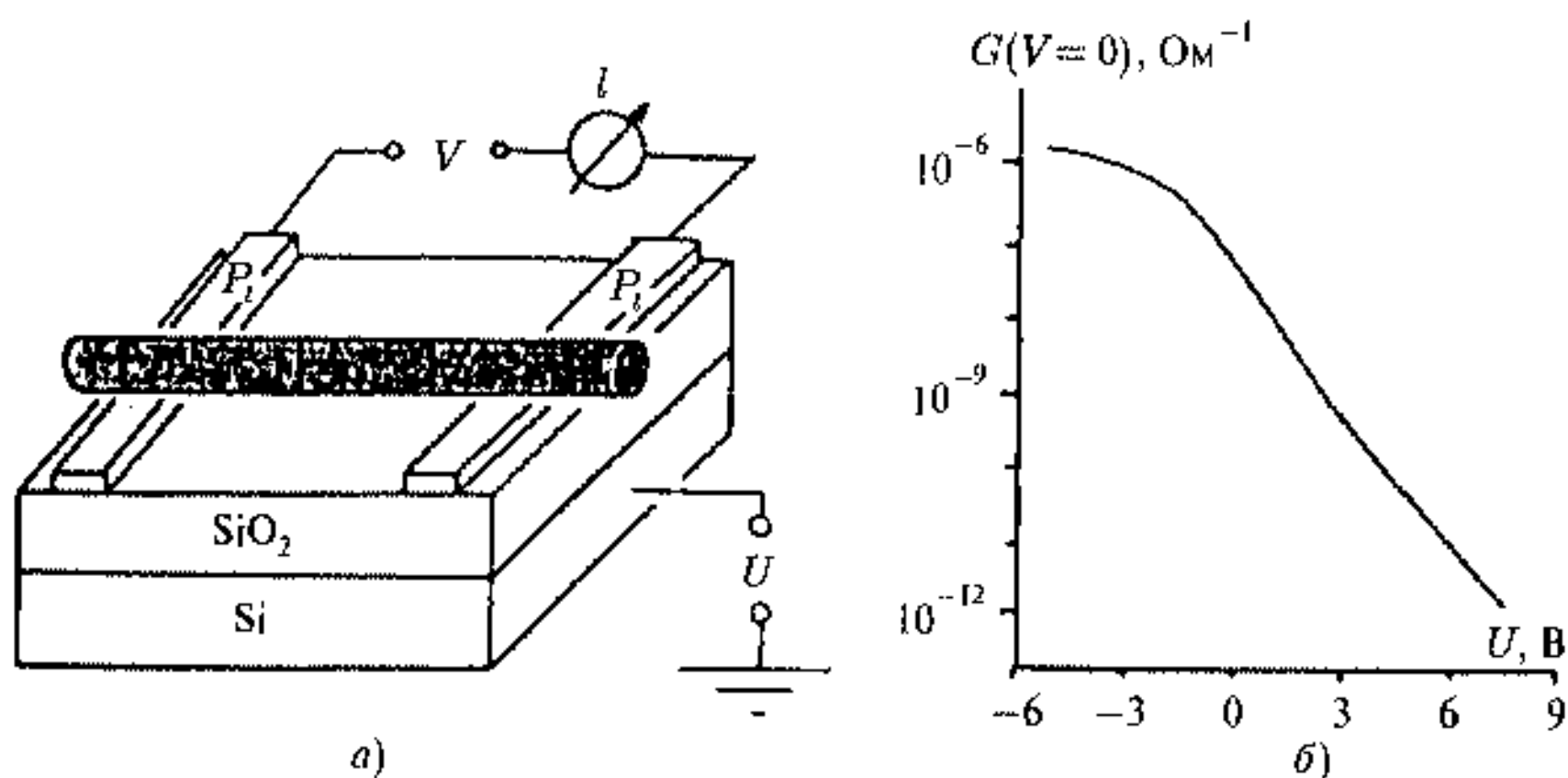


Рис. 12.22. Схема полевого транзистора на полупроводниковой нанотрубке (а); зависимость проводимости цепи от потенциала затвора (б) [25]

В наноустройстве нанотрубка помещается на два тонких платиновых электрода, на которые подается основное напряжение для прохождения тока. В качестве третьего управляющего электрода (затвора) используется слой кремния. В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью, поэтому в отсутствие внешнего поля концентрация носителей в зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод электрического поля U в области нанотрубки возникает электрическое поле, что изменяет энергетическое распределение в зонах, и края зон смещаются относительно поверхности Ферми. При этом концентрация дырок в валентной зоне и электропроводность возрастают. Для потенциала затвора около -6 В концентрация дырок достигает максимума (рис. 12.22), сопротивление минимума и нанотрубка становится металлической.

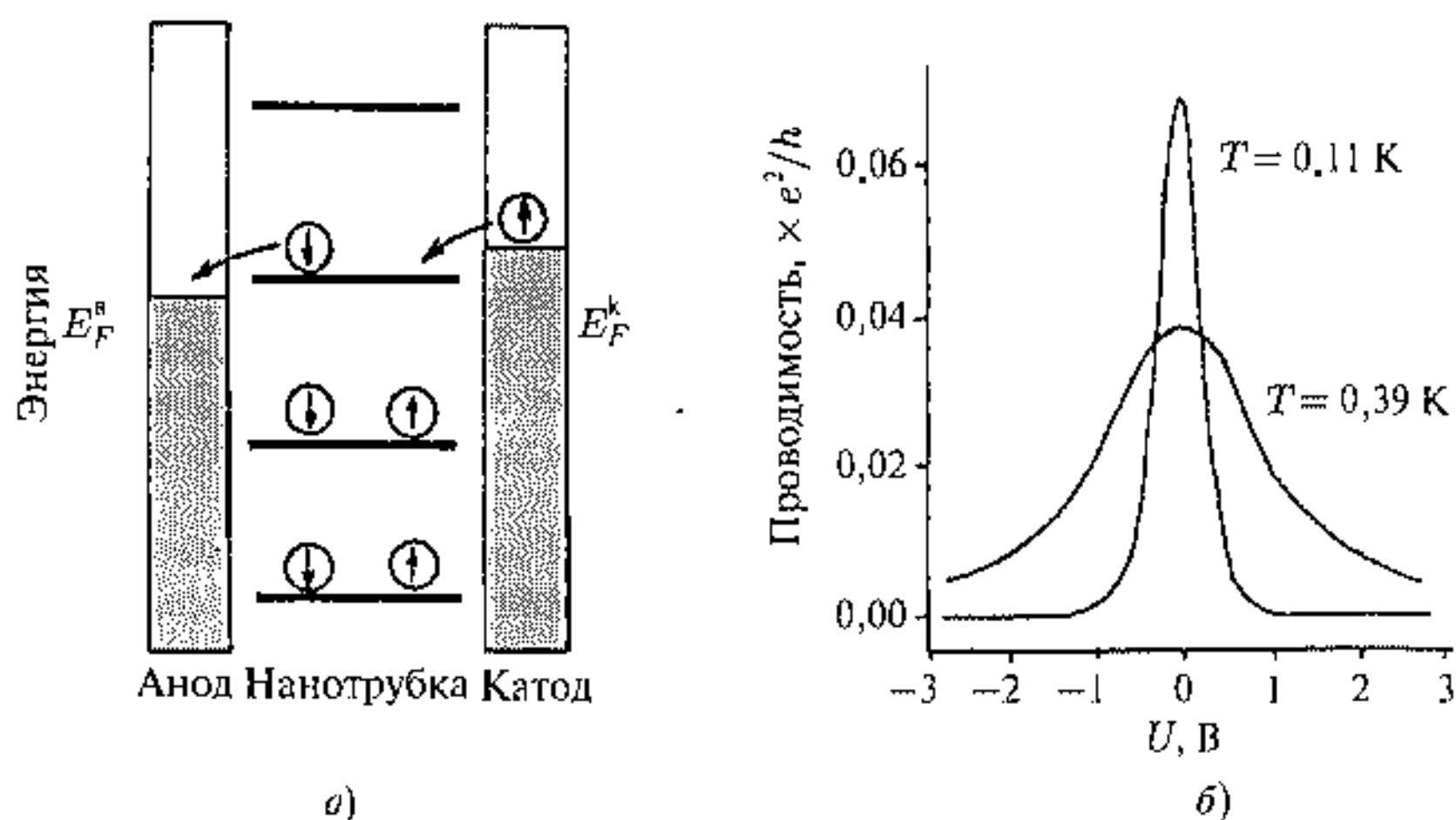


Рис. 12.23. Схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня для металлической нанотрубки (а), зависимость проводимости от потенциала затвора (б)

При создании полевого транзистора на металлической нанотрубке используются эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку по отдельным молекулярным орбиталям [26].

Вследствие того, что длина нанотрубки конечна, ее электронный спектр теряет непрерывность и дискретность энергетических уровней составляет 1 мэВ для длины нанотрубки 1 мкм (рис. 12.23) [26].

Такой характер расщепления уровней не сказывается на электросопротивлении нанотрубки при комнатной температуре, когда все уровни нанотрубки заселены, но определяет ее свойства при температурах ниже 1 К. Проводимость такой металлической трубки определяется туннельным переходом с верхнего заполненного уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки на нижний незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электрона происходит без потерь по всей ее длине за счет делокализованных π -состояний. Перенос электрона без потерь между нанотрубкой и контактами двух электродов достигается совмещением уровней энергий Ферми электродов и уровня нанотрубки. Включение внешнего электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, и ее сопротивление возрастает.

Холодные катоды на основе УНТ

Эмиссионные свойства УНТ послужили основой для создания наноустройств, которые включают в себя электронные дисплеи, люминесцентные источники света, источники рентгеновского излучения и т. д., которые отличаются пониженными напряжениями питания, мощности, малой массой и размерами. Эти устройства должны обладать высокой

стабильностью эмиссионного тока, высокой яркостью, высокой однородностью эмиссионных характеристик. Дисплей может включать в себя два электрода—катод и анод, причем катод содержит нанотрубки, из которых происходит эмиссия электронов. При перемене напряжения эмиссии не происходит, так что дисплей имеет диодную структуру. Для получения цветных дисплеев применяются люминофоры [27]. На рис. 12.24 показана схема устройства цветного дисплея.

Однослойные УНТ диаметром 1,4 нм и длиной от 0,5 нм до 2 нм синтезировались в дуговом разряде с графитовыми электродами. Хорошо диспергированные УНТ смешивались с ультрадисперсным металлическим порошком и связующим материалом. Полученная смесь наносилась на подложку, после чего связующий материал удалялся после термообработки. Затем поверхность катода обрабатывалась абразивным материалом для удаления металлических частиц, так что вершины УНТ оказывались над поверхностью катода. Поверхность анода включала частицы люминофора $Y_2O_3 : Eu$, $ZnS : Cu$ и $ZnS : Ag, Cl$, толщиной $6 \div 10$ мкм, для воспроизведения красного, зеленого, и голубого цвета соответственно. Панель монитора откачивалась до 10^{-7} Торр и запаивалась.

Другим примером использования электронно-эмиссионной нанотрубок служит возможное производство катодолюминесцентных осветительных ламп. Традиционно источником электронов для получения люминесценции служит горячий катод, обладающий термоэлектронной эмиссией, что неизбежно ведет к увеличению энергопотребления и усложняет конструкцию. Этих недостатков можно избежать с употреблением холодного катода, включающего нанотрубки. Одним из примеров такого устройства служит люминесцентная лампа на рис. 12.25 [28].

В этой лампе катод в отличие от рассмотренных ранее плоских подложек имеет цилиндрическую форму. Подложкой для УНТ служила проволока диаметром 1 мм и длиной 7 см из сплава Fe—Al—Cr. На нее наносились многослойные УНТ изогнутой формы диаметром 20 нм. Цилиндрический

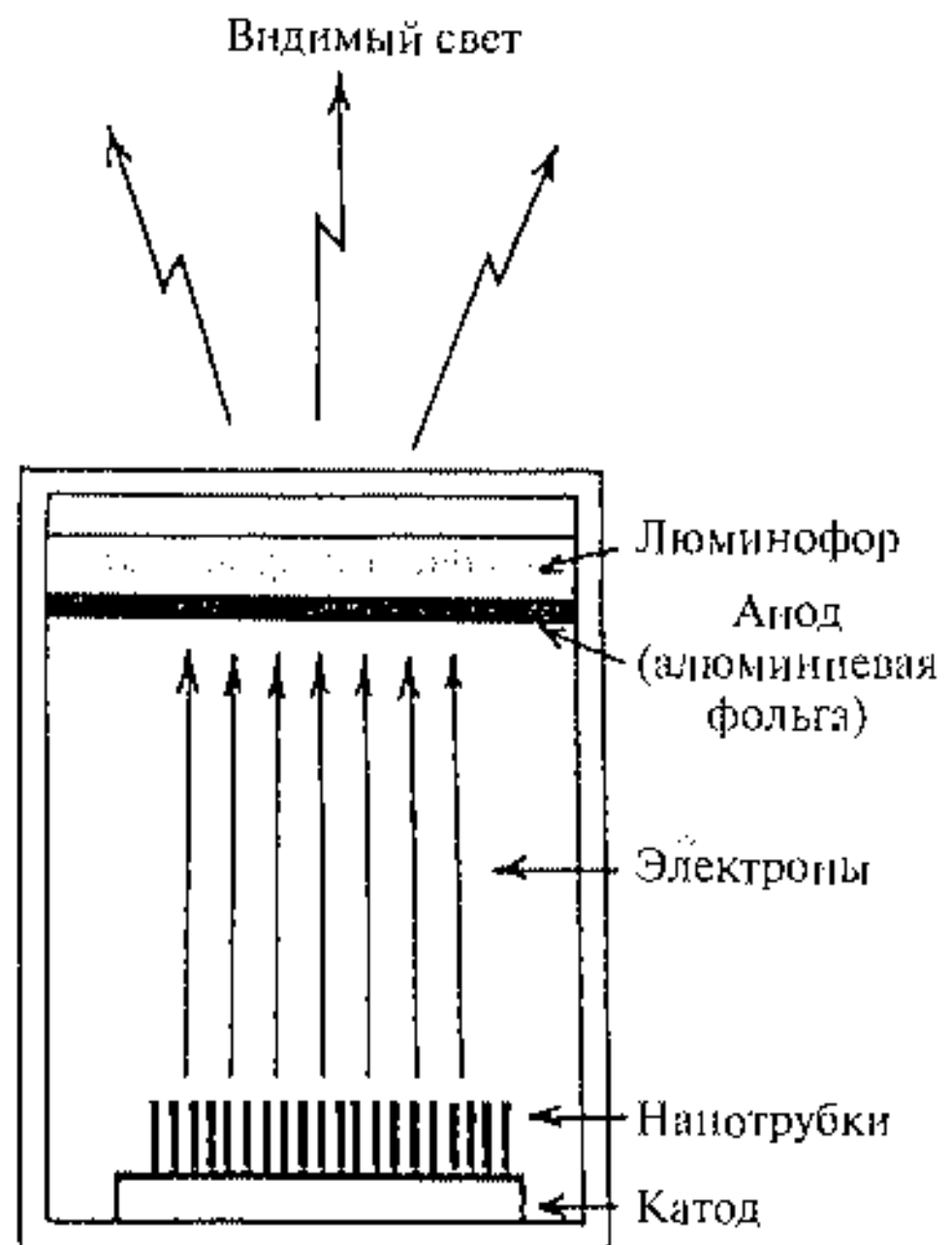


Рис. 12.24. Схема дисплея с использованием нанотрубок и люминофора

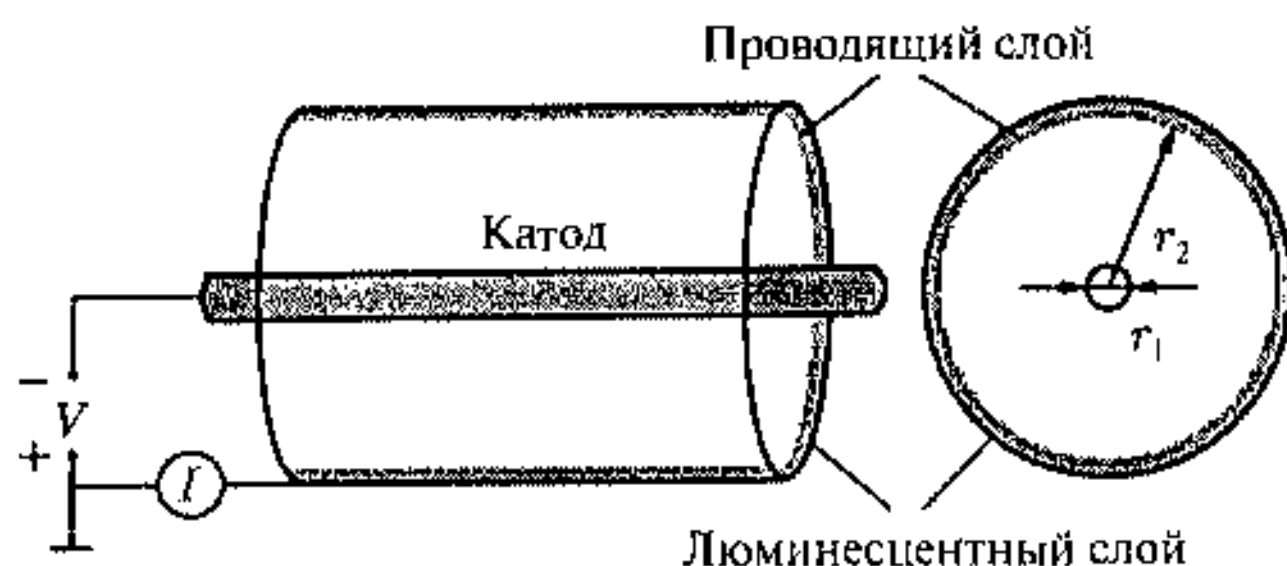


Рис. 12.25. Схема цилиндрической катодолюминесцентной лампы с катодом на основе УНТ [28]. Длина цилиндра 5 см, радиус $r_2 = 2,1$ см

анод радиусом 2,1 см и длиной 5 см помещался в вакуумную камеру при давлении 10^{-10} бар. Эмиссия следует зависимости Фаулера—Нордгейма с работой выхода электрона около 5 эВ и коэффициентом полевого усиления 23 000. Полученный эмиттер использовался в качестве люминесцентной осветительной лампы. Анодом служила цилиндрическая стеклянная трубка, покрытая изнутри люминофором. При напряжении на лампе 5,4 кВ плотность тока на аноде составляла $0,06$ мА/см². При этом яркость свечения составила $10\,000$ кд/м², что сопоставимо с параметрами коммерческих люминесцентных ламп. Однако источник света на УНТ не содержит экологически вредной ртути, быстро разгорается и легко гасится.

Еще одно применение катодов на УНТ связано с генерацией рентгеновского излучения [29].

Здесь нет традиционного подогрева катода, что облегчает создание компактных устройств. Устройство позволяло получать энергии рентгеновского излучения 10 кэВ и давать очень качественное изображение. Так, например, были ясно различимы провода из золота диаметром 30 мкм, что было невозможно для термокатода. Также были получены изображения живого листа дерева с качеством, не достижимым для традиционных устройств.

Литература к главе 12

1. Jeng U. S., Lin T. L., Tsao Ch. S., Lee Ch. H., Cantewala T., Wang L. Y., Chiang L. Y., Han Ch. C. // J. Chem. Phys. B., 1999. Vol. 103. P. 1059–1063.
2. Nath S., Pal H., Polit D. K., Sapre A. V., Mittal J. P. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 10158.
3. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Dzyabchenko A. V., Senyavin V. M., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 1800.
4. Blank V. D., Buga S. G., Sundqvist B. // Carbon. 1998. Vol. 36. P. 319.
5. Buga S., Blank V. D., Dubitsky G., Sundqvist B. // J. Phys. Chem. Sol. 2000. Vol. 61. P. 1009.

6. Chernozatonskii L. A., Serebryanaya N. R., Mavrin B. N. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. P. 199.
7. Iijima S. // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
8. Елецкий А. В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 401.
9. Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. Vol. 363. P. 603.
10. Venema L. C. // Phys. Rev. 2000. B. 61. P. 2991.
11. Liu B. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 320. P. 365.
12. Jost O. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 2217.
13. Prinzbach H. // Nature. 2000. Vol. 407. P. 60.
14. Bernaerts D. // Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives, Proc. of the Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials / Eds. H Kuzmany. Singapore: World Scientific, 1995. P. 551.
15. Zettl A., Cumings J. // Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000 (AIP Conf. Proc., Vol. 544.) / Eds. H Kuzmany. Melville, NY: AIP, 2000. P. 526.
16. Yudasaka M. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 2477.
17. Yorikawa H., Muramatsu S. // Phys. Rev. 1994. B. 50. P. 12203.
18. Odom T. W. // J. Phys. Chem. 2000. B. 104. P. 2794.
19. Postma H. W. Ch. // Phys. Rev. 2000. B. 62. P. R10653.
20. Fransen M. J., van Rooy Th. L., Kruit P. // Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 146. P. 312.
21. Chen J., Shaw D. T., Guo L. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2469.
22. Nilson L. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2071.
23. Dean K. A., Chalamala B. R. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 375.
24. Дьячков П. Н. // Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // Природа. 2000. С. 23.
25. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Deccer C. // Nature. 1999. Vol. 393. P. 47–52.
26. Tans S. J., Devoret M. H., Dai H. // Nature. 1997. Vol. 386. P. 474–477.
27. Choi W. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 2000. Vol. 39. P. 2560.
28. Bonard J-M. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 2775.
29. Sugie H. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 2578.

Твердотельные нанокластеры и наноструктуры. Тонкие пленки. Механические и тепловые свойства

Неразбериха есть слово, которое мы изобрели для обозначения непонимаемого нами порядка. Мне нравится вспоминать о том периоде, когда все только устанавливалось, ибо порядок, будь он понят, ослепил бы меня.

Генри Миллер. Тропик Козерога

Твердотельные нанокластеры входят во многие наноструктуры в виде основных единиц, формирующих твердое тело. Процессы, ведущие к образованию таких нанокластеров, весьма распространены в природе, например, кристаллизация из раствора или расплава, спекание, различного рода мартенситные превращения, кристаллизация из аморфных систем, образование магнитных и сегнетоэлектрических доменов, спинодальный распад. Все эти процессы подчиняются законам термодинамики и сопровождаются явлением упорядочения и самоорганизации [1, 2].

Образование и организация кластеров в твердотельную наносистему во многом определяются способами их получения. При этом формирование наноструктуры возможно из отдельных кластеров, или путем наноструктурирования массивного твердого тела. Все эти способы уже имеют большое значение для создания наноматериалов на основе металлов, сплавов, оксидов, керамик и т. д. Кроме формирования наноструктур, важным аспектом являются их структурные механические и тепловые свойства, определяющие качество и назначение многих конструкционных материалов.

13.1. Формирование твердотельных нанокластеров

Можно выделить следующие основные способы получения нанокластеров и основанных на их основе наноструктур:

- 1) твердотельные химические реакции, в частности реакции термического разложения солей металлов и комплексов металлов;
- 2) механохимический синтез;

- 3) детонационный синтез и электровзрыв;
- 4) наноструктурирование под действием давления со сдвигом;
- 5) кристаллизация аморфных сплавов и выделение нанофаз;
- 6) компактирование и консолидация кластеров с образованием наноструктур.

13.1.1. Твердые химические реакции

Реакции термического разложения соединений металлов приводят к созданию активного атомного фона, на котором происходит нуклеация атомов и образование зародышей новой фазы в виде нанокластеров. При этом в принципе возможно зарождение зародышей нанокластеров вещества, включающих несколько единиц или десятков атомов новой фазы или достаточное накопление атомов одной или нескольких фаз, что затем сопровождается спонтанным, термодинамически выгодным распадом вещества на несколько нанофаз (спинодальный распад). Последний способ образования нанокластеров должен включать многостадийные, бифуркационные процессы [2], которые могут привести к образованию выделенных, наиболее устойчивых размеров нанокластеров с магическими числами атомов в нанокластерах. Для изучения процессов образования нанокластеров эффективен первый подход — нуклеация нанокластеров в процессе образования активной среды при химической реакции. При этом предполагается множественное одновременное зарождение кластеров новой фазы в реакционной среде с размерами, ограниченными диффузионными пределами, когда размер кластера меньше расстояния $L \sim (Dt)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии атомов кластера, а t — время нуклеации. Этот параметр можно считать размером окружающей кластер ячейки маточной среды, в которой успевает пройти при данных условиях нуклеация.

Можно рассмотреть две наносистемы: неконтактирующие нанокластеры со слабым межкластерным взаимодействием и контактирующие нанокластеры с сильным взаимодействием, которые образуются, например, в процессе спекания [1].

Для системы неконтактирующих кластеров зависимость изменения свободной энергии Гиббса (G_f) от радиуса кластера (R) в расчете на один кластер определяется формулой

$$\Delta G_f = 4\pi\alpha R^2 - \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \Delta\mu, \quad (13.1)$$

где ρ — плотность атомов в кластере, $\Delta\mu = \sum \mu_i$ — сумма изменений химических потенциалов компонентов маточной среды при переходе атома из маточной среды в структуру кластера, α — плотность поверхностной энергии кластера. Можно рассмотреть маточную среду в виде некоторого раствора, из которого собирается кластер в смеси с другими компонентами. Пусть на один кластер в смеси приходится всего N различных атомов,

из которых n_0 — максимально возможное число атомов для образования кластера, причем часть из них, равная

$$n = \frac{4}{3}\pi\rho R^3, \quad (13.2)$$

уже находится в структуре кластера. Тогда для $N \gg n_0$ можно считать, что

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right], \quad (13.3)$$

где $\Delta\mu^0(p, T) = \sum \Delta\mu_i^0$ — измеренная в единицах kT сумма изменений стандартных химических потенциалов маточной среды при переходе одного атома в структуру кластера.

Выражение (13.3) отражает фактически процесс обеднения маточной среды атомами железа, в результате которого рост кластера в конце концов прекращается. Обозначая через $V_f = (4/3)\pi R^3$ объем кластера, не вошедшего в контакт с другими кластерами, а $S_f = 4\pi R^2$ — площадь его поверхности, можно записать выражение для свободной энергии Гиббса следующим образом

$$\Delta G_f = \alpha S_f - \left\{ \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] \right\} \rho V_f. \quad (13.4)$$

Функция ΔG_f имеет максимум в точке $R = R_{cr}$ и минимум в точке $R = R_{max}$ (рис. 13.1). Выражение (13.4) характеризует этапы зарождения и роста кластера в слабо взаимодействующей среде неконтактирующих кластеров.

Контакт (касание) соседних кластеров инициирует процесс спекания, в результате которого образуется система сильно взаимодействующих кластеров. Если расстояние между центрами касающихся кластеров $2R_t = \text{const}$, то площадь поверхности (S_s) и объем кластера (V_s) образовавшего k контактов с соседями определяется выражениями

$$S_s = 4\pi R^2 + k2\pi R(R_t - R), \quad (13.5)$$

$$V_s = \frac{4}{3}\pi R^3 + k\frac{1}{3}\pi(-2R^3 + 2R^2R_t - R_t^3). \quad (13.6)$$

Соответственно, изменение свободной энергии Гиббса на стадии спекания, т. е. когда $R > R_t$, равно

$$\Delta G_s = \alpha S_s - \left\{ \Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{N} \right] \right\} \rho V_s. \quad (13.7)$$

Таким образом, профиль изменения свободной энергии системы в расчете на один кластер во всем изменении R определяется для $R < R_t$ формулой (13.4), а для $R > R_t$ формулой (13.6). В качестве примера на рис. 13.1 приведена зависимость $\Delta G = f(R/R_{cr})$ для $R_t = 1,75R_{cr}$. Представленная зависимость имеет три минимума, разделенные двумя

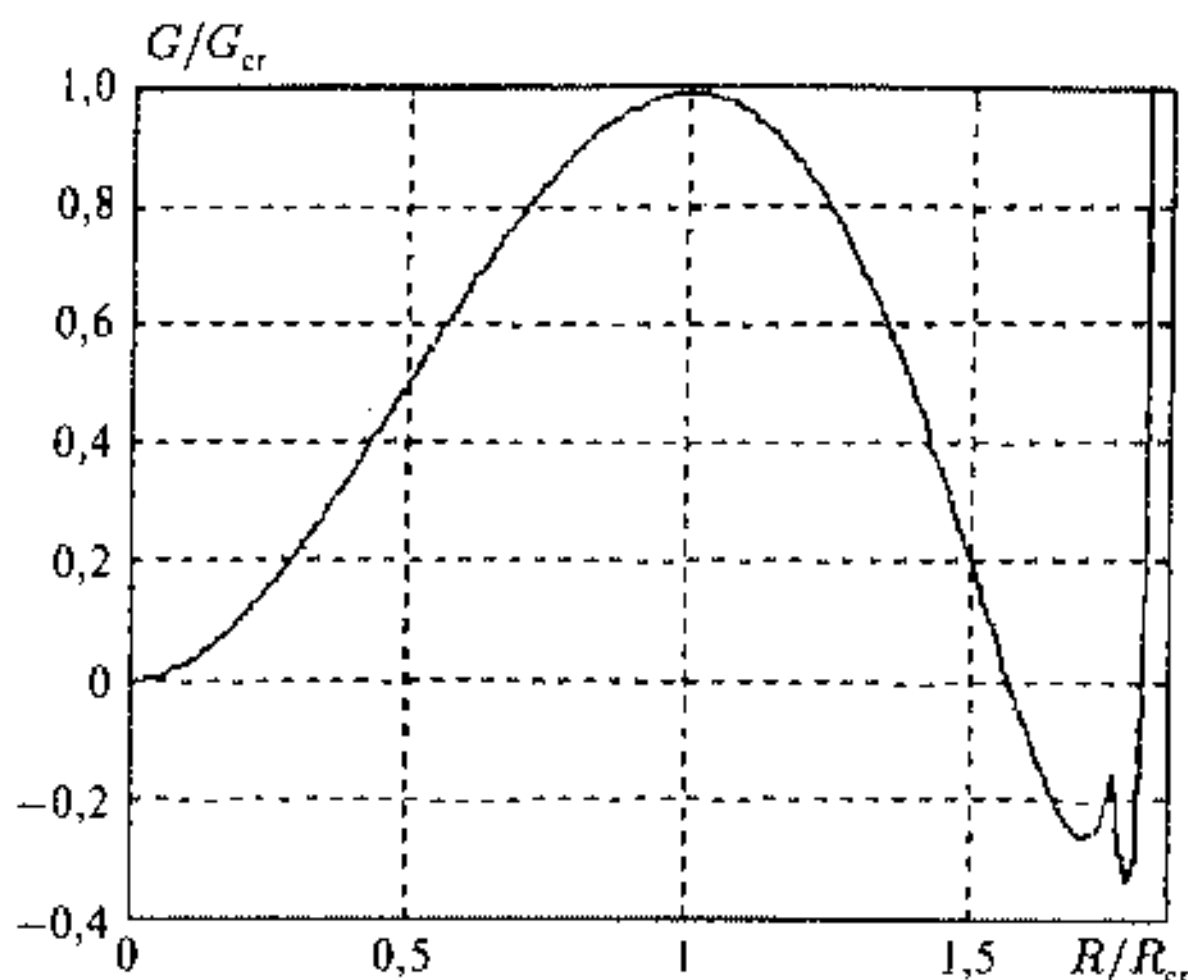


Рис. 13.1. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} при нуклеации, росте и спекании кластеров согласно формулам (13.4) и (13.6) в единицах R/R_{cr} , R_{cr} — критический радиус зародышей при нуклеации, G_{cr} — значение G в максимуме зависимости $G(R)$

максимумами. Минимум в точке $R = 0$ соответствует исходному состоянию маточной среды. Вторым минимумом, в точке $R = R_{max}$ соответствует равновесию в системе образовавшихся, но не контактирующих кластеров ($R_{max} < R_t$). Третий минимум отвечает системе спекшихся кластеров, каждый из которых обладает k контактами. Соответственно, первый максимум при $R = R_{cr}$ является потенциальным барьером нуклеации, а второй — потенциальным барьером спекания. На рис. 13.2 представлен вид потенциального барьера спекания для $k = 6$ и различных значениях R_t .

Такое рассмотрение позволяет заключить, что при $R_t = 1,7R_{cr}$ спекание происходит без барьера, при $R_t = 1,75R_{cr}$, т. е. в менее плотно заселенной среде переход к спеканию требует уже преодоления потенциального барьера, в еще менее плотной среде, при $R_t = 1,8R_{cr}$, спекание вообще не происходит, поскольку сопряжено с увеличением свободной энергии.

Величина $R_{cr} \sim 2\alpha/(\rho\Delta\mu)$ определяется поверхностной энергией и поверхностным натяжением кластера, но в гораздо большей степени определяется изменением химического потенциала среды при образовании кластера. При этом возрастание химического потенциала, сопровождаемое повышением температуры или увеличением концентрации атомов, формирующих кластер, приводит к уменьшению R_{cr} . Малые величины R_{cr} соответствуют ситуации приводящей к невозможности получения твердых кластеров фиксированных малых размеров за реальные времена синтеза, а также наноструктур из взаимодействующих кластеров при начале спекания.

Эти оценки позволяют оказывать предпочтение, например, солям или комплексам металла с низкими температурами термического разло-

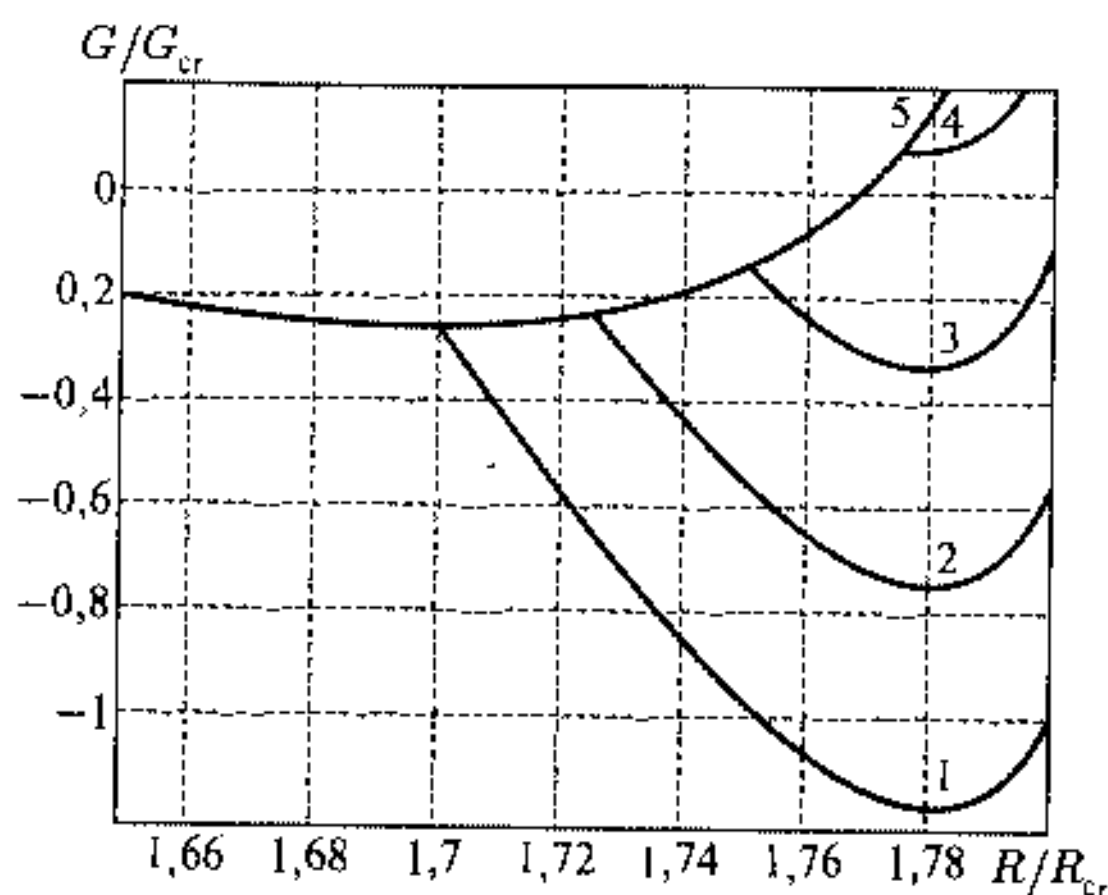


Рис. 13.2. Изменение свободной энергии в зависимости от R/R_{cr} при разных значениях R_l , представляющих собой половину расстояния между центрами кластеров: 1 — $1,7R_{cr}$; 2 — $1,73R_{cr}$; 3 — $1,75R_{cr}$; 4 — $1,77R_{cr}$; 5 — $1,78R_{cr}$

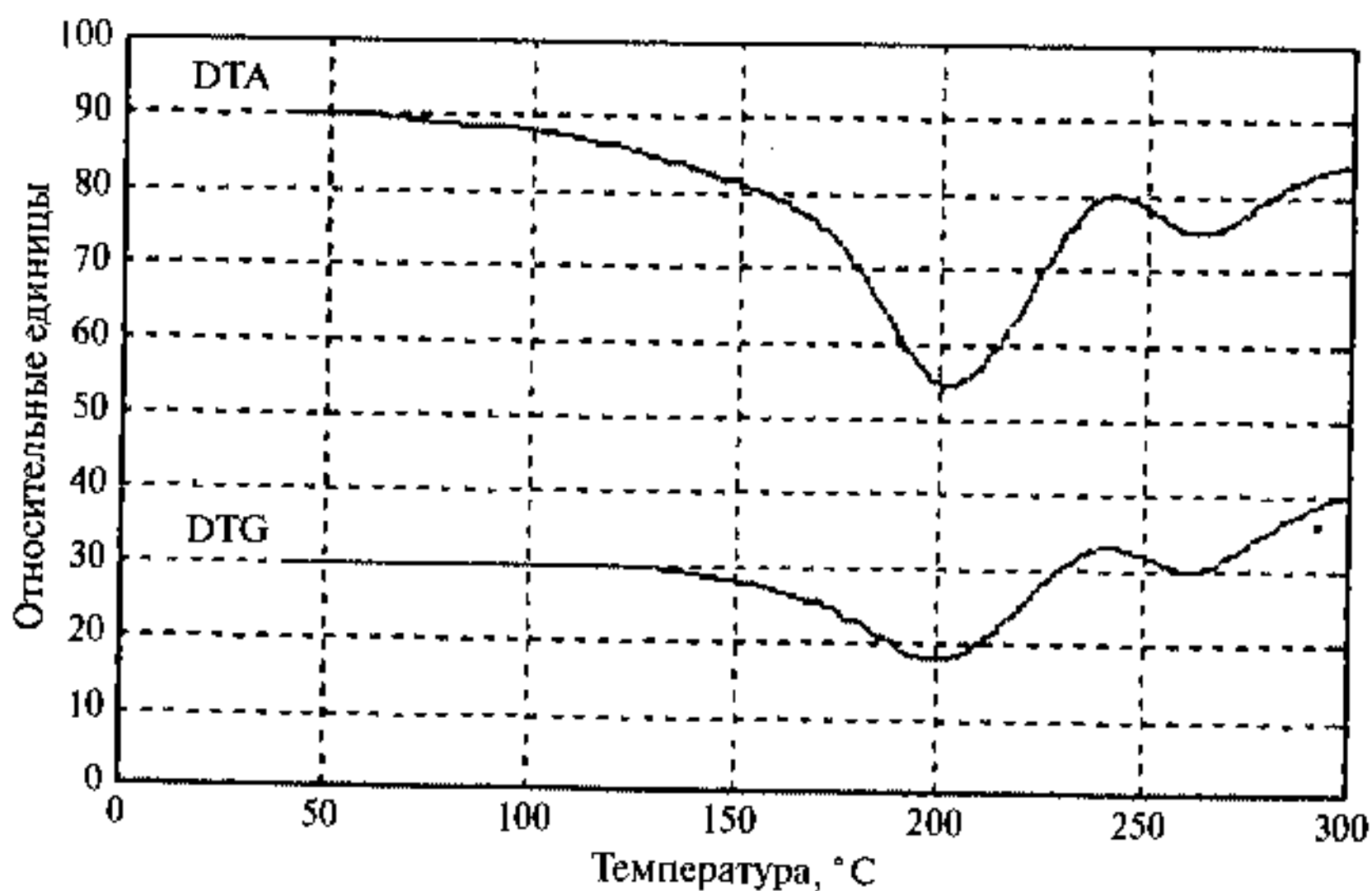


Рис. 13.3. Данные ДТГ и ДТА термического разложения $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$

жения. Так, широко известны для получения нанокластеров с размерами несколько нанометров карбонилы металлов, в частности $Fe(CO)_5$ — пентакарбонил железа, температура термического разложения которого близка к комнатной. Весьма удобной, можно сказать близкой к модельной, оказалась реакция термического разложения оксалата железа — $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$. На рис. 13.3 приведены данные дифференциального

термического анализа (ДТА) и дифференциального гравиметрического анализа (ДТГ) разложения оксалата железа на воздухе.

На кривых ДТА и ДТГ видны два минимума при температурах разложения — $T_d \approx 200$ и 260°C . Первый минимум на обеих кривых отвечает дегидратации и разложению оксалата железа с выделением CO и CO_2 , здесь формируется та активная среда, в которой начинается нуклеация и образуются нанокластеры оксида железа. Второй минимум связан с дальнейшим выделением CO и CO_2 , началом спекания и образованием наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа.

На стадии образования слабо взаимодействующих кластеров ($T_d \approx 215 \div 250^\circ \text{C}$) размеры рентгеноаморфных кластеров оксида железа оценивались по измерению удельной поверхности образца по методике БЭТ из данных низкотемпературной адсорбции аргона и по данным мессбауэровской спектроскопии [4].

Размеры кластеров при этом увеличивались от 1 до $6 \div 7$ нм с увеличением температуры разложения и времени выдерживания при данной температуре (увеличение времени выдерживания способствует гомогенизации кластеров по размерам). Для примера на рис. 13.4 приведены мессбауэровские спектры нанокластеров, полученных при $T_d = 215^\circ \text{C}$ при разных температурах измерения.

Мессбауэровский спектр при $T = 4,2 \text{ K}$ соответствует кластерам $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, характеризующимся двумя системами магнитной СТС для атомов на поверхности и внутри кластера. Повышение температуры до 25 K приводит к размыванию СТС спектра, уширению линий магнитной СТС, уменьшению магнитного поля на ядре и появлению в центре спектра квадрупольного парамагнитного дублета. Подобный характер спектра связан с тепловыми флуктуациями магнитного момента кластера как целого и характеризует явление суперпарамагнетизма. Сочетание мессбауэровской спектроскопии с временным разрешением 10^{-8} c и общей формулы для суперпарамагнетизма

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{KV}{kT} \right\}, \quad (13.8)$$

где τ — время тепловых флуктуаций магнитного момента кластера, K — константа магнитной анизотропии кластера, V — объем кластера, $\tau_0 = 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ c}$, позволяет определить размер кластера $d = 1,4 \div 1,7 \text{ нм}$ [3]. Дальнейшее повышение температуры измерения приводит к уменьшению τ и к превращению оставшейся части магнитной СТС спектра в квадрупольный дублет.

Характер наносистемы при $T_d > 260^\circ \text{C}$ существенно меняется. Средний размер кластеров, определенный из данных рентгеноструктурного анализа, составляет около 30 нм и происходит образование наноструктуры из спекающихся кластеров таких размеров. На рис. 13.5 *a, б* приведены изображения наноструктуры, полученной для подобных спекающихся кластеров при $T_d = 265^\circ \text{C}$ с помощью атомно-силовой микроскопии.

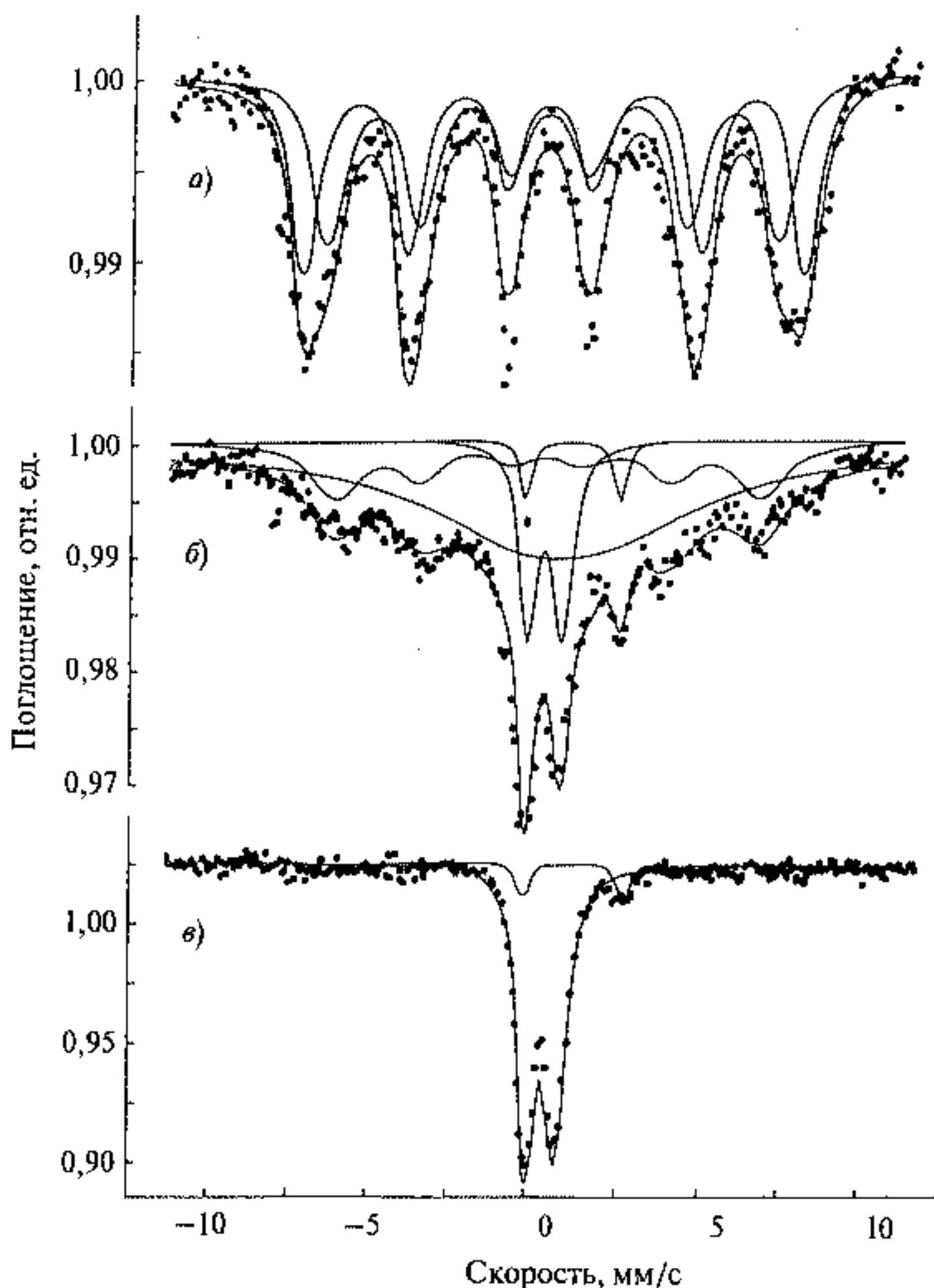


Рис. 13.4. Мессбауэровские спектры нанокластеров гамма-оксида железа, синтезированных при $T_d = 215^\circ \text{C}$ при разных температурах измерения: а) 4,2 К; б) 25 К; в) 78 К

На снимке отчетливо видны взаимодействующие, спекающиеся кластеры, размер которых изменяется от 20 до 50 нм.

Характер мессбауэровских спектров также кардинально меняется (рис. 13.6).

Для таких крупных кластеров суперпарамагнетизм должен отсутствовать уже при комнатной температуре. Действительно, спектры включают две системы магнитной СТС с относительно узкими линиями, соответствующими атомам на поверхности и внутри кластера, которые

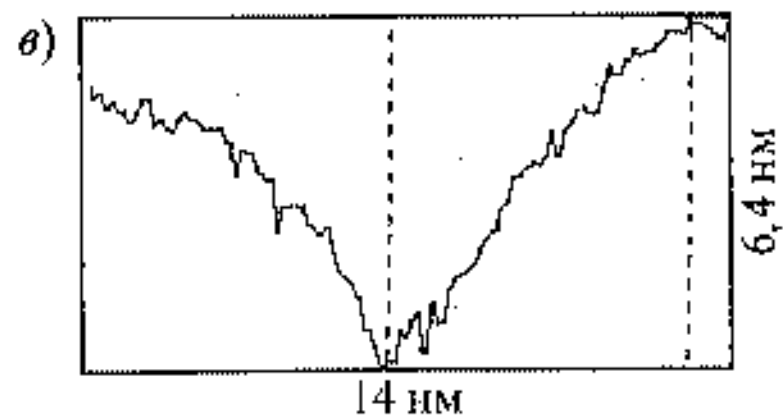
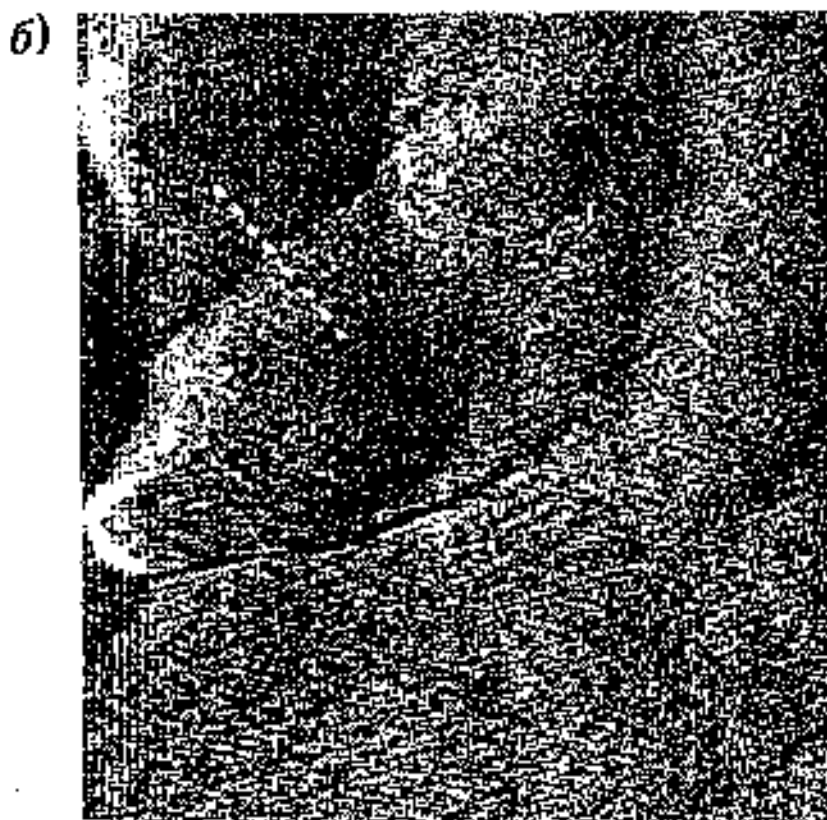
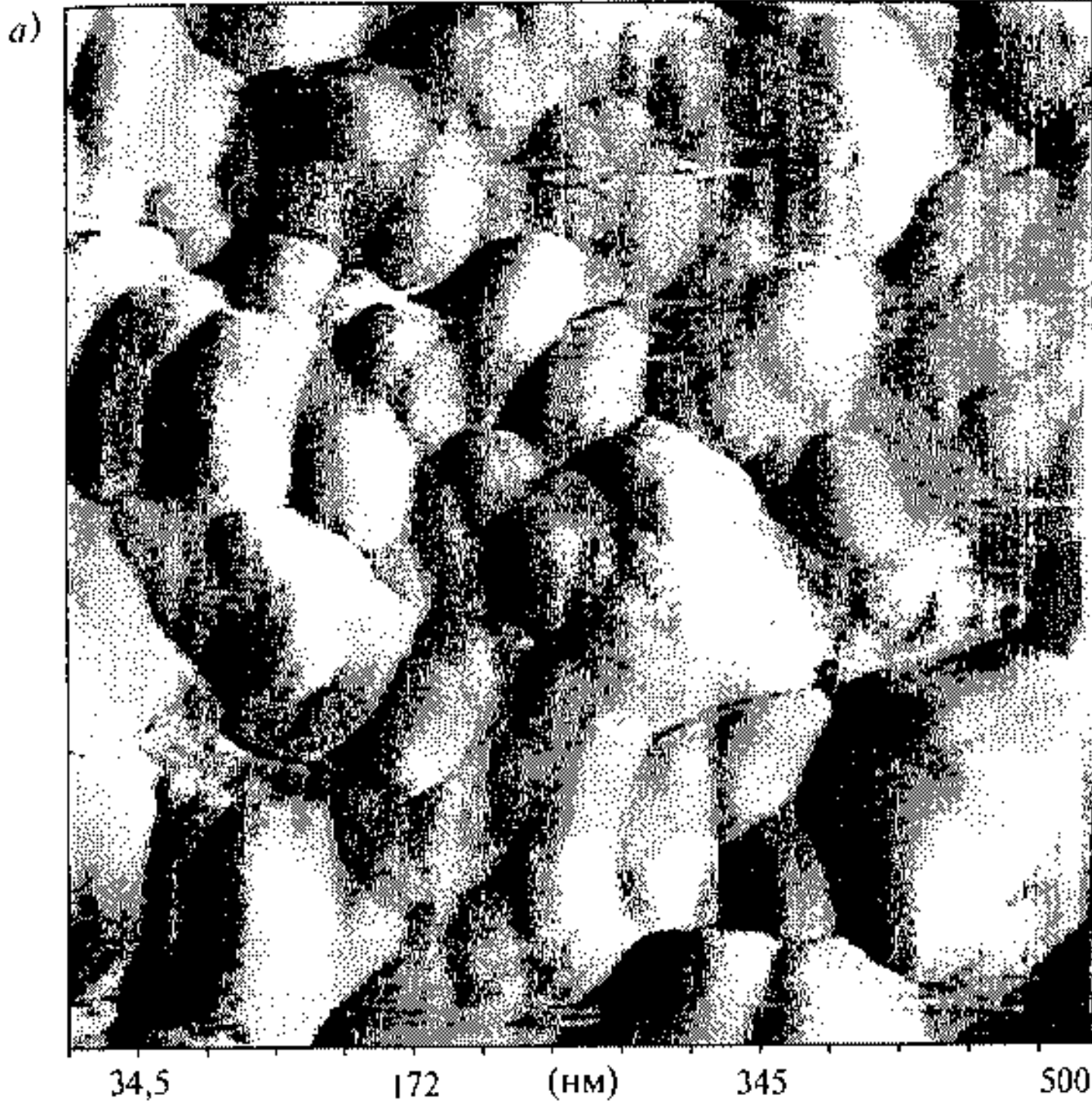


Рис. 13.5. АСМ изображения нанокластерной системы, образованной из сильно взаимодействующих кластеров с разрешением 500 (а) и 150 нм (б) и рельеф поверхности (в) вдоль штриховой линии, изображенной в левой части рис. 13.5 (б). Длина линии — 14 нм, максимальная глубина рельефа — 6,4 нм

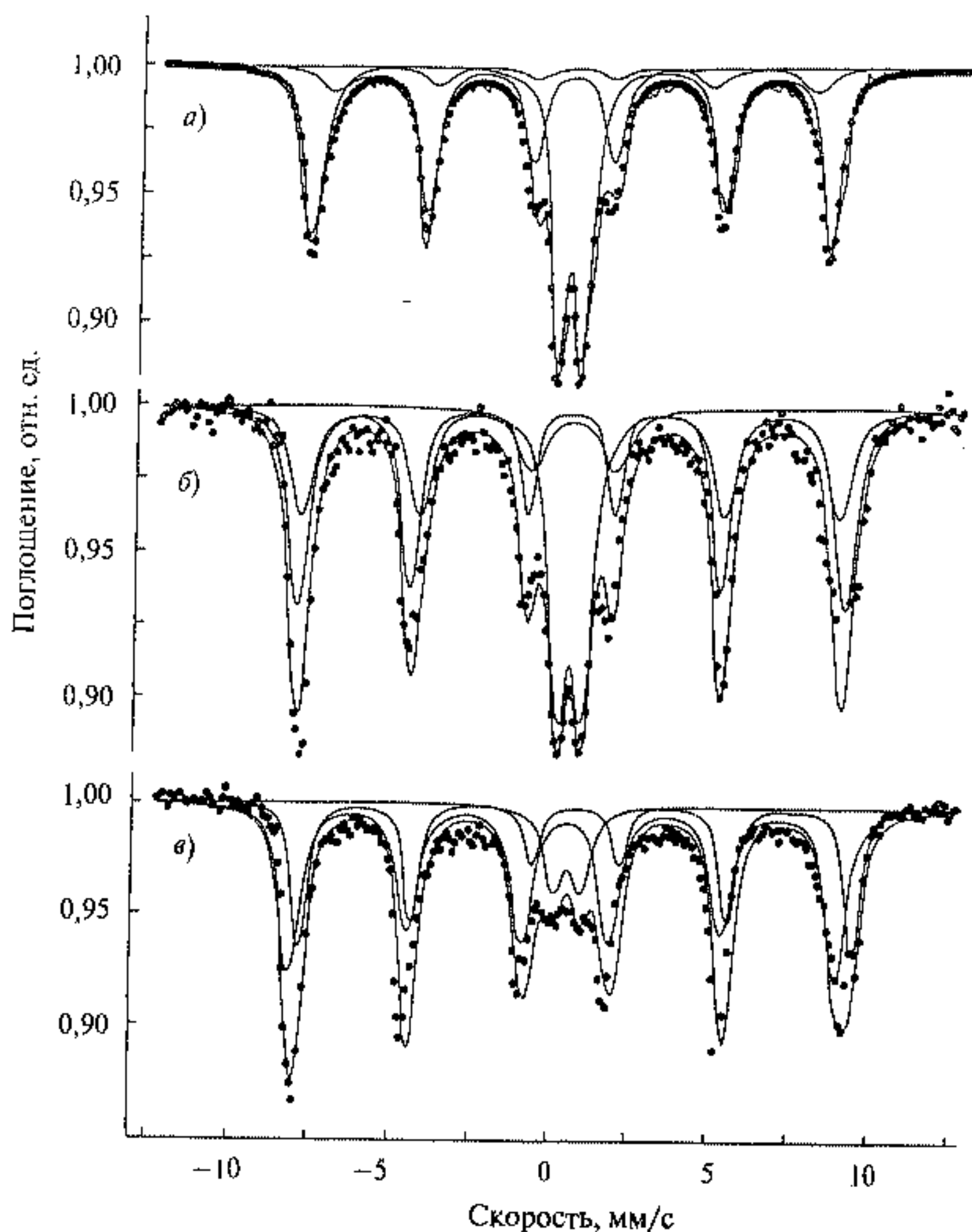


Рис. 13.6. Мессбауэровские спектры наносистемы кластеров гамма-оксида железа полученных при $T_d = 300^\circ \text{C}$ для различных температур измерения: а) 300 К; б) 200 К; в) 90 К

не уширяются и практически не сдвигаются при увеличении температуры измерения от 90 до 300 К, что тем самым подтверждает отсутствие суперпарамагнетизма. Изменение спектров состоит в основном в перераспределении спектральной площади магнитной СТС и центрального парамагнитного дублета. Такой характер спектров соответствует магнитному фазовому переходу, природа которого и соответствующие модели будут рассмотрены в заключительной главе этой книги, посвященной магнитным свойствам наноструктур.

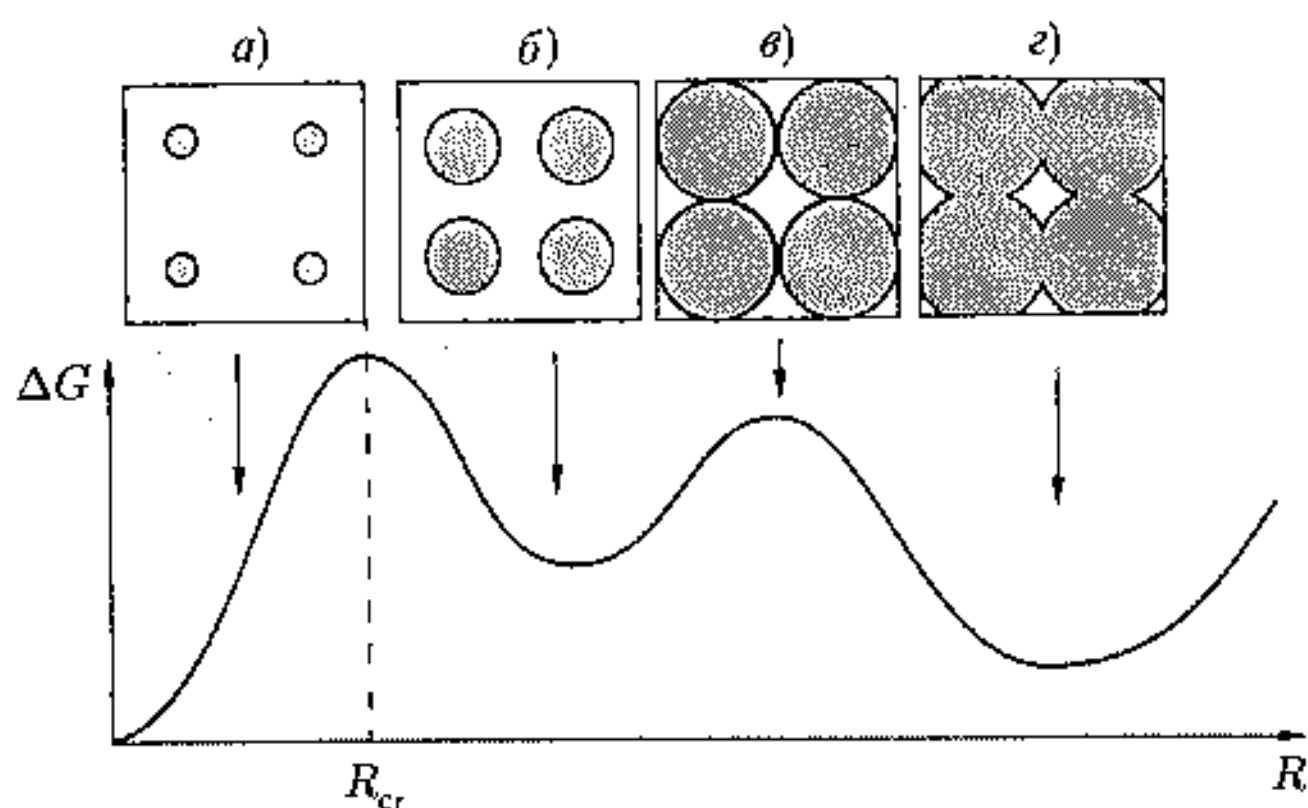


Рис. 13.7. Схема образования, роста и спекания кластеров для термического разложения оксалата железа: *a)* образование зародышей; *б)* максимальный размер ($6 \div 7$ нм) устойчивого кластера в слабо взаимодействующей системе кластеров; *в)* начало спекания; *г)* образование системы сильно взаимодействующих кластеров. Стрелками показано соответствие стадий *a–г* кривой изменения свободной энергии Гиббса для нуклеации и спекания кластеров

Общий ход образования, роста и спекания кластеров в такой наносистеме и соответствие этой схемы изменению свободной энергии Гиббса представлены на рис. 13.7.

Докритическая область размеров кластера ($R < R_{cr}$) соответствует стадии флуктуационного зарождения кластеров, в этой области происходит рост $\Delta G(R)$ (рис. 13.7 *a*). В области $R > R_{cr}$ процесс укрупнения кластеров сопровождается уменьшением свободной энергии, идет спонтанно и заканчивается образованием устойчивых кластеров размерами R_{max} и наносистемы из слабо взаимодействующих кластеров (рис. 13.7 *б*). Когда расстояние между центрами соседних кластеров приближается к величине $2R$, начинается спекание (рис. 13.7 *в*). При этом в области $R_{max} < R < R_t$ функция $\Delta G(R)$ возрастает, образуя потенциальный барьер спекания в максимумом в точке $R = R_t$. При дальнейшем росте R ($R > R_t$) процесс спекания идет спонтанно и сопровождается уменьшением свободной энергии. Вторая потенциальная яма на кривой $\Delta G(R)$ отвечает уже системе из сильно взаимодействующих кластеров (рис. 13.7 *г*). При $R > (R_t)_{max}$ потенциальная яма исчезает и дальнейшее спекание при данных условиях невозможно, поскольку оно должно сопровождаться увеличением свободной энергии. Значения R_{max} и R_t определяются условиями реакции и зависят от температуры реактора, кинетики процесса и предыстории образца.

Таким образом, процесс образования наноструктуры проходит две основные стадии: сначала образуется наносистема из слабо взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается с зарождения кластеров и за-

канчивается началом их спекания), а затем наносистема из сильно взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается со спекания кластеров).

Возникновение сильных межкластерных взаимодействий сопровождается появлением значительных межфазных напряжений. Эти напряжения генерируются образовавшейся за счет поверхностного натяжения промежуточной шейкой (областью соприкосновения кластеров) [5] и могут создавать давления до $1 \div 10$ ГПа.

Избыточное давление развивается также за счет наличия дефектов и дислокаций на межфазных границах и для кластеров с размером 10 нм достигает величин ~ 1 ГПа. Напряжение и давление, развиваемое в системе сильно взаимодействующих нанокластеров, являются важными факторами, обуславливающими формирование наноструктуры и ее свойства.

Термическое разложение оксалатов, цитратов и формиатов железа, кобальта, никеля, меди при температуре $200 \div 260^\circ \text{C}$ в вакууме или инертной атмосфере приводит к получению кластеров металлов с размерами $100 \div 300$ нм.

Нанокластеры карбидов и нитридов кремния можно синтезировать с помощью высокотемпературного пиролиза при 1300°C полисилазанов, поликарбосиланов и поликарбосилаксанов [6].

Нанокластеры боридов переходных металлов получают пиролизом борогидридов при более низких температурах $300 \div 400^\circ \text{C}$, иногда с помощью лазерного воздействия на $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$.

Более сложные и менее предсказуемые, в смысле размеров образуемых кластеров, превращения происходят во время химических реакций с участием твердых и газовых компонентов. Так, нанокластеры нитрида алюминия с размером 8 нм получают при пиролизе полиамидимида алюминия с участием аммиака при 600°C [7].

13.1.2. Механохимические превращения

Механохимия очень эффективный способ получения и формирования нанокластеров и наносистем, осуществляемый обычно с помощью шаровых или планетарных мельниц. Наблюдаемые механохимические реакции приводят к возникновению новых соединений, появление которых совершенно невозможно в реакциях, стимулированных, например, температурным фактором. Механическое воздействие в области контактов вещества с инициаторами, например металлическими шарами, приводит к возникновению напряжений на поверхности контактов. Последующая релаксация, которая ведет к снятию этих напряжений и уменьшению свободной энергии, может сопровождаться выделением тепла, образованием новой поверхности, зарождением дефектов и, наконец, прохождением химических реакций. Направление релаксации энергии зависит от структуры исходного вещества, условий механохимической обработки (мощности установки, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы кластера. Увеличение мощности обработки и времени воздействия приводит к переходу от пути релаксации в виде теплового канала к пластической деформации, а затем к химической реакции.

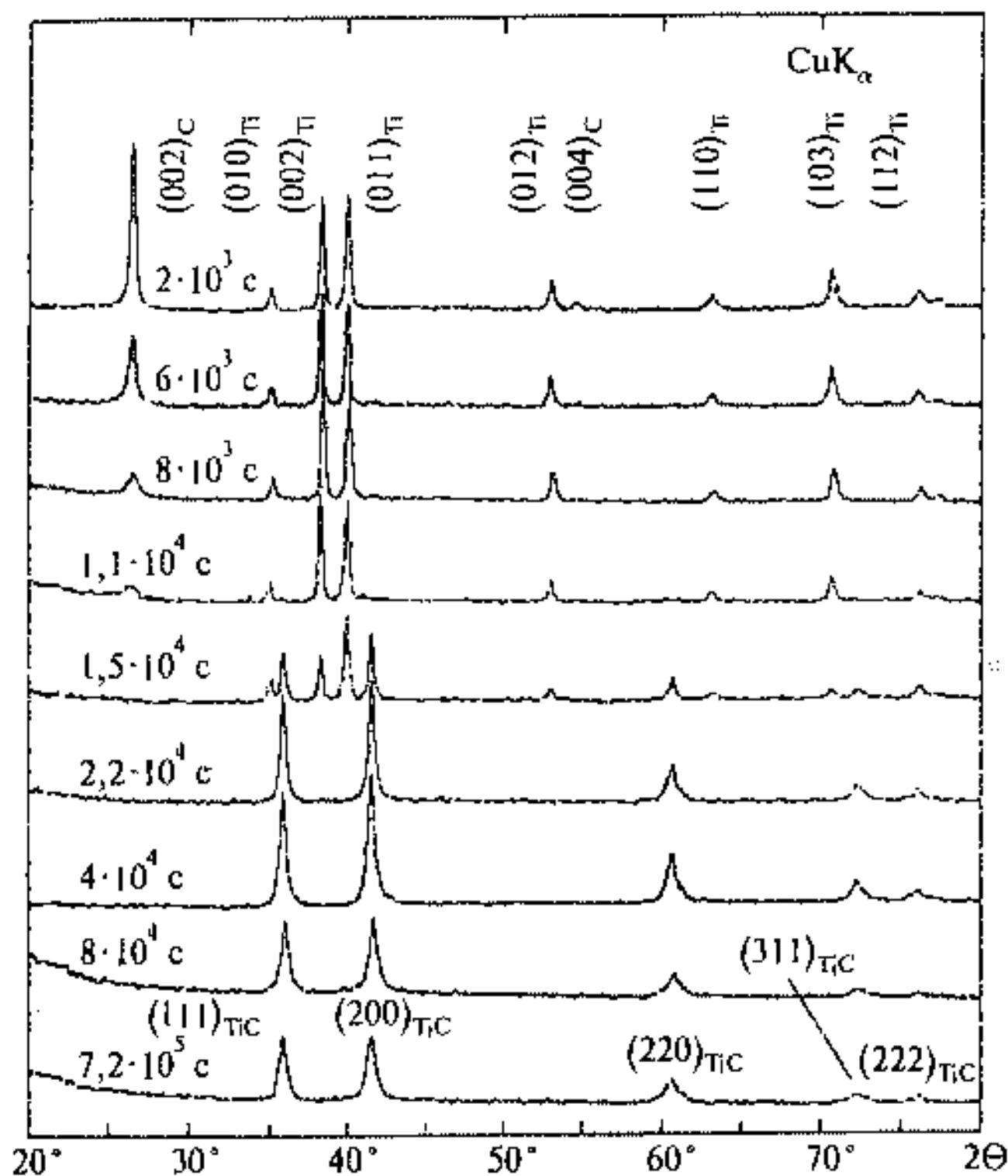


Рис. 13.8. Рентгенограммы превращений наносистемы $Ti_{44}C_{36}$ [8], полученные за разные времена синтеза

Механическое воздействие при механохимической обработке является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его релаксация происходят не в течение всего времени пребывания кластеров в реакторе, а только в момент соударения и в короткое время после, что вызывает необходимость исследования кинетики процессов.

Однако механическое воздействие является не только импульсным, но еще и локальным, поскольку не происходит равномерно по объему вещества, а только в области генерации и релаксации поля напряжений.

Как и образование кластеров в реакциях температурного разложения соединений, механохимические превращения включают несколько стадий. Это, прежде всего, истирание и сдвиги атомов на поверхности, которые приводят к активации поверхности, затем дробление вещества до нанодиапазона и проведение механохимических реакций, далее возможное дальнейшее измельчение нанокластеров и, наконец, возможное дальнейшее укрупнение нанокластеров за счет спекания.

С помощью механохимического синтеза получены многие системы тугоплавких соединений, боридов металлов, карбидов металлов, TiC , ZrC , VC , NbC с размерами около 7 нм, многие сплавы металлов, например $FeNi$, $FeAl$ с размерами $5 \div 15$ нм и т. д. [6].

Поучительно рассмотреть механохимические превращения на примере образования нанокластеров карбида титана [8].

Компоненты механохимического синтеза Ti и C образуют в результате помола в шаровой мельнице кластеры состава $Ti_{44}C_{56}$ [8]. На рис. 13.8 приведены рентгенограммы наносистемы, полученные после различных времен механосинтеза.

После времени обработки $2 \cdot 10^3$ с наблюдаются только широкие рефлексы, соответствующие начальным фракциям титана и углерода. После $11 \cdot 10^3$ с рефлексы графита исчезают, а после $15 \cdot 10^3$ с уже появляются рефлексы, соответствующие новой фазе с кубической структурой кристаллической решетки — карбиду титана с постоянной решетки 0,4326 нм. Дальнейшее увеличение времени помола до $4 \cdot 10^4$ с приводит к полному исчезновению рефлексов от металлического титана и увеличению рефлексов от карбида титана. Увеличение времени размолта до $8 \cdot 10^4$ с ведет к уменьшению размеров кластеров и накоплению их деформации, что сопровождается уширением линий рентгеновской дифракции. Помол системы в течение $7,2 \cdot 10^5$ с приводит к формированию нанокристаллов карбида титана. Увеличение времени воздействия до 10^6 с не привело к изменению нанокластеров карбида титана, например к спеканию.

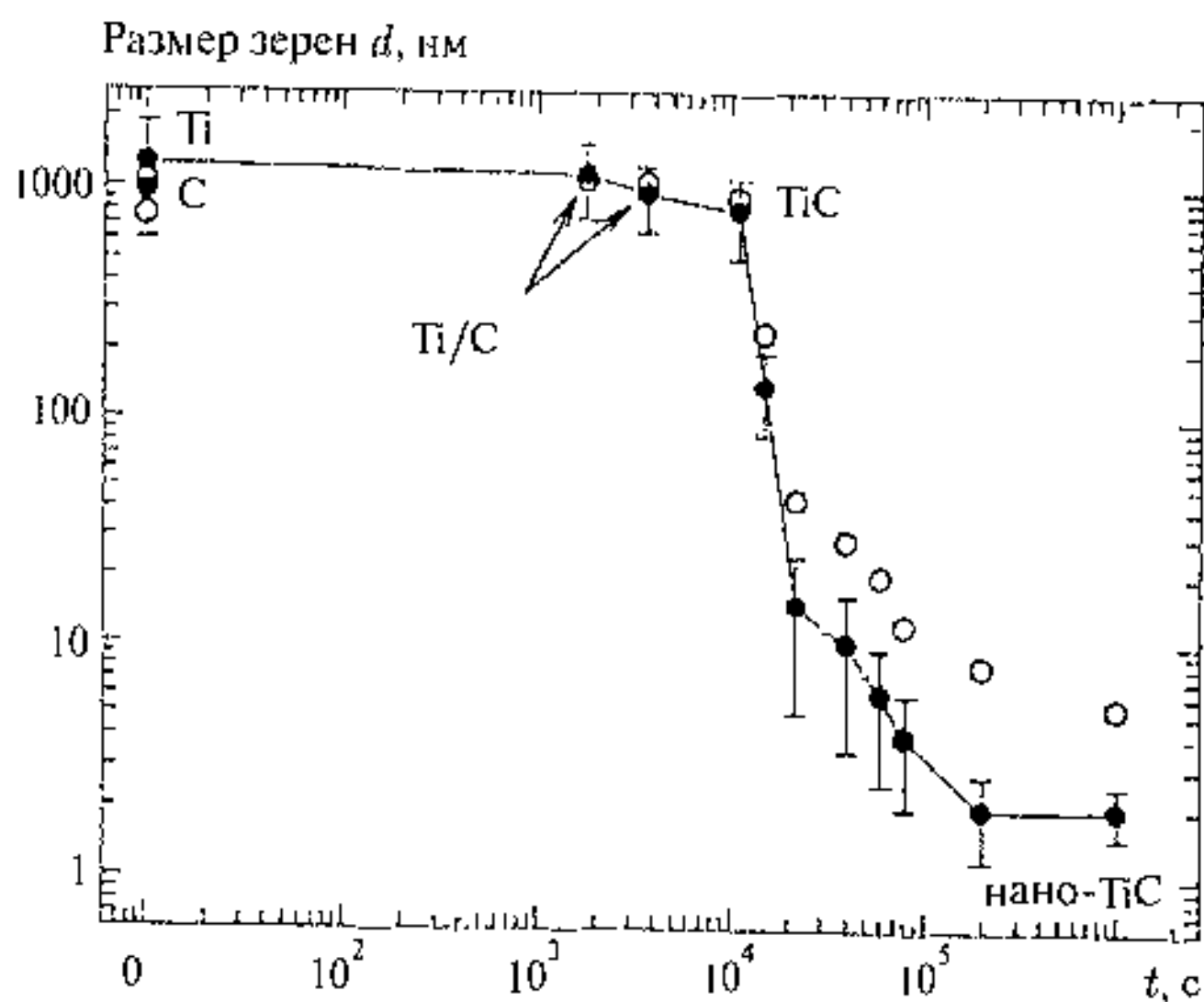


Рис. 13.9. Зависимость размера зерен от продолжительности помола $Ti_{44}C_{56}$ в процессе механосинтеза [8]. Темные точки — размеры зерен и нанокластеров по данным электронного микроскопа, светлые точки — данные рентгеновской дифракции

Результаты кинетических исследований механохимических воздействий на карбидно-титановую систему приведены на рис. 13.9.

Результаты этого рисунка позволяют выделить четыре стадии образования нанокластеров карбида титана. Для сравнения на рис. 13.10 приведены снимки сканирующей электронной микроскопии.

Исходная смесь (рис. 13.10) представляет собой набор зерен разного размера и формы. На первой стадии помола (до $1,1 \cdot 10^4$ с) (рис. 13.9) происходит образование композитных зерен Ti/C со средним размером 10^3 нм (рис. 13.10). Эти зерна включают слои титана и углерода. Вторая стадия (время помола $1,1 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^4$ с) представляет собой твердофазную механохимическую реакцию, во время которой идет реакция образования

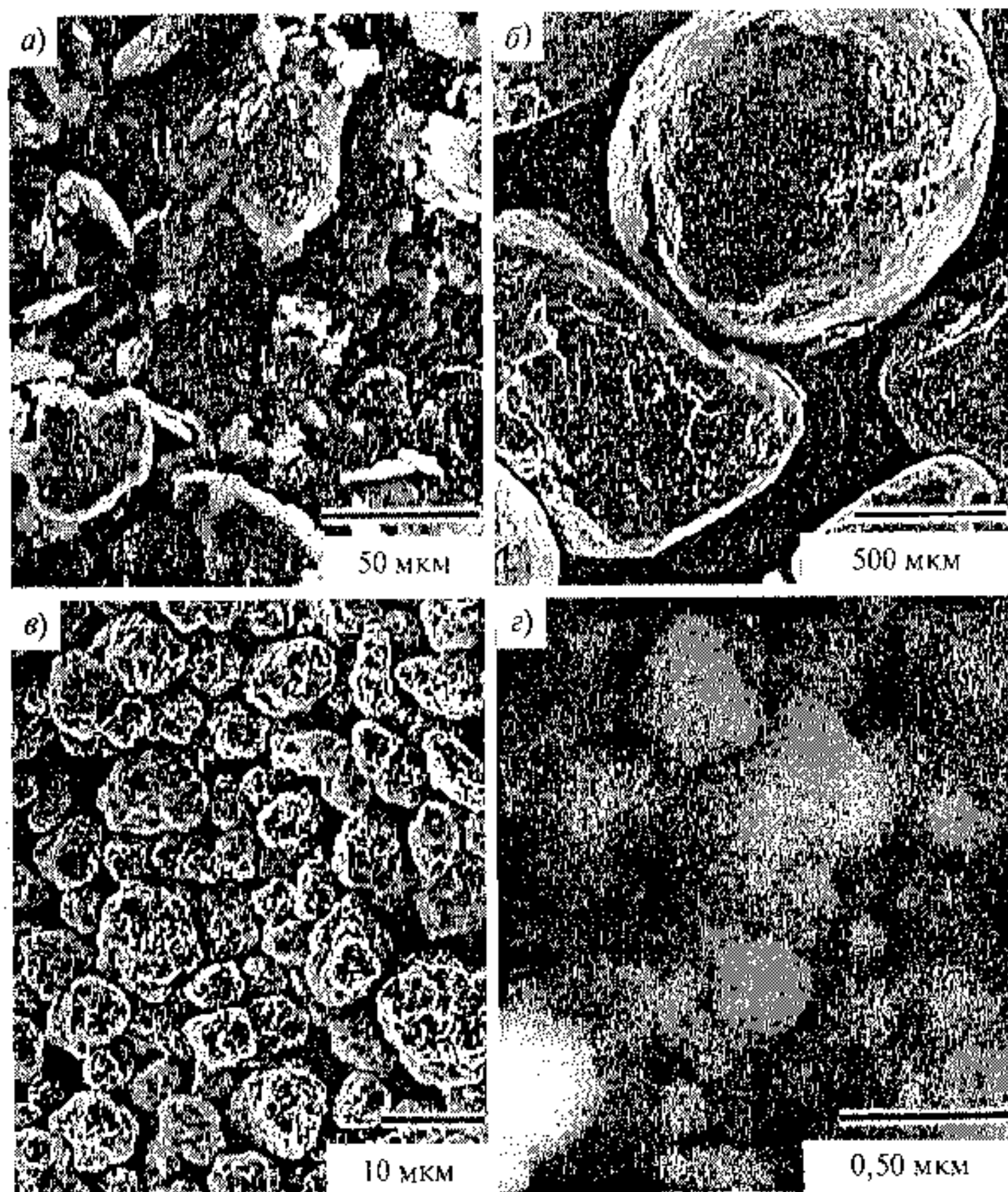


Рис. 13.10. Фотографии исходных зерен и образующихся кластеров для $Ti_{44}C_{56}$: а) исходная смесь; б) время помола $1,1 \cdot 10^4$; в) $4 \cdot 10^4$; г) $7,2 \cdot 10^5$ с [8]

карбида титана с возникновением крупных кластеров $800 \div 1000$ нм. Третья стадия за времена $2 \cdot 10^4 \div 8 \cdot 10^4$ с приводит к измельчению нанокластеров вплоть до 5 нм. Последняя стадия продолжительностью $8 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^6$ с представляет собой стадию гомогенизации нанокластеров по размерам со средним размером $2 \div 3$ нм. Нанокластеры объединены в частицы сферической формы размером 300 нм (рис. 13.10г).

13.1.3. Ударно-волновой синтез

Действие ударной волны создает условия для синтеза продуктов и для их диспергирования. Однако в отличие от медленного механохимического синтеза происходящие процессы очень быстры и могут рассматриваться в адиабатическом режиме, что приводит к эффективному использованию энергии. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении во взрыве до нескольких десятков ГПа получаются нанокластеры алмаза со средним размером 4 нм. Размер нанокристаллического алмаза зависит не только от давления, развиваемого в ударной волне, но и от времени прохождения ударной волны. Получаемые с помощью графито-металлической смеси нановлмазы могут образовывать микронные кристаллиты, содержащие более мелкие нанокластеры алмаза. Так, при длительности ударной волны $10 \div 20$ мкс и давлении $20 \div 40$ ГПа получались как одиночные алмазные нанокластеры 50 нм, так и агломераты размером 5 мкм и более, состоящие из алмазных кластеров $1 \div 4$ нм и $10 \div 60$ нм [9].

Другой метод получения нановлмазов с помощью взрыва состоит в применении детонации взрывчатых веществ с недостатком кислорода, который приводит к выделению свободного углерода, из которого образуется алмазная нанофаза.

Такой процесс реализуется с последующим расширением и охлаждением продукта в газовой фазе инертной атмосферы [10].

Этот процесс имеет уже промышленное значение для производства нановлмазов.

Для получения нановлмазов используются и более мощные взрывчатые вещества, например, смесь тринитротолуола и гексогена. Для этих смесей давление и температура в детонационной волне составляют 15 ГПа и $T \geq 3000$ К [10]. Выход алмазов составляет $8 \div 9$ % от исходной массы.

Характерной особенностью алмазных нанокластеров, получаемых с помощью детонационного синтеза, является их высокая монодисперсность размера вблизи $4 \div 5$ нм. Это связано с большей термодинамической стабильностью наноалмаза, по сравнению с графитом.

Еще один детонационный способ синтеза связан с образованием нанокластеров металлов, оксидов металла с помощью воздействия контактного заряда взрывчатого вещества [11].

В ударной волне происходит сжатие и прогрев металла (обычно пористого) или реакции разложения исходного соединения с образованием оксида металла. Для получения нанокластеров металла используется

активная кислородсодержащая среда, что приводит к горению металла с образованием нанокластеров оксида. Необходимо отметить, что при использовании углеродсодержащей атмосферы, например CO_2 , можно получить и углеродные нанотрубки или нитевидные кристаллиты, например MgO с диаметром около 60 нм.

При использовании солей или комплексов металлов для получения нанокластеров в нейтральной среде благодаря их быстрому охлаждению стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации, например кубическая модификация ZrO_2 .

Воздействие взрыва и ударной волны с целью получения нанокластеров инициируется также с помощью электрического взрыва проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью $10^{-5} \div 10^{-7}$ с и плотностью $10^4 \div 10^6$ А/мм² [12].

Обычно используются тонкие проволоки диаметром $0,1 \div 1,0$ мм. Электровзрыв проводника приводит к значительному выделению энергии и сопровождается генерацией ударной волны, что сопровождается быстрым нагревом металла со скоростью 10^7 К/с до температур более 10^4 К. Это приводит к взрывообразному расширению проводника со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с и перегретый металл диспергируется. В результате конденсации в таком быстро расширяющемся потоке образуются кластеры весьма малых размеров до 20 нм. Средний размер кластера убывает с увеличением плотности тока и уменьшением длительности импульса.

Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать кластеры металлов, сплавов, оксидов, нитридов, карбидов и т. д.

13.1.4. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом

Для достижения больших пластических деформаций используются обычно сдвиг (кручение) под действием гидростатического давления, равноканальное угловое прессование, прокатка и ковка материала. Подобные деформации ведут к наноструктурированию вещества. В отличие от ударного воздействия мельниц при механохимической обработке или взрывной волны здесь происходит сравнительно медленное накопление напряжений, вызывающих дробление вещества и генерацию большого количества дефектов (точечных дефектов, дислокаций и т. д.). Релаксация напряжений также происходит медленнее, кроме того, в этом методе применяются приемы для сохранения напряжений и дефектов с помощью введения различных композиционных добавок, которые или изначально обладали отличной твердостью или удельным объемом, или изменяют его под действием давления со сдвигом в результате, например, полимеризации.

Действие давления с многократным накаливанием сдвига приводит к формированию наноструктур с очень высокой плотностью дислокаций, которая составляет величину до $3 \cdot 10^{15}$ м⁻², однако равномерность распределения дефектов по объему материала не обеспечивается. Формирование однородной наноструктуры достигается при использовании двухканальной схемы, при которой деформируемый материал подается навстречу

друг другу под углом в 90° . Основной особенностью наноструктур, полученных под действием пластической деформации, является наличие неравновесных границ, которые служат источником больших упругих напряжений. Ширина границ может колебаться от 2 до 10 нм. Это приводит к возникновению большого количества дислокаций, которые, в основном, сосредоточены на поверхности нанокластеров, и сохранению избыточной энергии наноструктуры.

Температурный отжиг таких структур приводит сначала к релаксации напряжений и залечиванию дефектов, затем при повышении температуры происходит укрупнение кластеров за счет спекания.

Под действием пластической деформации исследовались металлы и оксиды металлов, магнитные свойства которых будут рассмотрены в заключительной главе. Здесь же стоит упомянуть влияние первоначальной структуры металла на конечный размер кластера при наноструктурировании. Так, действие одинаковой пластической деформации на Ni приводило к образованию кластеров около 100 нм, в то время как для Cu этот размер оставлял от 5 до 100 нм, при этом наноструктура меди содержала больше дефектов, чем никеля [8]. Этот результат показывает различие процессов релаксации напряжений и исчезновения дефектов для этих двух металлов и наводит на размышление о том, что, с одной стороны, на сложность процессов давления со сдвигом, с другой стороны, на широкие возможности применения этой методики для варьирования свойств материалов.

13.1.5. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур

Нанокластеры и нанокристаллическая структура могут быть получены путем кристаллизации аморфных сплавов или нестехиометрических метастабильных материалов с высоким содержанием дефектов. Здесь мы опять возвращаемся к проблеме образования нанокластеров либо путем флуктуационного зарождения зародышей нанокристаллов с последующим их ростом, либо к спинодальному распаду термодинамически нестабильной системы на кластеры фазы, позволяющей понизить свободную энергию. Если для образования нанокластеров с помощью реакции термического разложения соединений характерен, согласно эксперименту, первый путь, то для образования нанокристаллов из аморфного вещества, вероятно, реализуются оба пути. Для получения нанокристаллической структуры аморфные сплавы подвергаются температурному отжигу. Для создания нанокристаллической структуры по первому пути, согласно всем существующим теориям нуклеации, отжиг должен проходить так, чтобы возникло наибольшее число центров кристаллизации и скорость увеличения размеров нанокластеров должна быть низкой. Этого можно достичь предварительной прокаткой перед отжигом аморфного сплава Fe—Cu—Nb—Si—B, что позволяет получить размер кристаллитов до $4 \div 5$ нм [13]. Уменьшение размера нанокристаллитов вследствие предварительной деформационной обработки обусловлено образованием в аморфной матрице дополнительных центров кристаллизации.

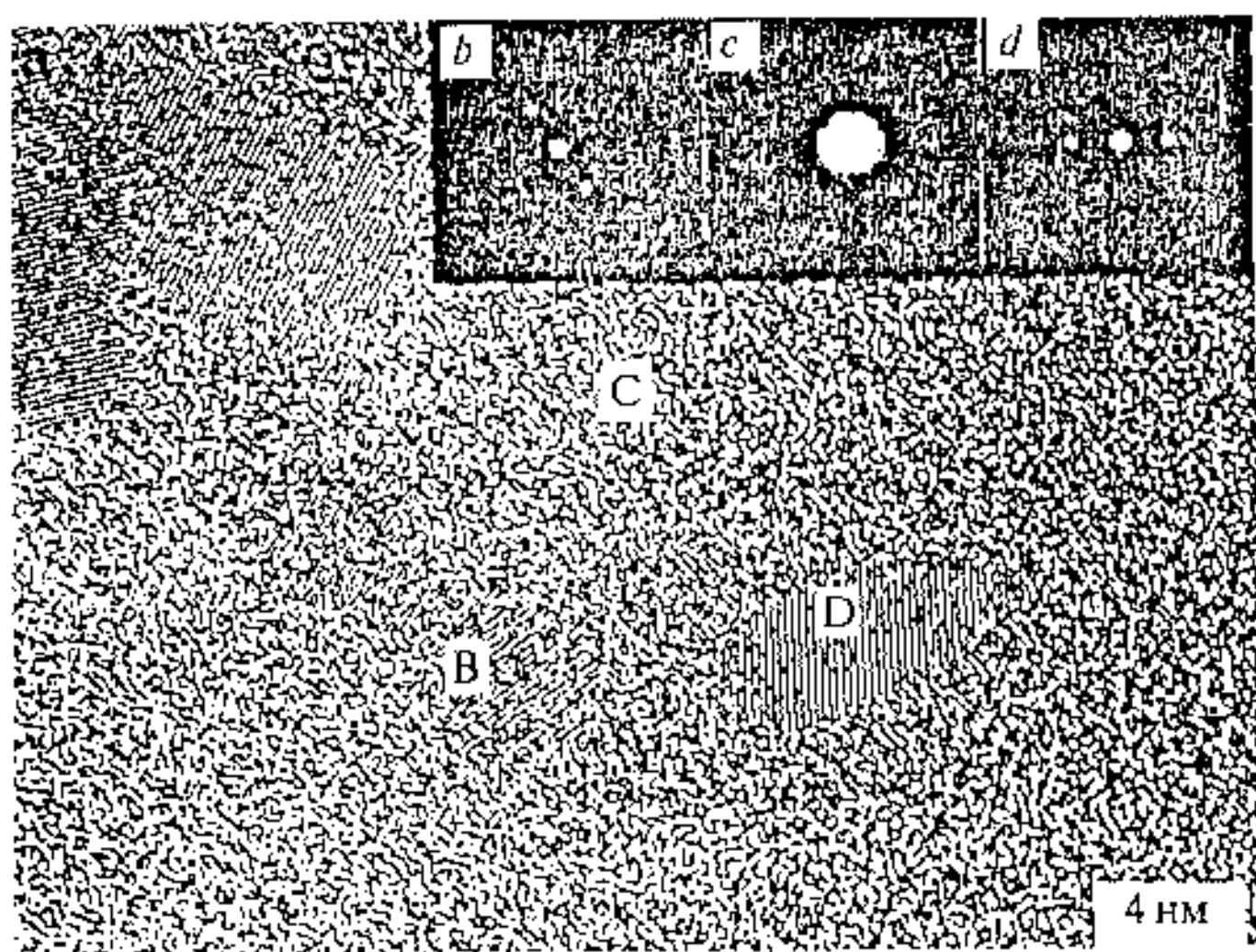


Рис. 13.11. Микрофотография сплава $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$ [14]. Аморфная матрица С включает кластеры В, D и т.д. со средним размером $5 \div 10$ нм; *b*, *c*, *d* — дифрактограммы с участков 1 нм, отмеченные окружностями в областях В, С, D соответственно

В то же время быстрая кристаллизация ведет к формированию крупных кристаллитов, например, на аморфной ленте $Ni_{65}Al_{35}$.

Представляет большой практический интерес кристаллизация аморфных сплавов $Al-Cr-Ce-M$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$), которая приводит к образованию нанокластеров икосаэдрической структуры с размерами $5 \div 12$ нм [14].

На рис. 13.11 показана структура быстро затвердевающего сплава $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$, включающая нанокристаллиты икосаэдрической структуры.

Необходимо отметить, что вид дифрактограммы нанокристаллитов зависит от размера участка дифракции. Так, электронограмма, полученная с участка 1 нм, принадлежащего участку В, дает ГЦК структуру (рис. 13.11 *b*), в то время как дифрактограммы с участка 3 нм дают дифрактограммы, соответствующие симметрии 5-го порядка. Это означает, что нанокластеры имеют кристаллическую структуру и дальний порядок на расстояниях 2 нм и более. Сплавы $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$ интересны тем, что обладают высокой плотностью на растяжение (до 1,34 ГПа), которая близка или даже превосходит прочность на растяжение специальных сталей. Эти свойства связываются с образованием нанокластеров с икосаэдрической симметрией сферической формы, имеющих между ними прослойки аморфного алюминия.

Другой процесс распада метастабильных карбидов металлов на нанокристаллические фазы может быть связан со спинодальным распадом

метастабильных состояний. В частности, процесс старения и превращения $VC_{0,875}$ [8] приводит к образованию агломератов с размерами от 5 до 50 мкм, состоящих из кристаллитов менее 1 мкм.

13.1.6. Компактирование (консолидация) нанокластеров

Компактирование (консолидация) газофазных, коллоидных, молекулярных и твердотельных кластеров с помощью прессования и последующего высокотемпературного спекания приводит к образованию наноструктур. Это открывает широкий выход для создания новых наноматериалов и нанотехнологий.

В этом пункте можно выделить такие направления: синтез нанофазных керамических и композиционных изделий с регулируемым размером нанокластеров и их характеристик, синтез наноструктурных твердых сплавов для создания высококачественных режущих инструментов, обладающих повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, синтез уникальных магнитомягких и магнитотвердых наноматериалов для запоминающих устройств, информационной техники и т. д., создание технологий крупнотоннажных коммерческих производств нанопорошков и наноструктурных компактных материалов [15].

Наиболее плотно организованные наноструктуры получают из наиболее малых и монодисперсных кластеров. Так, наноструктуру на основе нитрида титана получали прессованием нанокластеров $8\div 25$ нм с последующим спеканием. Для сохранения малого размера нанокристаллитов в наноструктурах необходимы низкие температуры спекания и легирующие добавки, препятствующие росту кристаллов. Примером служат нанокристаллические твердые сплавы $WC-Co$, которые включают нанокластеры карбида вольфрама (50 нм), растворенные в матрице кобальта [4].

Порошок из нанокластеров карбида вольфрама используется для изготовления высококачественных металлообрабатывающих инструментов, например сверл или микросверл для обработки печатных плат, где износ сверла представляет из себя проблему.

Для эффективной консолидации наноструктур применяется магнитно-импульсный метод. В этом случае прессование осуществляется под действием импульсных волн сжатия и сопровождается локальным разогревом за счет быстрого выделения энергии при трении нанокластеров в процессе упаковки. Магнитно-импульсное прессование позволяет генерировать импульсные волны сжатия с давлением до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности компактирования по сравнению с плотностью, достигаемой статическим прессованием. Причина этого, вероятно, в генерировании межкластерных давлений, способствующих усилению межкластерных взаимодействий.

Методы консолидирования нанокластеров активно применяются для изготовления изделий из нанокерамики [15]. Исследование механических свойств нанофазной керамики на основе консолидированных нанокластеров оксидов алюминия и титана показало ее значительную пластичность,

столь необходимую для ее практического использования. Такое поведение материала может быть объяснено на основе модели скольжения по границам зерен. Оно связано с тем, что кристаллические зерна, образуемые нанокластерами до процесса консолидации, при наложении нагрузки могут сдвигаться относительно друг друга без разрушения связей через межзеренные границы, поскольку диффузионный атомный перенос позволяет быстро восстанавливать возникающие на границе микроповреждения.

Такие процессы позволяют применять горячую ковку в штампах для изготовления нанофазных и композиционных материалов изделий готовой формы.

13.2. Структурные особенности твердых наноструктур

Образование твердых нанокластеров и наноструктур ведет к своеобразным структурным свойствам, определяемым, с одной стороны, наличием поверхности кластера, а с другой стороны, структурой самих нанокластеров, связанной с размерными эффектами, например с изменением постоянной решетки нанокластера по сравнению с массивным твердым телом. Эти два главных фактора рассматриваются в этом пункте с точки зрения генерации дефектов и возникновения напряжений и с точки зрения изменения области существования метастабильных фаз и фазовых переходов в нанокластерных структурах.

13.2.1. Дефекты и напряжения в наноструктурах

Наличие протяженных межфазных границ в наноструктурах приводит к возникновению многочисленных дислокаций, дефектов и связанных с ними межкластерных напряжений. Плотность межфазных границ и связанных с ними дислокаций может достигать значительной величины, например для нанокристаллита 7 нм эта плотность порядка 10^{19} см^{-3} . Простейшая двумерная модель наноструктуры с нанокристаллитами разного размера и ориентации представлена на рис. 13.12 [16].

Эта модель позволяет оценить толщину межфазных границ, которая включает несколько атомных слоев и, таким образом, составляет величину около 1 нм. Кроме того, атомная плотность

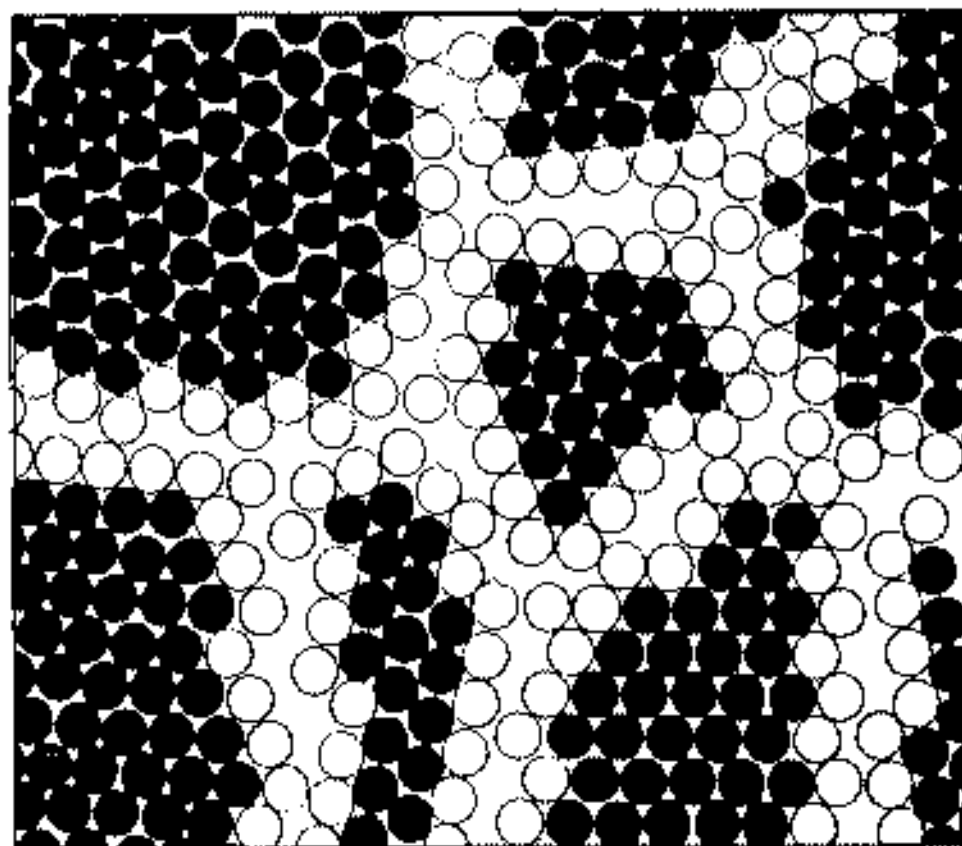


Рис. 13.12. Двумерная модель нанокристаллического материала [16]. Нанокристаллиты с разной ориентацией изображены в виде черных кружков, межфазные границы — в виде светлых кружков

межфазных границ на 20 ÷ 40 % меньше плотности нанокристаллитов. После образования наноструктуры атомная структура границ должна релаксировать согласно убыванию свободной энергии в потенциальном поле соседних нанокристаллов и поэтому должна определяться межкластерными взаимодействиями и структурой нанокластеров. Очевидная причина убывания атомной плотности на межфазной границе это несоответствие структур различных нанокристаллитов, развернутых хаотично друг относительно друга. Это несоответствие вызывает также большие поля напряжения, направленные от границы к нанокристаллитам, которые вызывают дополнительные смещения поверхностных атомов в кристаллитах. Смещения атомов и напряжения зависят естественно от характера межкластерных взаимодействий и вида межатомного потенциала. Эти атомные смещения на поверхности нанокристаллитов читатель также может отметить на рис. 13.12.

Межкластерные взаимодействия создают напряжения, избыточную энергию и избыточное давление на границе кластеров [4]. Избыточная энергия, приходящаяся на одну дислокацию, вычисляется по формуле

$$E_d = \left[\frac{Gb^2}{4\pi} (1 - \nu) \right] \cdot \ln \left(\frac{r}{r_0} \right). \quad (13.9)$$

где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, характеризующий смещение атомов краевых дислокаций, $b = a_0/\sqrt{2}$ (a_0 — постоянная решетки), ν — коэффициент Пуассона (обычно 0,3), r — максимальное расстояние, на котором еще сохраняется влияние дислокаций, r_0 — минимальный размер дислокации. Если считать, что концентрация дислокаций в кластере определяется отношением площади поверхности кластера к его объему, то плотность избыточной энергии кластера ϵ_d равна

$$\epsilon_d = \left[\frac{Gb^2}{4\pi} (1 - \nu) \right] \cdot \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \cdot \frac{1}{R}. \quad (13.10)$$

Таким образом, плотность избыточной энергии убывает с увеличением размера кластера R и для массивного материала стремится к нулю. Следует отметить, что применимость данного подхода для нанокластеров мвлых размеров ограничивается толщиной поверхностного слоя кластера a , т. е. уравнение (13.10) может быть использовано только для расчета избыточной энергии кластеров с $R > a$.

Для рассмотрения влияния дефектов и дислокаций на свойства наноструктур представляет интерес связь размерного фактора наносистемы и плотности дефектов в наносистеме. То, что эти факторы взаимосвязаны, не вызывает никакого сомнения, однако микроскопические атомные модели требуют учета многих неизвестных факторов, микроскопического состояния поверхности и внутренних слоев кластера, типа межкластерных взаимодействий, формы частиц и т. д.

Как и для исследования других особенностей и свойств, в данном случае для нанокластеров и наноструктур эффективен термодинамический

подход, учитывающий химический потенциал и избыточную энергию поверхности кластера. Избыточная энергия приводит к возникновению избыточного давления, которое для кластера с размером 1 нм составляет 1 ГПа.

Нанокластер рассматривается в среде атомов основной атомной структуры и дефектов (атомов примеси, вакансий, дислокаций). Принимается, что основным источником дефектов является поверхность кластера и что дефекты могут перераспределяться между внутренними атомами и объемом кластера и межфазными границами и межкластерной средой. Для дефектов внутри кластера химический потенциал можно записать в виде

$$\mu_V = \mu_V^0(P) + kT \ln c_V, \quad (13.11)$$

где P и c_V — давление и концентрация дефектов внутри кластера, μ_V^0 — значение стандартного химического потенциала. Химический потенциал для межкластерной среды записывается как

$$\mu_S = \mu_S^0(P_0) + kT \ln c_S, \quad (13.12)$$

где P_0 , c_S — давление и концентрация дефектов в межкластерной среде, μ_S^0 — значение стандартного химического потенциала.

В равновесии

$$\mu_V = \mu_S. \quad (13.13)$$

Предполагается, что суммарное количество дефектов в наноструктуре c_0 постоянно. Поэтому концентрации c_S и c_V не независимы, а связаны друг с другом соотношением

$$c_S = c_0 - \left(\frac{1}{q}\right) c_V, \quad (13.14)$$

где $q(R) = (1 + r/R)^3 - 1$, где r — толщина слоя межкластерной среды.

Разность давлений внутри и вне кластера сдвигает равновесие в наносистеме на величину

$$\mu_V^0(\delta P) = \mu_V^0(0) + V \delta P, \quad (13.15)$$

где V — объем дефекта, $\delta P = P - P_0 = 2\alpha/R$, тогда

$$\frac{c_V}{c_0} = \left[\frac{1}{q(R)} + \frac{\exp\{(\Delta\mu^0(P_0) + 2\alpha V/R)\}}{kT} \right]^{-1}. \quad (13.16)$$

На рис. 13.13 показана зависимость c_V/c_0 для кластеров различного размера, рассчитанная в единицах R/a , где a — постоянная решетки [17].

В расчетах полагалось, что $a = 2 \cdot 10^{-10}$ м для металла и $5 \cdot 10^{-10}$ м для оксида, $\alpha = 1$ Н·м, объем дефекта $V \sim a^3$, $\Delta\mu^0 = 0$.

Максимальная концентрация дефектов относится к размерам кластеров 10 ÷ 50 нм, и, следовательно, такие кластеры обладают максимальной избыточной энергией. Рассмотренную модель легко объяснить следующим образом. Для кластеров с размерами около 100 нм концентрация дефектов

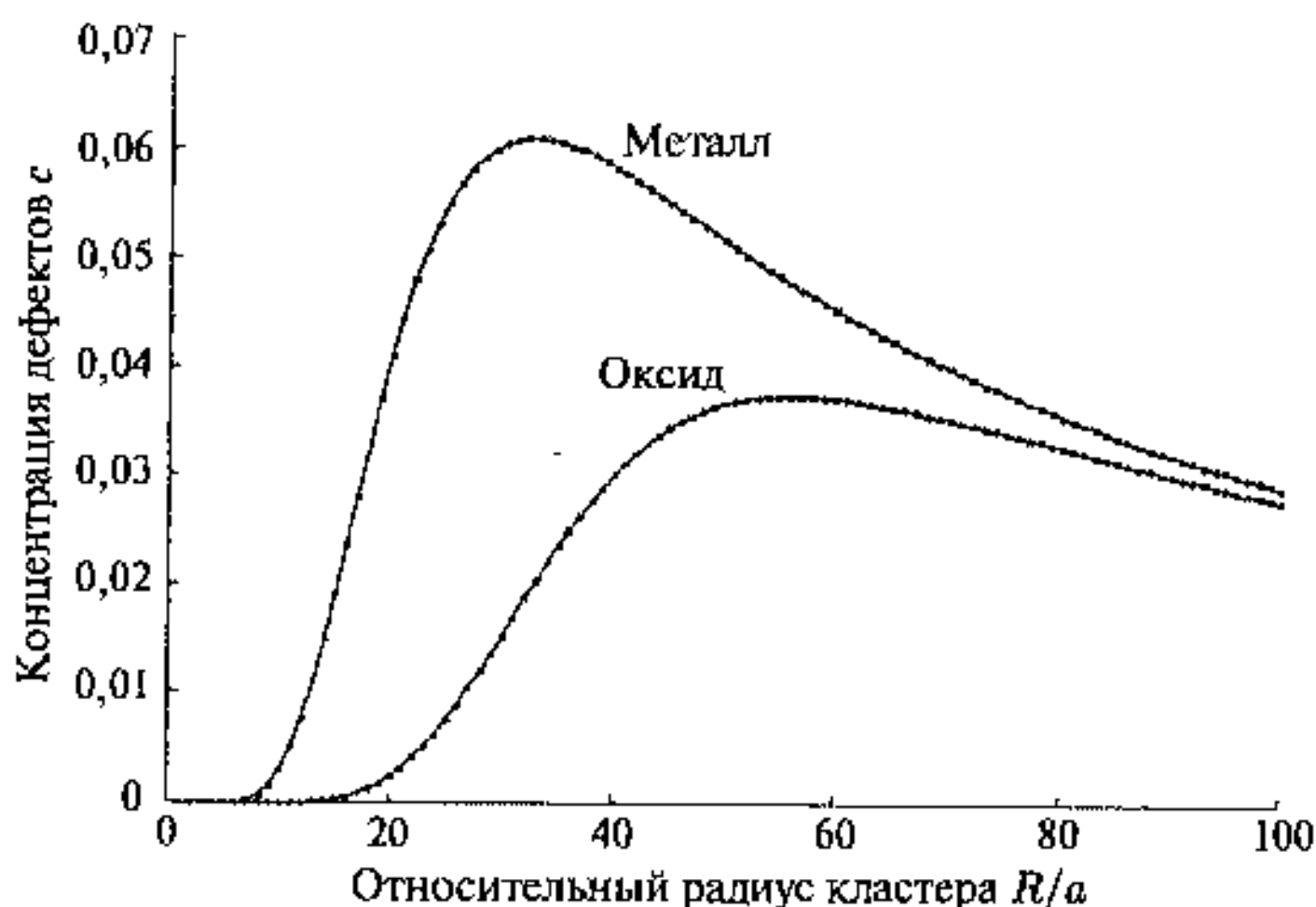


Рис. 13.13. Зависимости концентрации дефектов в кластере от относительного радиуса кластера для оксидов и металлов

мала из-за их мвлой удельной поверхности, для кластеров менее 10 нм удельная поверхность велика, однако поверхностное давление выжимает дефекты из объема кластера и мы приходим к известному экспериментальному факту, что малые кластеры представляют собой бездефектные объекты.

Нвличие дефектов в наноструктурах и их связь со структурными превращениями в наносистемах исследуется как макроскопическими характеристиками, например по скорости диффузии радиоактивной метки через макрослой вещества или по измерению суммарной магнитной восприимчивости наносистемы, так и микроскопическими методами, такими как аннигиляция позитронов или мессбауэровская спектроскопия.

В случае применения спектров аннигиляции позитронов для обнаружения и исследования дефектов следует иметь в виду, что время жизни позитрона зависит от свободного объема, куда попадает позитрон после облучения наносистемы позитронами. При увеличении свободного объема время жизни позитрона в наноструктуре должно возрастать. В этой связи весьма поучительно сравнить спектры аннигиляции позитронов для наносистем с различным состоянием дефектов структуры. На рис. 13.14 приведены для сравнения 4 спектра аннигиляции позитрона для некомпактированного высокодисперсного порошка металлического жвлеза, нанокристаллического жвлеза с размером нанокластеров 6 нм, аморфного сплава $Fe_{85,2}B_{14,8}$ и массивного металлического жвлеза [18].

Время жизни позитрония определяется по времени отсчета от начала аннигиляции позитрона в наносистеме и характеризуется интенсивностью, соответствующей периоду полураспада позитрония. Данные аннигиляции позитрона позволяют заключить, что наибольшим време-

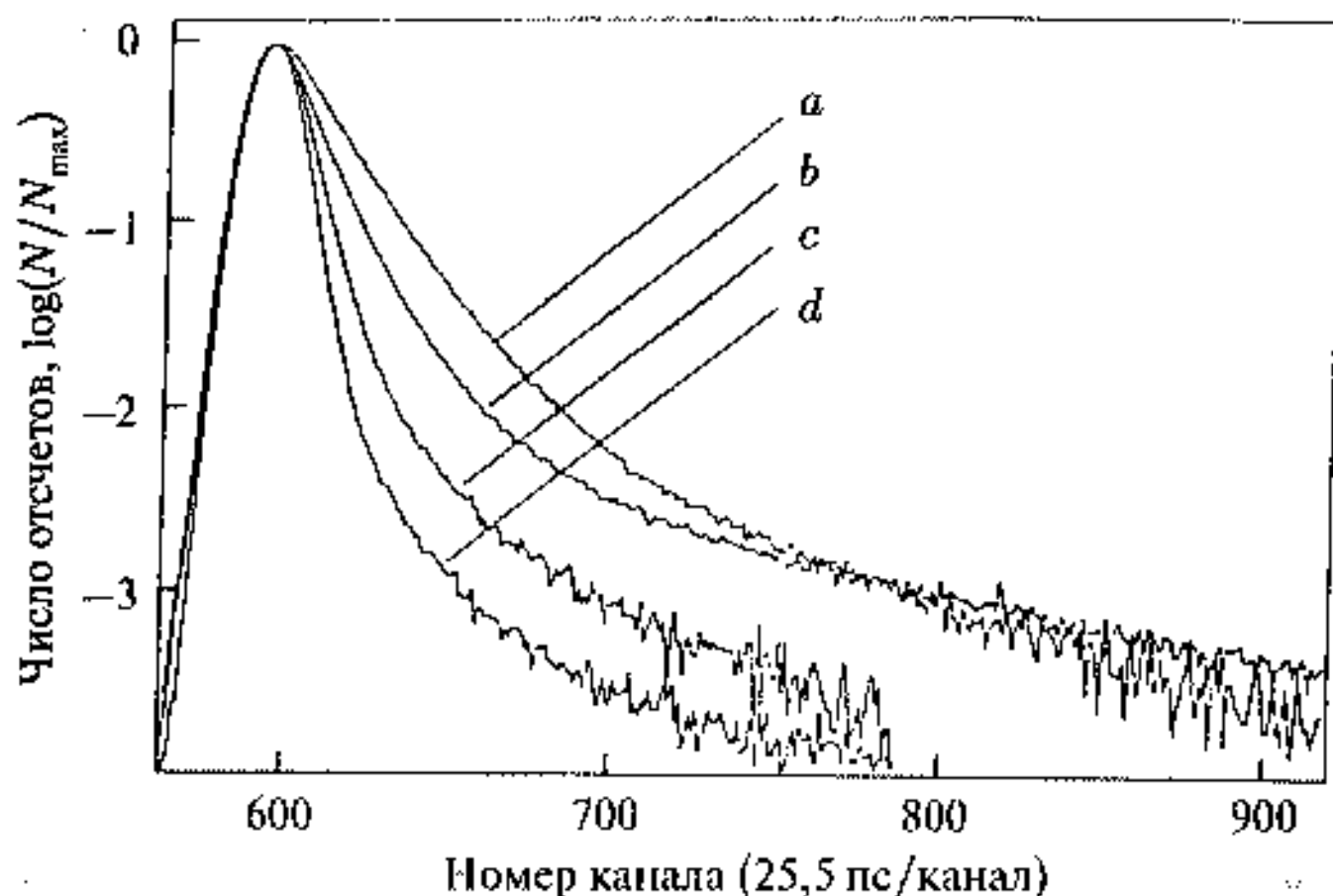


Рис. 13.14. Спектры аннигиляции позитрония: *a* — некомпактированный высокодисперсный порошок металлического железа; *b* — нанокристаллический образец металлического железа; *c* — аморфный сплав $\text{Fe}_{85,2}\text{V}_{14,8}$; *d* — массивный образец поликристаллического железа [18]

нем жизни обладает позитрон (или позитроний — водородоподобная пара из позитрона и электрона) в высокодисперсном некомпактированном порошке металлического железа, который, по определению должен иметь максимальное количество доли свободного объема — дефектов, пор, межчастичного пространства и т. д. Наименьшим количеством дефектов согласно этой логике обладает массивный поликристаллический материал железа. Что касается наноструктурного железа, то результаты аннигиляции позитрония показывают время аннигиляции несколько меньшее, чем для порошка железа, но большее, чем для аморфного сплава железа, что свидетельствует о большей плотности дефектов в наноструктуре с размером кластеров 6 нм по сравнению с аморфным веществом. Расчетные оценки дают для таких нанокластеров, исходя из доли межфазных границ, плотность дефектов на уровне 10^{19} см^{-3} .

Следующий пример обнаружения дефектов в наноструктуре относится к применению мессбауэровской спектроскопии при исследовании температурного отжига наноструктуры. Исследовался наноструктурированный кластерный катализатор синтеза аммиака, полученный азотированием при $200 \div 350^\circ \text{C}$. При концентрации азота в железе на уровне $1 \div 2\%$ вес. в нем образуются нанофазы γ - и ϵ -нитридов железа [19].

Низкотемпературный отжиг наноструктуры приводит к сегрегации атомов азота на межфазных границах, что приводит к снижению температуры Кюри T_C нитридной фазы и появлению немагнитной компоненты в спектре. Концентрация атомов азота осуществляется на дефектах. При повышении температуры отжига до 400°C происходит обычная градиентная концентрационная диффузия атомов азота по кластеру, приводящая

к равномерному распределению атомов азота по всему объему, что сопровождается повышением T_C (рис. 13.15 *a*). Равновесная сегрегация атомов азота вблизи границ раздела приводит к понижению магнитной устойчивости дефектных областей и служит своеобразным методом магнитного декорирования полей напряжений, вызываемых дефектами.

Подобный эффект образования и увеличения размеров кластера при отжиге за счет влияния межфазных границ и дефектов наблюдался с помощью измерения магнитной восприимчивости наноструктуры меди с примесью атомов железа [20].

В результате пластической деформации образцов меди с растворенным в них железом были получены кластеры меди с размером $130 \div 150$ нм и кластеры железа с размером около 3 нм. Температурный отжиг такой системы при температуре до 1 000 К приводил к диффузии атомов железа вдоль границ зерен и к укрупнению кластеров железа, что сопровождалось увеличением магнитной восприимчивости наноструктуры почти в два раза. Дальнейшее увеличение температуры отжига выше 1 000 К до 1 225 К приводит к увеличению растворимости атомов железа в меди и вызывает концентрационную диффузию атомов железа в меди. Этот процесс приводит к исчезновению кластеров железа, равномерному распределению атомов железа в меди и уменьшению значений магнитной восприимчивости наноструктуры до значений восприимчивости меди с растворенным в ней количеством примеси железа 0,01 %.

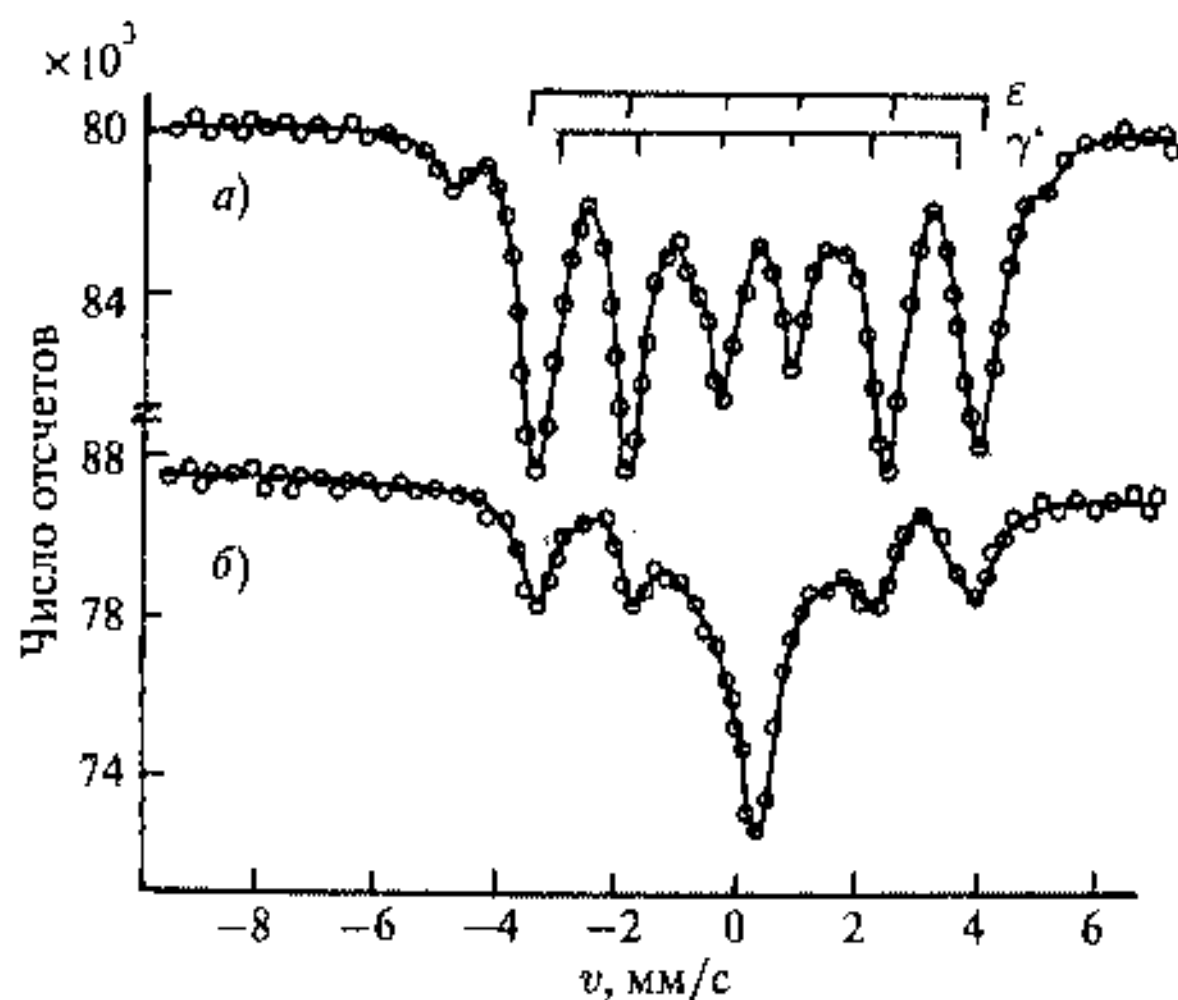


Рис. 13.15. Мессбауэровские спектры наноструктуры азотированного катализатора железа при разных температурах отжига: *a*) 400°C ; *b*) 200°C . Температура измерения 78 К. В верхней части рисунка показаны схематично две магнитных СТС для атомов железа в γ и ϵ -нитриде

13.2.2. Структурные фазовые переходы в наноструктурах

Нанометровые размеры кластеров в наносистемах приводят к стабилизации многих неравновесных структур, которые могут существовать только при повышенных температурах или давлениях. Такие эффекты являются следствием простых термодинамических соображений о минимуме свободной энергии для данного кластера, включающего поверхностный и объемный вклады. Поскольку для малых кластеров роль поверхности велика, то для уменьшения суммарной энергии кластера будет выгодна такая деформация его кристаллической решетки или изменение ее симметрии, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Поверхностная энергия минимальна для плотно упакованных структур, что позволяет предложить для нанокристаллических кластеров структуру гранецентрированную кристаллическую — ГЦК решетку — или гексагональную плотно упакованную — ГПУ решетку. Для самых малых кластеров, образующих молекулярные кристаллы, например молекулярных кластеров, наиболее устойчивой является структура икосаэдра.

Эти положения подтверждаются многочисленными примерами, к числу которых относятся нанокристаллы ниобия, тантала, молибдена, вольфрама с размерами $5 \div 10$ нм, которые имеют ГЦК или ГПУ структуры, в то время как массивные материалы имеют объемноцентрированную — ОЦК решетку. Для массивных металлов, например тербия, гольмия и гадолиния, с ГПУ решеткой характерен переход к ГЦК решетке при уменьшении размеров кластеров от 110 до 24 нм [6].

Уменьшение поверхностной энергии может вызывать не только изменение кристаллической решетки, но и ее деформацию, что может приводить к появлению двойниковой структуры.

Деформацией структуры нанокластеров можно объяснить существование при комнатной температуре нестабильных фаз Fe (C) (аустенита) и γ -Fe, тогда как для массивных тел они существуют выше 800 и $1\ 000^\circ\text{C}$ соответственно. Известны также стабильные кластеры CdS со структурой каменной соли, в то время как подобная структура для массивного материала стабилизируется лишь при высоком давлении. Роль высокого давления особенно ярко проявляется для формирования фуллеритов из фуллеренов, как это было рассмотрено в предыдущей главе, посвященной фуллеренам и фуллеритам. Таким образом, стабилизация неравновесных структур для кластеров с размерами менее 10 нм при низких температурах может объясняться проявлением избытка поверхностной энергии и поверхностного натяжения, которые создают давление до ~ 1 ГПа. Действием таких давлений можно объяснить и уменьшение постоянной решетки для нанокластеров с размерами менее нескольких десятков нм.

Рассмотрим более подробно фазовый структурный переход в нанокластерах на примере фазового перехода первого рода в сегнетоэлектриках BaTiO_3 и PbTiO_3 . Этот переход характеризуется критической температурой T_c (подобно точке Кюри для ферромагнетиков), выше которой вещество переходит в параэлектрическое состояние. Спонтанная поляризация в се-

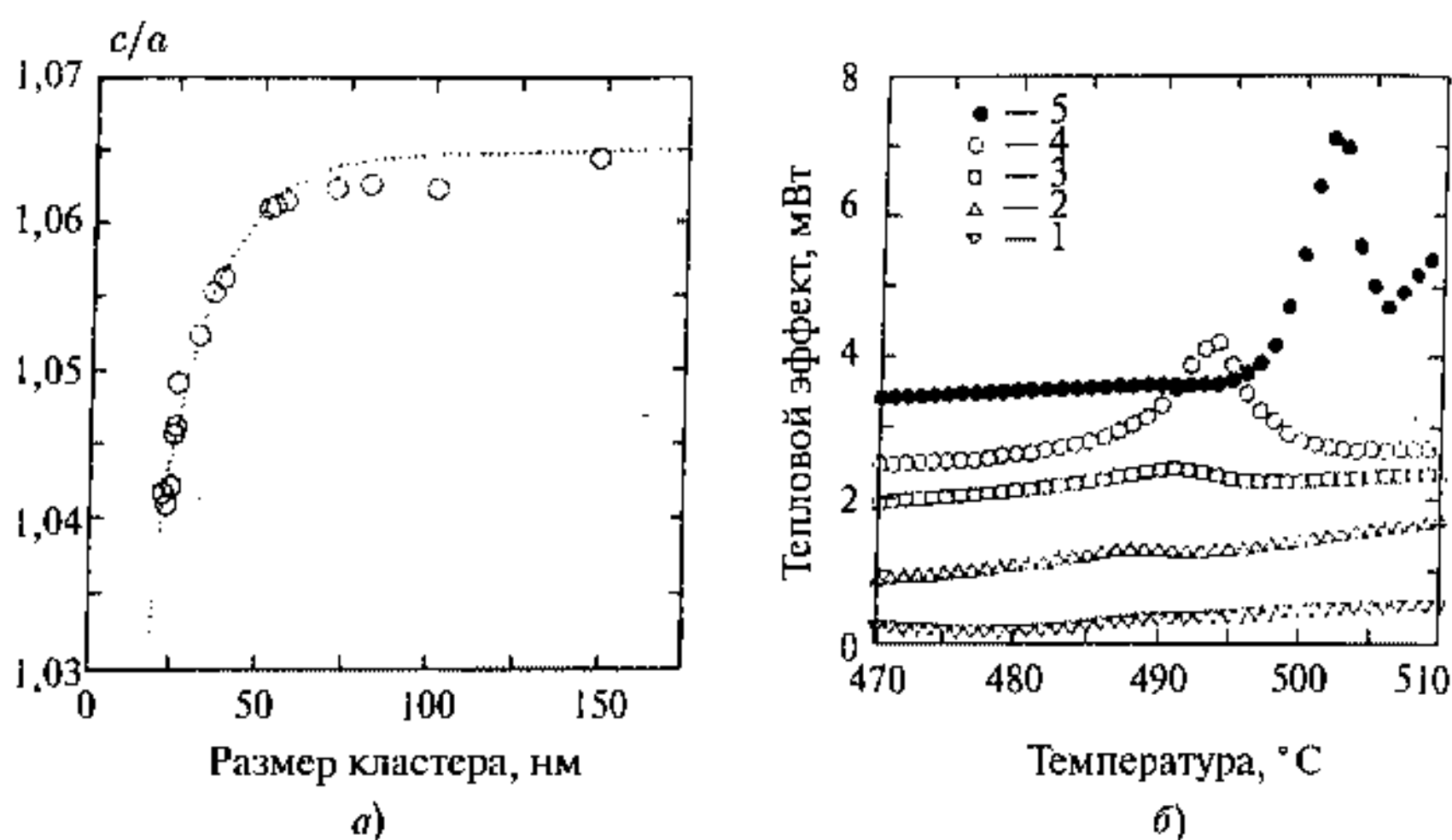


Рис. 13.16. Зависимость отношения c/a (тетрагонального искажения) (а) и температуры фазового перехода (б) в нанокристалле сегнетоэлектрика PbTiO_3 от размера нанокластера [21]: а) данные рентгеновской дифракции, б) данные дифференциальной сканирующей калориметрии (сканирование 5 град/мин), полученные для кластеров с $R = 26$ (1), 31 (2), 39 (3), 57 (4) и 81 нм (5)

гнетоэлектриках происходит в результате фазовых переходов первого рода за счет тетрагонального искажения кристаллической решетки (за счет изменения соотношения $c : a$). При температуре выше T_C тетрагональная решетка переходит в кубическую, при этом $c : a \rightarrow 1$.

Влияние размера кластера на сегнетоэлектрический переход исследовали на примере нанокристаллического PbTiO_3 [21].

Кластерная наноструктура была получена путем осаждения из раствора кластеров с размерами 20 ÷ 100 нм с последующей кристаллизацией. Для нанокристалла PbTiO_3 методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 13.16) изучено влияние размера кластера на температуру и характер фазового перехода.

С помощью рентгеновской дифракции (рис. 13.16 а) обнаружено изменение соотношения c/a при фазовом переходе. Установлено, что с уменьшением размера кластера отношение c/a уменьшается, однако даже для самых малых из исследованных кластеров ($d = 23$ нм) величина c/a не достигает единицы. Экстраполяция $c/a \rightarrow 1$ дает величину d_{ct} , т. е. размер кластера, при котором пропадает спонтанная поляризуемость и симметрия кристаллической решетки становится кубической, а наноструктура переходит в параэлектрическое состояние.

Данные ДСК свидетельствуют о том, что температура фазового перехода понижается по мере уменьшения размера кластеров в диапазоне от 80 до 30 нм (рис. 13.16 б), а сам переход постепенно размывается и для кластеров с $d = 26$ нм фазовый переход уже не наблюдается. Понижение

T_C составило 20° . Несмотря на отсутствие явных признаков перехода, для кристалла, построенного из кластеров с $d = 26$ нм, все же следует предположить присутствие остаточного размытого сегнетоэлектрического перехода, который не наблюдается, по-видимому, из-за разброса кластеров по размерам и диффузного характера самого перехода. Следует отметить, что на величину T_C влияют не только размеры кластеров, но и межкластерные взаимодействия в нанокристалле, которые влияют также на ее разброс.

13.3. Механические свойства нанокластеров и наноструктур

Среди механических свойств нанокластеров и наноструктур необходимо отметить высокую твердость и высокую пластичность. Твердость материала представляет собой характеристику сопротивления материала пластической деформации при вдавливании в него более прочного материала. Твердость по Виккерсу, которая используется далее для характеристики наноматериалов, измеряется по глубине отпечатка на поверхности после снятия напряжения и определяется, в основном, пределом текучести материала σ_y . Размер зерен материала в значительной степени определяет его микротвердость, которая определяется законом Холла—Петча [22, 23].

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (13.17)$$

где σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации в массивном материале, k_y — постоянная. Для температур значительно более низких, чем температура плавления вещества, его твердость по Виккерсу пропорциональна пределу текучести. Тогда

$$H_V \approx H_0 + kd^{-1/2}, \quad (13.18)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то при температурах значительно ниже температуры плавления скорость деформации $d\varepsilon/dt$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{b\sigma v\tau D}{k_B T d^3}, \quad (13.19)$$

где b — коэффициент пропорциональности, σ — приложенное напряжение, v — атомный объем, τ — толщина границы зерна, D — коэффициент диффузии по границам зерен [24].

Если распространить действие уравнений (13.17)–(13.19) на нанокластеры, выступающие в роли зерен, то можно полагать, что механические свойства наноструктур должны сильно отличаться от массивных материалов. Прежде всего, твердость наноструктуры должна возрастать с уменьшением размера кластера. С другой стороны, при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов и скорость деформации значительно возрастает. Таким образом, прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между

пределом текучести и скоростью деформации. Еще одним фактором увеличения скорости деформации следует считать возрастание коэффициента диффузии при уменьшении размера кластера.

До известного предела твердость наноструктуры может превышать твердость крупнозернистых материалов в несколько раз. Так, для нанокристаллических металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni наблюдалось увеличение твердости с уменьшением размера кластера до $4 \div 6$ нм, согласно закону Холла—Петча, для разных образцов одного и того же металла разного размера. Однако, если увеличивать размер нанокластеров на одном и том же образце путем отжига наноматериала, то закон Холла—Петча выполняется только для $d > 12 \div 20$ нм [25].

Такие результаты могут быть следствием зависимости твердости также и от структуры границ раздела.

Зависимости микротвердости от размеров изучались для нанокристаллических сплавов, причем размеры нанокластеров увеличивались путем отжига материала [26].

На рис. 13.17 приведены результаты изменения микротвердости по Виккерсу в зависимости от размера нанокластера в единицах $d^{-1/2}$ наноструктурированных сплавов:

$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$; $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{17}\text{B}_{12}$; $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$ [26].

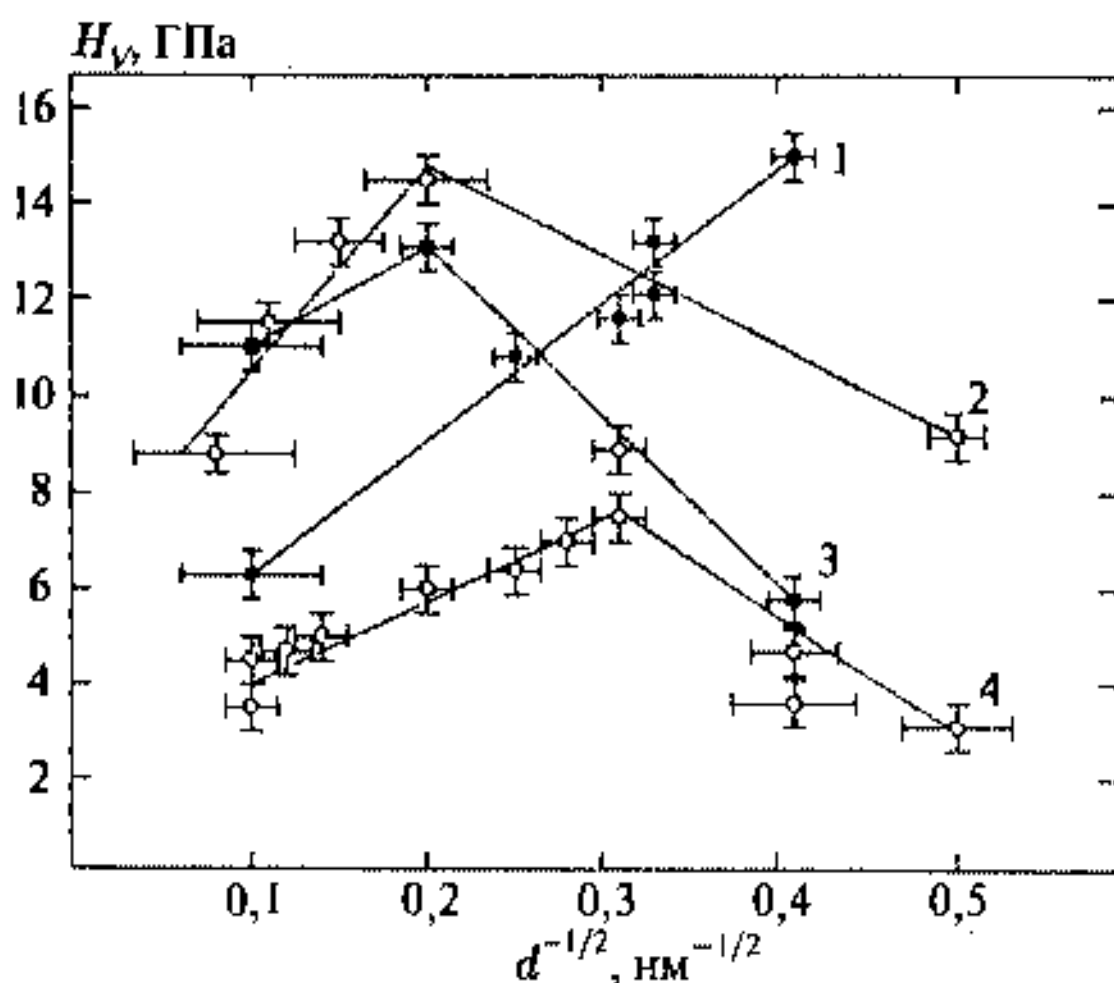


Рис. 13.17. Зависимости микротвердости H_V от размера нанокристаллических зерен после кристаллизации аморфных сплавов: 1 — $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$; 2 — $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{17}\text{B}_{12}$; 3 — $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 4 — $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$ [26]

Нанокластеры получались путем наноструктурирования аморфных сплавов, затем размер кластера возрастал после увеличения температуры отжига наноструктуры. Зависимость типа Холла—Петча выполняется

для всех перечисленных сплавов для диапазона размеров кластеров от 10 до 100 нм и более. Однако для $d < 10$ нм зависимость типа (13.18) выполняется только для сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{V}_9$. Для остальных сплавов уменьшение размеров кластеров от 10 до 4 нм сопровождается уменьшением твердости.

Другой важной характеристикой наноструктурированных материалов является прочность на растяжение σ_f . Ранее отмечались высокие данные прочности на растяжения для наноструктурированных сплавов Al—Cr—Ce—Co , полученных кристаллизацией из аморфных сплавов. Высокая величина σ_f была связана с выделением в аморфной фазе нанокластеров икосаэдрической структуры покрытых слоем алюминия. Еще большие значения $\sigma_f = 1350 \div 1400$ МПа и $H_V = 0,47 \div 0,48$ ГПа были получены для нанокристаллизованных аморфных сплавов $\text{Al}_{98-x}\text{V}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Al}_{96-x}\text{V}_4\text{Fe}_x$. Сопоставление структуры сплавов разного состава и их механических свойств позволяет сделать вывод о том, что переход должен соответствовать оптимуму соотношения икосаэдрической и аморфной фазы и переход от икосаэдрической к аморфной фазе увеличивает σ_f и H_V [27].

Здесь наблюдалась нанофаза, включающая также аморфные кластеры, причем уменьшение расстояния между ними ведет к упрочнению и увеличению σ_f . Кристаллизация аморфного сплава $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ выше температуры 580 К, который показал максимальные данные прочности на растяжение и микротвердости, приводит к переходу аморфная нанофаза — икосаэдрическая фаза.

Как уже отмечалось, твердость наноструктуры уменьшается с увеличением размера нанокластеров, которые ее образуют. Эффективным способом, который позволяет увеличивать размер кластера, является температурный отжиг наноматериала.

На рис. 13.18 представлены результаты измерения зависимости твердости от температуры отжига для наноструктурированной меди [28].

Исходная микротвердость практически не менялась при температурах отжига менее 400 К. Скачкообразное уменьшение микротвердости наблюдается при $T = 425 \div 450$ К и связано с ростом нанозерен меди, снятием внутренних напряжений и снижением плотности дислокаций и необратимым переходом из наноструктуры в крупнозернистое состояние.

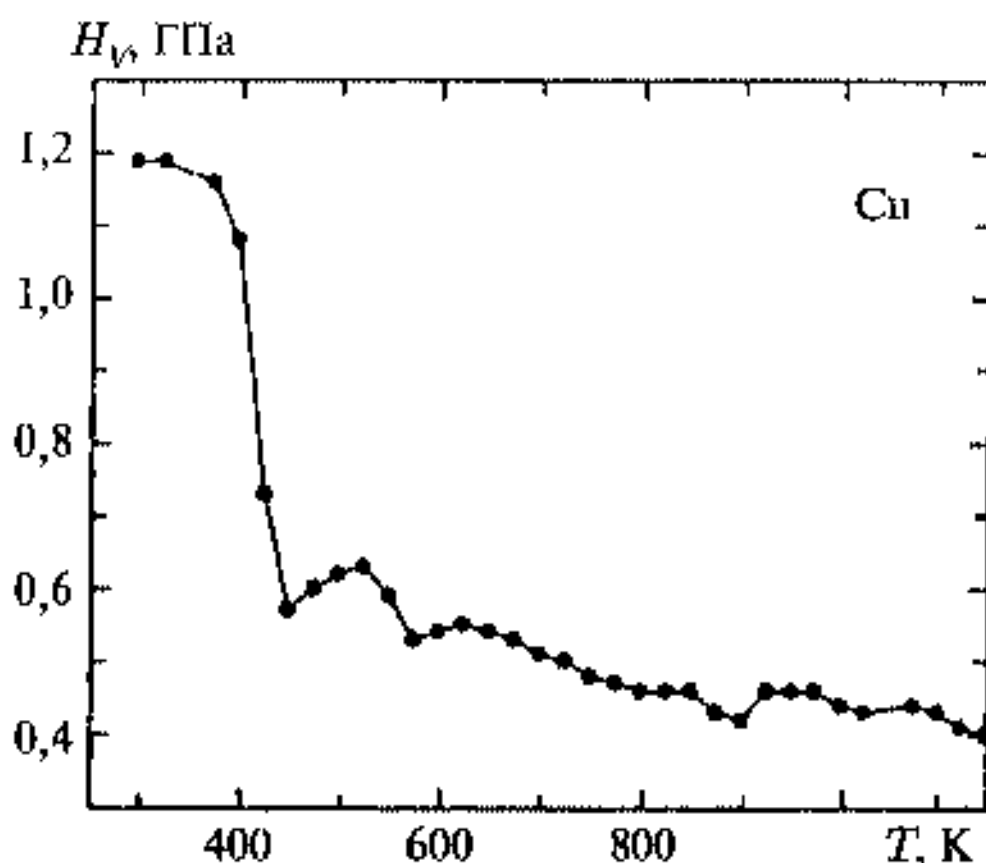


Рис. 13.18. Зависимость твердости наноструктурированной меди, измеренной при комнатной температуре, от температуры отжига [28]

Отжиг образцов нанокристаллического Ag ($d \approx 10$ нм), которые получались консолидацией нанокластеров, сопровождался постепенным снижением микротвердости (рис. 13.19), причем в отличие от предыдущего

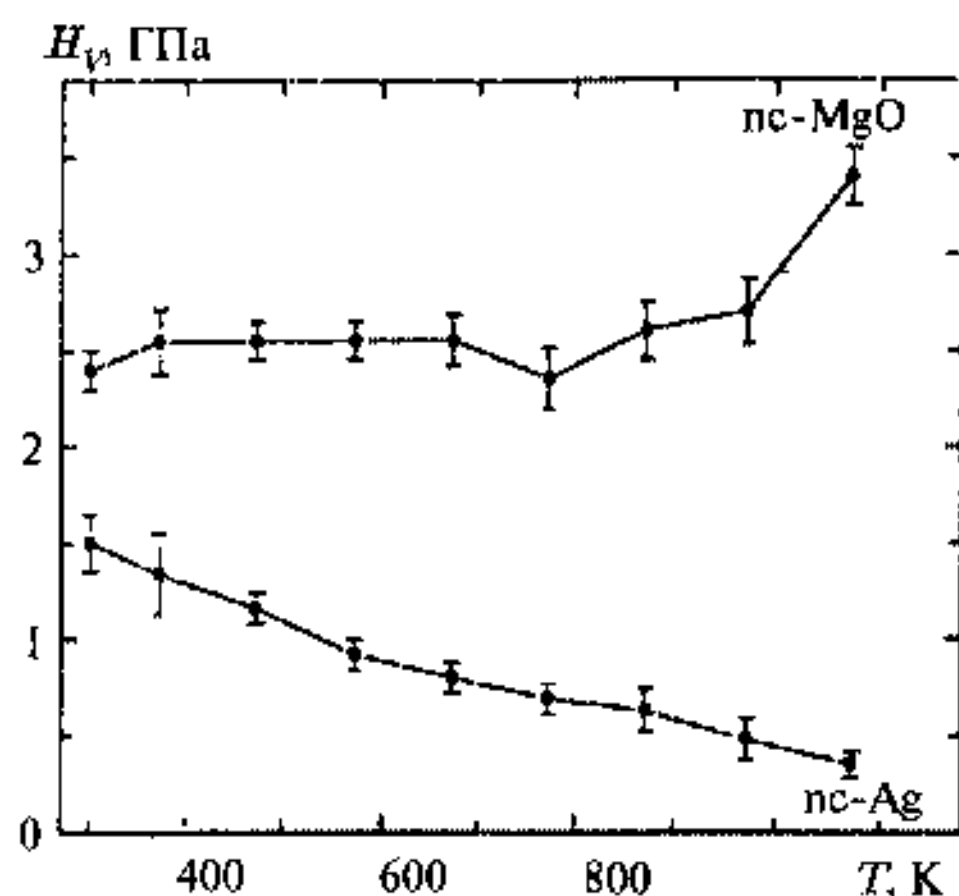


Рис. 13.19. Изменение твердости нанокристаллического серебра (nc-Ag) и оксида магния (nc-MgO) под действием отжига [29, 30]

случая скачкообразного уменьшения твердости от температуры отжига не наблюдается [29].

В отличие от нанокристаллического серебра отжиг образцов нанокристаллического оксида магния ($d \approx 10$ нм) вплоть до $T = 870$ К не приводил к изменению твердости [30].

Такой результат возникает из-за высокой температурной устойчивости таких оксидов и вообще керамики, в результате чего размеры нанокластеров не меняются вплоть до 800 К. Данные такого опыта позволяют сделать вывод о том, что размеры кластеров, приводящие к уменьшению де-

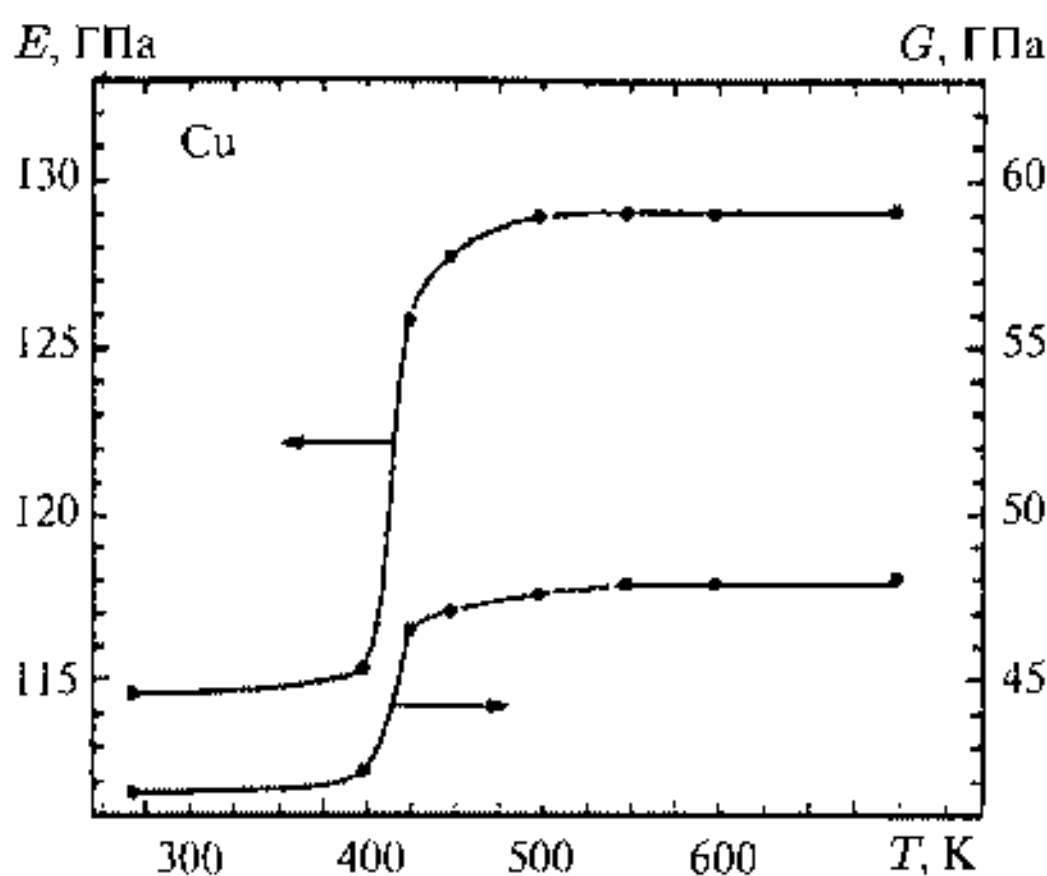
фектов и напряжений в наноструктурах, отличаются для оксидов и для металлов и позволяют предположить более крупные соответствующие размеры для оксидных кластеров.

Следующие важные характеристики наноматериалов это модуль упругости E и модуль сдвига G , которые определяются в виде коэффициентов в уравнениях $\sigma = E\varepsilon$, где σ — напряжение при растяжении образца, а ε — относительное удлинение образца при малых деформациях (выполнении закона Гука), и $\tau = G\gamma$, где τ — напряжение в поперечном сечении, γ — деформация сдвига. Модули упругости и сдвига определяют с помощью изменения скоростей продольных и поперечных ультразвуковых колебаний [31].

Для нанокристаллической меди величины E и G были определены при разных температурах отжига, и тем самым для наноматериала с различными размерами кристаллитов [31]. Исходные размеры нанокристаллитов были довольно крупные (200 ÷ 400 нм) и соответствовали значениям E и G на 10 ÷ 15 % меньше по сравнению с крупнозернистой медью. При температуре отжига 423 ÷ 456 К наблюдался резкий скачок в увеличении E и G (рис. 13.20).

Для крупных нанокристаллитов меди такое изменение модулей E и G связывается с изменением состояния границ нанокластеров. Отжиг приводит к релаксации напряжений на неравновесных межфазных границах. Такие переходы позволяют оценить эти модули для границ зерен, которые

Рис. 13.20. Влияние температуры отжига на модуль упругости E и модуль сдвига G для нанокристаллической меди, измеренные при комнатной температуре [31]



составляют около одной десятой величины для модулей наноматериала при толщине границы около нескольких нанометров.

Важной задачей, которая решается с помощью наноматериалов, является демпфирование колебаний. Улучшение демпфирующих свойств снижает многие вредные воздействия, например воздействие циклических нагрузок, уменьшает шумы, связанные с вибрацией механизмов, повышает точность измерений и т. д.

Уменьшение размеров нанокластеров, образующих наноструктуру, приводит к созданию большего числа и увеличению площади межфазных границ с избыточной энергией, которые демпфируют колебания и приводят к улучшенным антиколебательным свойствам.

Замечательное свойство наноструктур представляет их сверхпластичность. Длина образцов наноматериалов при растяжении может увеличиваться в десятки раз. Впервые это явление было обнаружено при растяжении сплава Sn—В [32], когда образец удлинялся более, чем в 20 раз.

Металлические наноструктуры и наноструктуры из сплавов металлов позволяют получать сверхпластичные материалы при температурах гораздо ниже температуры плавления. Так, для Ni и Ni₃Al низкотемпературная сверхпластичность наблюдалась при температурах 470 и 450° С соответственно, что почти втрое меньше температуры плавления [33].

Большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения представляет сверхпластичность оксидов и керамики. Сверхпластичность позволяет достигать высокой точности размеров керамических изделий сложной формы, например, с внутренними поверхностями и меняющейся кривизной. Перевод материала в наноструктурированное состояние должен приводить к возникновению сверхпластичности, кроме того, сверхпластичность должна возрастать при наличии прослоек аморфной фазы и разориентирования границ нанокристаллических зерен. Сверхпла-

стичность керамики проявляется при размерах зерен менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться при повышении температуры [34].

В двухфазных наносистемах рост кластеров одной фазы подавляется за счет присутствия другой фазы.

Высокую прочность и сверхпластичность можно объяснить, используя приведенную ранее экстремальную зависимость (см. рис. 13.13) плотности дефектов и избыточной энергии от размера кластера. Действительно, у наносистем, построенных из малых кластеров с размером $d < 10$ нм, дефекты и дислокации немногочисленны, и такие системы демонстрируют рекордную прочность. В то же время у наносистем, построенных из кластеров промежуточных размеров $10 < d < 100$ нм, число дефектов максимально, что обеспечивает их рекордную пластичность. Таким образом, для получения сверхтвердых материалов надо использовать наносистемы, сформированные из нанокластеров с $d < 10$ нм, а для сверхпластичных — наносистемы из нанокластеров с $10 < d < 100$ нм.

13.4. Тепловые свойства

В этом пункте мы остановимся на некоторых тепловых свойствах нанокластеров и наноструктур, определяемых их плавлением и замерзанием, их теплоемкостью и теплопроводностью.

13.4.1. Плавление нанокластеров

Модели плавления кластеров, рассмотренные в главе 5, предсказывают уменьшение температуры плавления кластера, причем температура плавления не совпадает с температурой замерзания. Наиболее проста термодинамическая модель, которая к тому же позволяет проследить за изменениями температуры плавления от изолированного кластера до кластера, находящегося в наноструктуре. С учетом равенства химических потенциалов для твердого и жидкого состояния кластера в состоянии плавления изменение температуры плавления для массивного материала и кластера с радиусом R записывается в виде [35]

$$T_b - T_m = \left(\frac{2T_m}{L\rho_{\text{sol}}R_{\text{sol}}} \right) \cdot \left[\alpha_{\text{sol}} - \alpha_{\text{liq}} \left(\frac{\rho_{\text{sol}}}{\rho_{\text{liq}}} \right)^{2/3} \right], \quad (13.20)$$

где T_b — температура плавления массивного материала, T_m — температура плавления кластера радиуса R , L — молярная теплота плавления, α и ρ — поверхностное натяжение и плотность кластера соответственно.

Это уравнение дает понижение точки плавления кластера с уменьшением размера кластера по сравнению с массивным материалом, и, кроме того, разность поверхностного натяжения для твердого и жидкого состояния максимальна для изолированного состояния кластера. С учетом поверхностного стабилизирующего слоя, как в коллоидных кластерах, или межкластерных взаимодействий, как в твердых наноструктурах, эта разность может убывать до нуля, что приведет к близости и даже

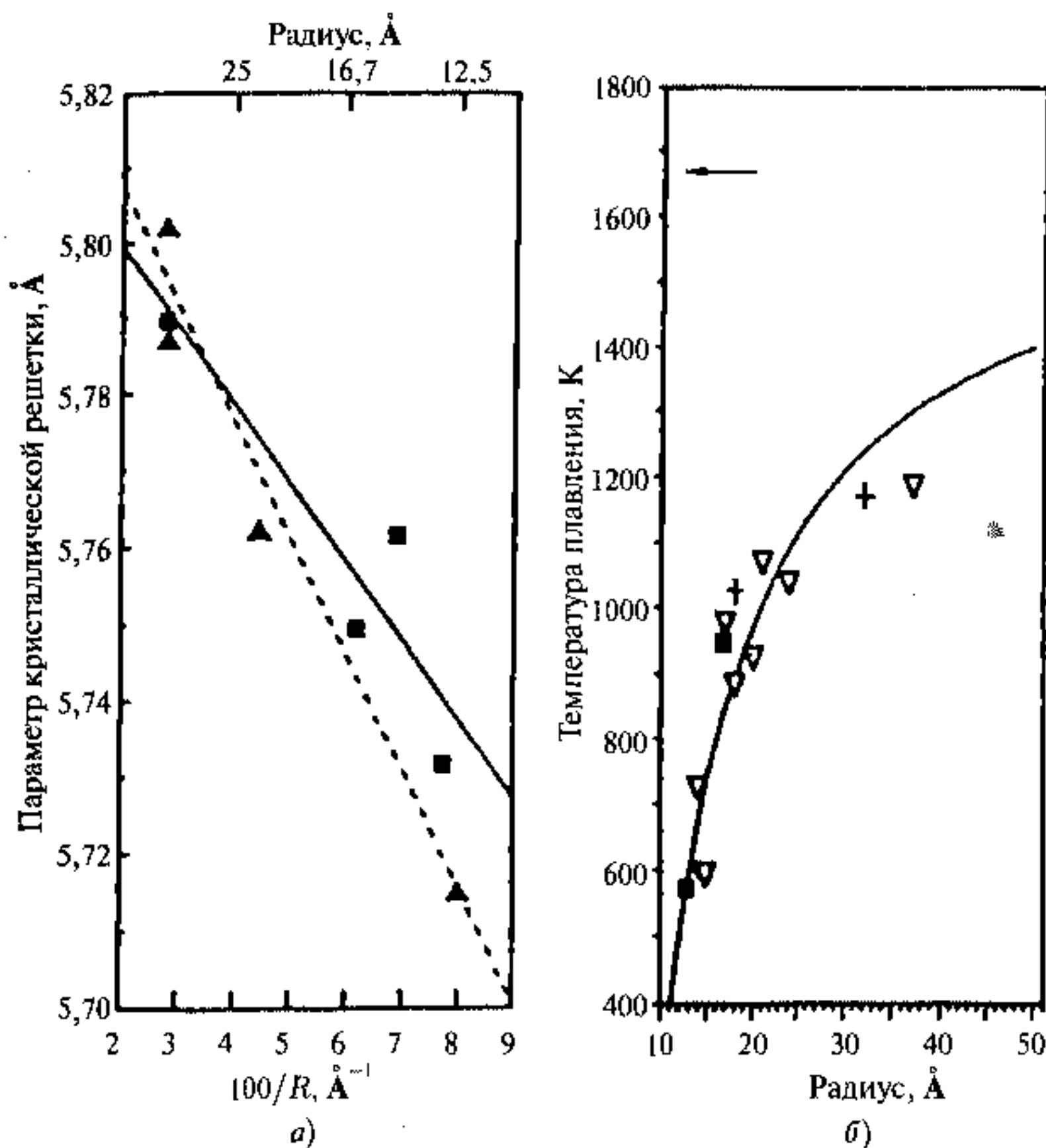


Рис. 13.21. Изменение параметра решетки нанокластеров CdS в зависимости от обратного радиуса (а): ■ — кластеры без стабилизирующего слоя на поверхности; ▲ — кластеры, стабилизированные лигандным покрытием. Сплошная линия — результаты расчета при $\alpha = 2,5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$; пунктир — результаты расчета при $\alpha = 1,74 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Изменение температуры плавления в зависимости от радиуса (б): (■ и +) — измерения T_m по исчезновению рефлексов от ансамбля нанокластеров, ▽ — измерения T_m по исчезновению рефлексов от одного кластера. Стрелка показывает температуру плавления массивного материала [35]

одинаковости температуры плавления кластера и массивного материала (кластер вставлен в твердое тело на манер атома). Наибольшие погрешности формула (13.20) может вносить из-за неопределенности величин поверхностного натяжения для твердой поверхности кластера.

Весьма поучительно рассмотреть изменение температуры плавления нанокластеров CdS организованных в коллоидные кристаллы, которые обладают слабым межкластерным взаимодействием [35]. На рис. 13.21 при-

ведены результаты измерения температур плавления нанокластеров CdS и параметра решетки с помощью рентгеновской и электронной дифракции.

Данные измерений свидетельствуют о значительном понижении температуры плавления для кластеров CdS от 1650 до 400 К, что сопровождается уменьшением параметра решетки. Такое уменьшение постоянной решетки должно быть связано с давлением, вызываемым поверхностным натяжением. Данные по уменьшению постоянной решетки позволяют вычислить это поверхностное натяжение по формуле

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{2\alpha\kappa}{3R}, \quad (13.21)$$

где κ — изотермическая сжимаемость ($\kappa = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$). Эти данные позволяют определить $\alpha = 1,74 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 13.21 а) для кластеров с лигандным покрытием и $\alpha = 2,5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ для кластеров без покрытия. Расчет по уравнению (13.20) в координатах с обратным радиусом при $\rho = 4830 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $L = 50,6 \text{ кквл} \cdot \text{моль}^{-1}$ дает $\alpha_{\text{sol}} - \alpha_{\text{liq}} = 0,42 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Поверхностное натяжение для кластеров увеличивается по сравнению с массивным CdS, для которого $\alpha = 0,75 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Уменьшение поверхностного натяжения при переходе от полностью изолированного (голого) кластера к кластеру с поверхностью, покрытой лигандами (под шубой), находится в соответствии с предсказаниями формулы (13.20).

Наибольшее уменьшение температуры плавления дает формула (13.22), которая получается из приравнивания свободных энергий поверхности и объема кластера в точке плавления (см. гл. 5)

$$\frac{T_b - T_m}{T_b} \cong \frac{3\Delta\alpha}{L\rho R}, \quad (13.22)$$

где $\Delta\alpha$ — изменение поверхностного натяжения для твердого и жидкого состояний нанокластера.

Уменьшение температуры плавления было обнаружено с помощью мессбауэровской спектроскопии для гамма-оксида железа [4]. Среди металлов уменьшение точки плавления кластера было найдено для Au, Ag, Cu, Al, In, Ga, Sn, Bi, Pb [6].

Приведенная на рис. 13.22 зависимость температуры плавления для кластеров золота от размеров [36] свидетельствует о весьма удовлетворительном согласии экспериментальных данных с термодинамической формулой (13.20).

Совпадение расчетной зависимости с применением термодинамического подхода и экспериментальными данными имеет еще один важный аспект. В данном случае наблюдается совпадение вплоть до очень малых кластеров золота, которые имеют размер около 1 нм. Это позволяет сделать важный вывод о границах применимости термодинамики к малым объектам, что затруднительно сделать в границах самой теории. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, что по крайней мере

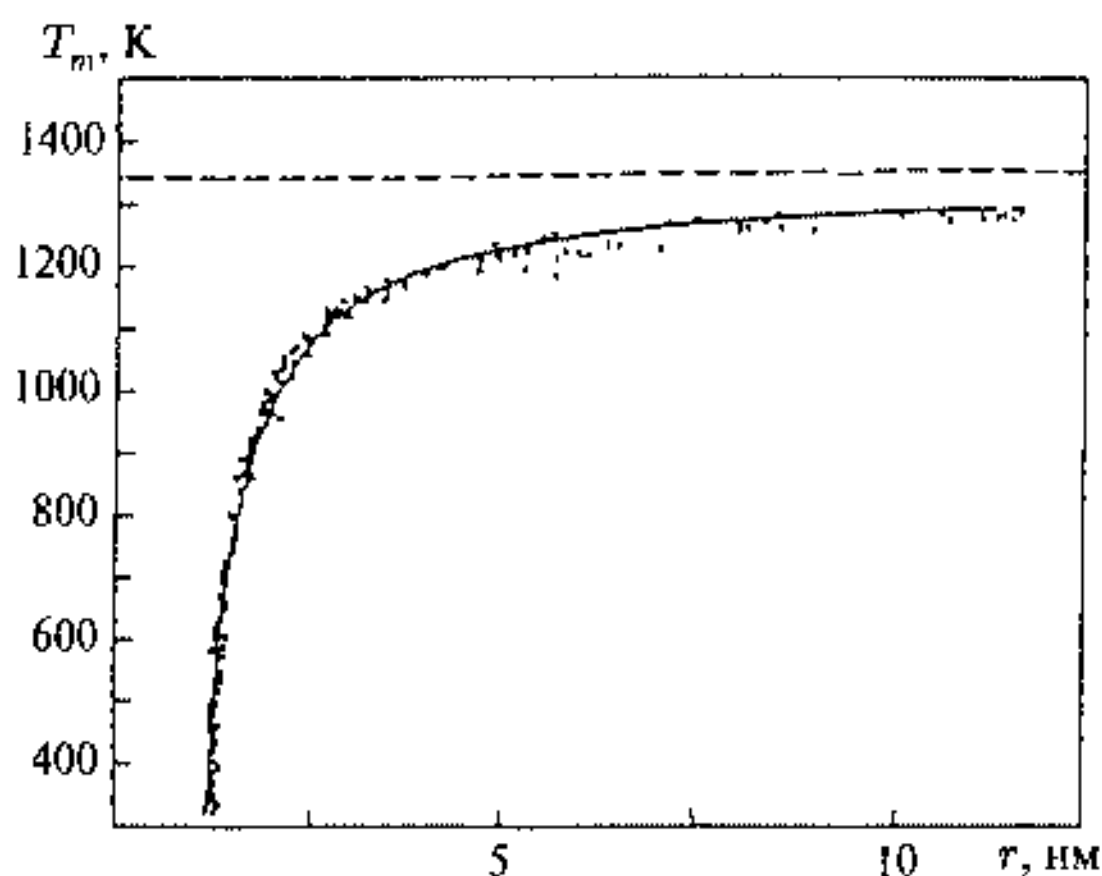


Рис. 13.22. Зависимость температуры плавления от радиуса кластеров золота. Сплошная линия — расчет по формуле (13.20), пунктирной линией отмечена температура плавления для макроскопического образца [36]

для кластеров около 1 нм можно прибегать к термодинамическим соотношениям, предполагающим, естественно, наличие некоторого ансамбля составляющих единиц (атомов).

13.4.2. Теплоемкость нанокластеров

Теплоемкость кластеров определяется фононным спектром и вкладом поверхности.

Уменьшение размера кластера должно приводить к низкочастотному обрезанию фононного спектра, увеличению средней частоты колебаний и, как следствие, к уменьшению среднеквадратичных смещений, что может привести к уменьшению теплоемкости для кластеров по сравнению с массивным материалом. Однако для нанокластеров определяющим фактором, характеризующим величины среднеквадратичных смещений и атомных колебаний, играет поверхность и ее структура, наличие межфазных границ и дефектов. Поскольку поверхность характеризуется увеличением среднеквадратичных смещений атомов по сравнению с объемом, можно предсказать возрастание в некоторой области температур теплоемкости кластеров по сравнению с массивными материалами.

В низкотемпературной области следует ожидать проявление квантовых эффектов, которые могут вызывать уменьшение плотности колебательных состояний аналогично квантовому размерному обрезанию длинноволновых фононов в нанокластерах и приводить к уменьшению теплоемкости, высокотемпературная область должна соответствовать выравниванию особенностей колебаний кластеров и массивного твердого тела и соответствовать постоянной теплоемкости в соответствии с законом Дюлонга—Пти $C_V = 3R$, где R — молярная газовая постоянная. В каче-

стве оценочных выражений для области температуры $\hbar\omega_{\min}/k_B \ll T \ll \theta_D$ можно привести формулу [37]

$$C_V(r) = C_V + \frac{\nu_m 9 \zeta(3) k_B^3 T^2}{4\pi \hbar^2 c^2 r} + \frac{\nu_m k_B^2 T}{6\hbar c r^2}, \quad (13.23)$$

где r — радиус кластера, ν_m — молярный объем, $\zeta(3) = 1, 2$, c — эффективная скорость звука, ω_{\min} — минимальная частота атомных колебаний. Это выражение соответствует возрастанию теплоемкости для нанокластеров. При $r \rightarrow \infty$ второй и третий член обращаются в нуль, а первый член дает выражение Дебая для теплоемкости

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int \frac{x^4 \exp\{x\} dx}{\exp\{x\} - 1} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 D(x). \quad (13.24)$$

При высоких температурах $T \gg \theta_D$ теплоемкость $C_V \rightarrow 3R$.

В области низких температур при $T \rightarrow 0$ теплоемкость по формуле (13.23) можно асимптотически представить в виде

$$C_V(r) \approx 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega_{\min}}{k_B T} \right\}. \quad (13.25)$$

При очень низких температурах теплоемкость кластера убывает быстрее теплоемкости для массивного тела (13.24), в результате чего может возникнуть ситуация, когда теплоемкость кластера будет меньше твердотельной, т. е. $\Delta C = C_V(r) - C_V < 0$. Это значит, что должна существовать некоторая температура T_0 , ниже которой $\Delta C < 0$, а при $T > T_0$ $\Delta C > 0$, т. е. температурные зависимости теплоемкости кластера и массивного материала должны пересекаться. Сравнение выражений (13.23)–(13.25) позволяет сделать также вывод о характере температурной зависимости теплоемкости для нанокластеров с большим вкладом поверхности $C_V(r) \sim T^2$ в отличие от T^3 для массивных тел.

Что касается электронной составляющей теплоемкости C_{el} , то для массивных тел $C_{el} \sim T$, что может выполняться и для кластеров, однако когда расстояния между электронными уровнями для малых кластеров при низких температурах становятся больше $k_B T$, т. е. проявляются квантовые эффекты, $C_{el} \sim T^2$ и электронная часть теплоемкости кластеров становится, как и в случае решеточной теплоемкости, меньше теплоемкости массивных тел (см. гл. 6).

Экспериментальные данные по теплоемкости получены для коллоидных кристаллов и для консолидированных наноструктур, которые, в основном, совпадают с оценками теоретических моделей. Так, измерения нанокластеров Ag в магнитном поле $B = 6$ Тл дали предсказанный квантово-размерный эффект при $T < 1$ К, когда теплоемкость кластеров становится меньше теплоемкости массивного серебра [38].

С повышением температуры выше 1 К происходит пересечение зависимости теплоемкости для массивного материала и C_V для кластера становится больше теплоемкости массивного тела (рис. 13.23).

Теплоемкость для нанокластеров свинца, меди, оксида меди была больше массивных тел, причем только в теплоемкости нанокластеров присутствовал член, связанный с T^2 .

Температурный ход теплоемкости наноструктур с сильно взаимодействующими нанокластерами, полученными, например, консолидацией нанокластеров, подобен коллоидным кристаллам, поскольку главным фактором увеличения теплоемкости является развитая поверхность и ее доля в определении атомной подвижности наноструктуры. На рис. 13.24 приведены температурные зависимости теплоемкости меди и палладия для наноструктур и для массивных материалов [39].

Наноструктуры палладия и меди были получены консолидацией нанокластеров с размерами 6 нм и 8 нм, соответственно. Измерения показали, что C_p образцов наноструктур палладия и меди на $29 \div 53\%$ и на $9 \div 11\%$, соответственно, больше теплоемкости массивных поликристаллических материалов.

Для экспериментального определения фононного спектра наноструктур эффективен метод рассеяния медленных нейтронов, что позволяет далее получить данные о теплоемкости. Так, исследование фононного спектра консолидированной наноструктуры из кластеров никеля с размером 10 нм с помощью рассеяния нейтронов показало увеличение плотности фононных состояний в области низких частот (менее 14 МэВ) [40].

Расчет теплоемкости на основании этих данных показал возрастание теплоемкости этого наноматериала в $1,5 \div 2$ раза по сравнению с массивным материалом. Такие свойства наноматериала приписываются сильному влиянию поверхности, межфазных границ и возрастанию среднеквадратичных смещений атомов на поверхности.

Другой пример выявления влияния границ состоит в возможном расчете фононного спектра очень малых кластеров и его сравнении с более крупными кластерами. Такой расчет был проделан для модельных

C , Дж/г·К

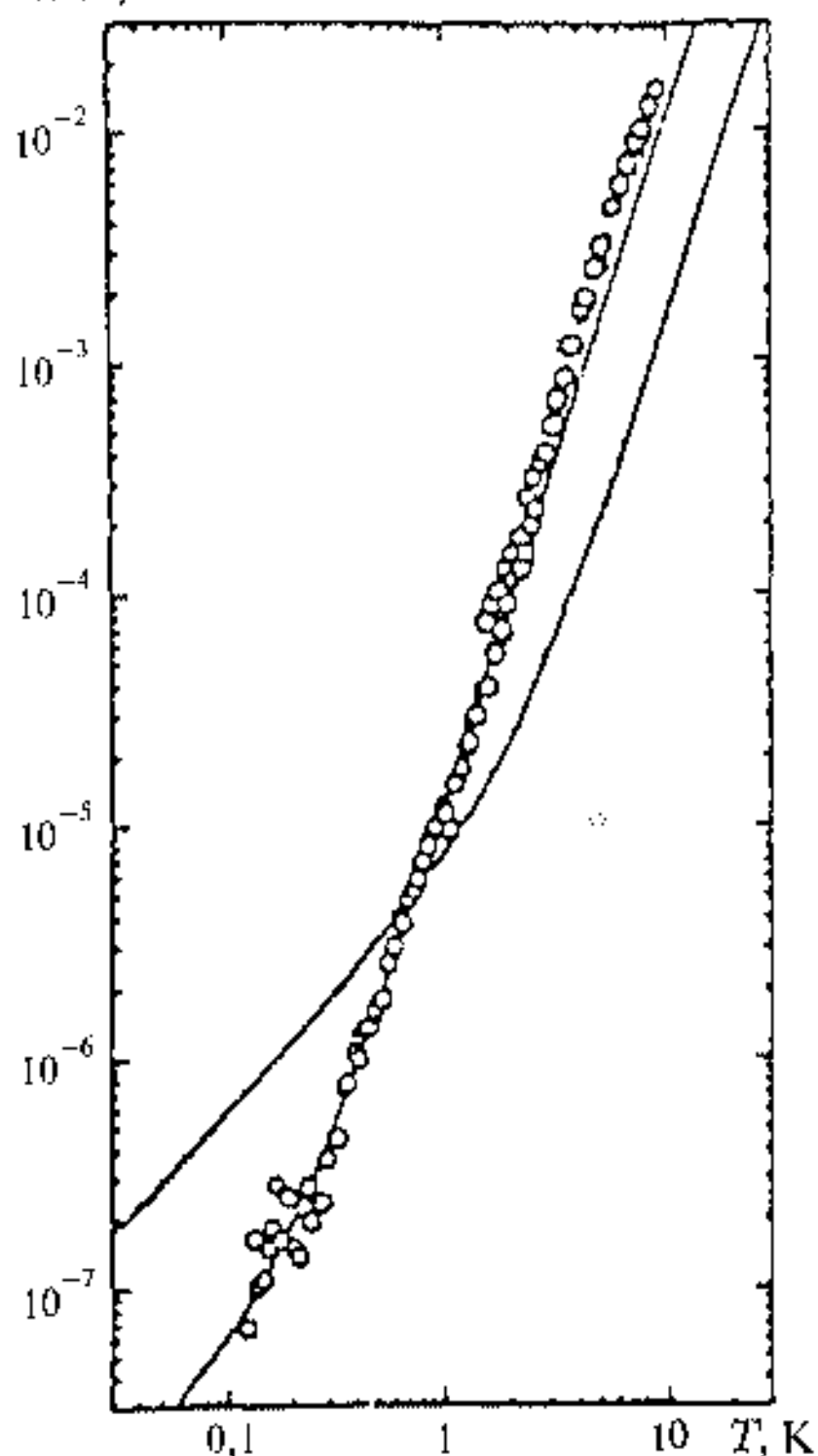


Рис. 13.23. Удельная теплоемкость C нанокластеров серебра с диаметром 10 нм при $T < 10$ К. Сплошная линия — теплоемкость массивного серебра [40]

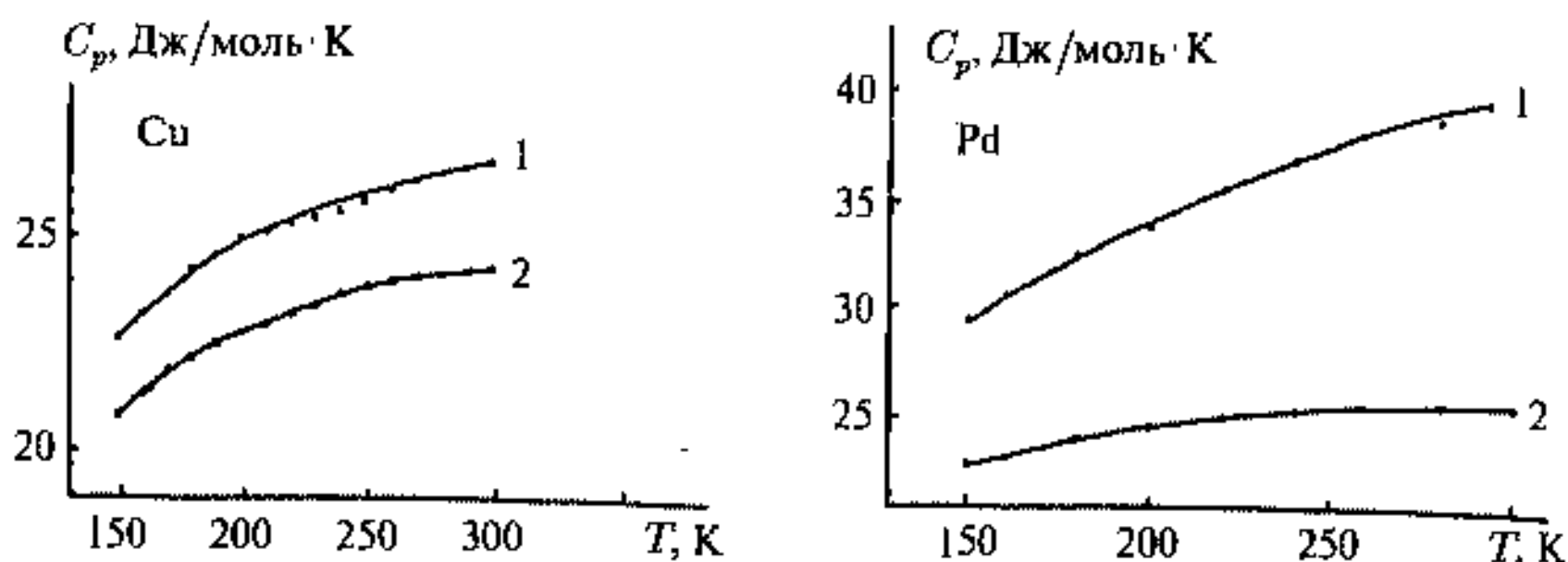


Рис. 13.24. Температурная зависимость теплоемкости меди и палладия для наноструктуры (1) и массивного материала (2) [39]

кластеров 1,1; 2,0; 2,8 нм с использованием обычного в таких случаях потенциала Ленарда—Джонса [41].

Расчетный фононный спектр включал избыточные части низкочастотных и высокочастотных фононов по сравнению с модельным кластером из 500 атомов, который имитировал массивный материал. Это расплывание фононного спектра для мвлых кластеров приписывается влиянию границ, которое превосходит низкочастотное обрезание спектра за счет мвлости размера кластера. Таким образом, на возрастание теплоемкости наноструктур наибольшее влияние оказывает появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное поверхностью кластеров и межфазными границами в наноструктурах.

13.4.3. Термическое расширение

Наличие повышенной плотности дефектов и межфазных границ, а также увеличение теплоемкости для наноструктур позволяет предположить увеличение коэффициентов термического расширения для наноструктур. Коэффициент термического расширения связан с теплоемкостью соотношением Грюнайзена

$$\alpha = AC_V, \quad (13.26)$$

где

$$A = \frac{\theta_D V d\theta_D}{dP},$$

θ_D — температура Дебая, V — объем тела, P — давление.

В качестве примера зависимости коэффициента термического расширения от температуры приведем данные исследования наноструктур сплава $Ni_{0,8}P_{0,2}$ [42].

Нанокристаллические образцы с нанокластерами разного размера от 7,5 до 127 нм были получены путем кристаллизации аморфного сплава при увеличении температуры отжига от 583 до 693 К. Увеличение размера нанокристаллита от 7,5 до 127 нм привело к падению величины α от $20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно (рис. 13.25).

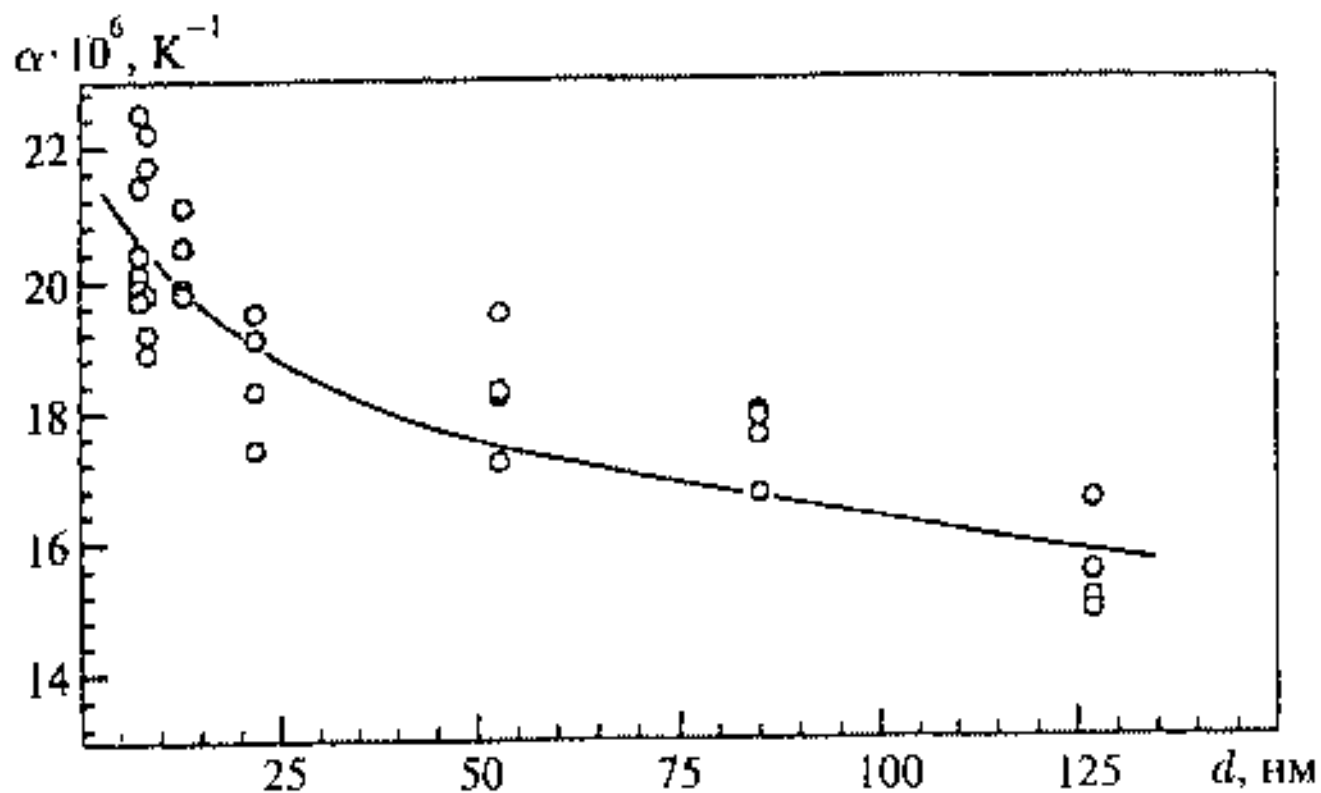


Рис. 13.25. Зависимость линейного коэффициента термического расширения α от размера нанокристаллитов сплава $\text{Ni}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ [44]

Для массивного материала получены величины α около $14 \cdot 10^{-6} \text{ К}$. Таким образом, нанокристаллический материал обладает большими α . Можно представить, что для нанокристаллита

$$\alpha_{\text{nc}} = \alpha_{\text{in}} f_{\text{in}} + \alpha_{\text{c}}(1 - f_{\text{in}}), \quad (13.27)$$

где α_{in} , α_{nc} — коэффициенты термического расширения межфазных границ и нанокристаллитов, $f_{\text{in}} = c/d$ — объемная доля границ раздела, $c = 1,9$, d — диаметр кристаллита. С уменьшением размера кристаллита разность $\alpha_{\text{in}} - \alpha_{\text{c}}$ уменьшается. Так, для $d = 100$ нм $\alpha_{\text{in}}/\alpha_{\text{c}} = 12,7$, а для размера зерна несколько нанометров $\alpha_{\text{in}}/\alpha_{\text{c}} = 1,2$. Такое уменьшение $\alpha_{\text{in}}/\alpha_{\text{c}}$ может свидетельствовать либо в пользу уплотнения границ и уменьшения роли межфазных граней с уменьшением размера кластера (что маловероятно), либо об уплотнении самой поверхности кластера с уменьшением размера кластера вследствие возрастания поверхностного натяжения.

13.5. Тонкие пленки

Пленки микронного размера и тоньше следует отнести к особому состоянию твердотельных нанокластеров, поскольку и процессы формирования, и свойства могут отличаться от наноструктур, образующих макроскопические размеры. Кроме толщины пленки, в качестве параметра, изменяющего их свойства, выступает число слоев (многослойность или однослойность) и однородность пленки, т. е. наличие и отсутствие в ее составе островковой структуры.

Существует большое число способов и приемов получения тонких пленок:

1. Тонкие пленки могут быть получены на основе CVD и PVD процессов (химического парофазного осаждения или физического парофазного

осаждения), когда после термического или ионного испарения происходит осаждение вещества на подложку. При осаждении компонентов плазмы толщина пленки и размеры составляющих ее нанокластеров регулируется изменением давления газа и параметров разряда. Так, широкоизвестные и необходимые в практике пленки нитрида и карбида титана получают путем ионноплазменного осаждения, что приводит к формированию нанокристаллической структуры пленок [43]. Магнетронное распыление позволяет снизить температуру подложки на несколько сотен градусов.

2. Ионно-стимулированное осаждение пленок использует, помимо пучка атомов или молекул для создания материала пленки, пучок высокоэнергетических ионов или лазер для активации поверхности. Такой метод позволяет варьировать толщину и структуру пленки не только путем давления и скорости образующих пленку атомов, но и за счет энергии ионов, приводящих к активации поверхности при образовании пленки.
3. Азотирование и гидрирование, а также обработка атомами бора, титана поверхности твердых тел давно служит методом создания прочных тонких пленок на поверхности металлов, например железа, что находит многочисленные применения в практике.
4. Образование тонких пленок путем осаждения нанокластеров из растворов или, особенно, из коллоидных растворов позволяет формировать наноструктурированные пленки, например, из кластеров AgS . При однослойном покрытии формируется организованная пленка, имеющая гексагональную структуру из коллоидных кластеров с размерами 3–5 нм. Условиями получения организованной нанокластерной пленки является монодисперсность кластеров и их слабое (вандерваальсово) взаимодействие с подложкой и между собой. Процесс организации такой пленки можно уподобить свободному падению одинаковых шаров, например апельсинов, имеющих шероховатую поверхность, что обеспечивает некоторое слабое взаимодействие с подложкой и между ними при организации покрытия поверхности подложки.
К этому же способу следует отнести образование организованных пленок из молекул фуллерена, который также требует слабого взаимодействия C_{60} с подложкой. Хемосорбция приводит к формированию дезорганизованной поверхностной пленки.
5. Известны методы получения эпитаксиальных пленок, когда на поверхности монокристалла путем газового осаждения или осаждения из раствора происходит образование пленок, обладающих атомной или кластерной организацией.
6. Пленки Ленгмюра—Блоджетт формируются с помощью ПАВ на поверхности жидкости, обычно воды. В слой ПАВ могут вводиться нанокластеры, молекулы и комплексы металлов, после чего происходит их перенос на твердую подложку. Данный метод позволяет

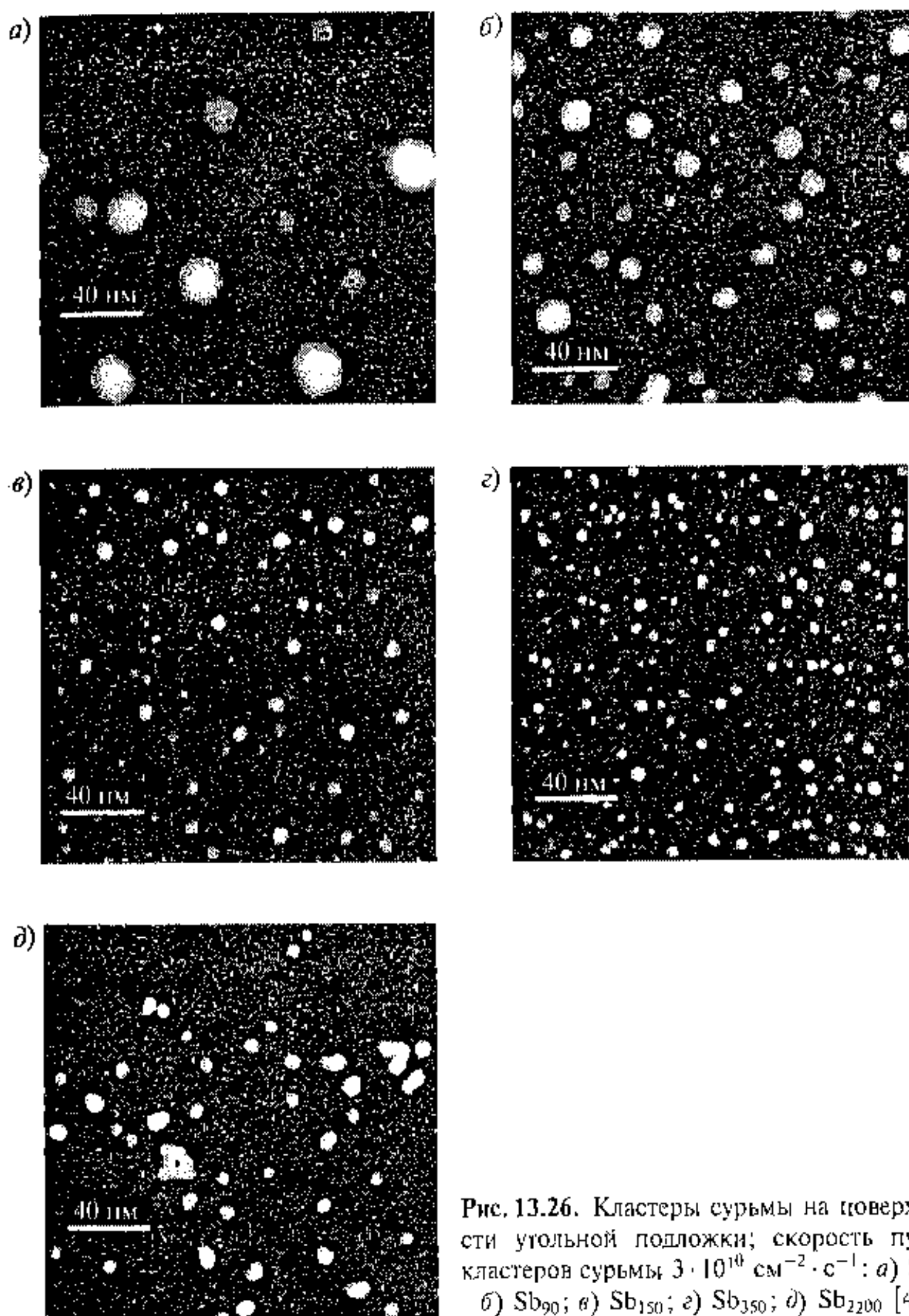


Рис. 13.26. Кластеры сурьмы на поверхности угольной подложки; скорость пучка кластеров сурьмы $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: а) Sb_4 ; б) Sb_{90} ; в) Sb_{150} ; г) Sb_{350} ; д) Sb_{2200} [44]

получать сверхрешетки и нанослои молекул и нанокластеров с заданным порядком чередования слоев.

7. Метод молекулярного наслаивания состоит в организации нанопленки методами химической сборки слоев вещества путем пространственного и временного разделения элементарных актов хемосорбции на поверхности подложки, например SiO_2 или Al_2O_3 . Вначале по-

верхность подложки модифицируется, например, группами OH или Cl, а затем проводится реакция хемосорбции с участием комплексов металлов.

Образование пленки на подложке может происходить с формированием островковой структуры. При осаждении атомов или молекул из газовой фазы эта островковая структура зависит от времени, скорости осаждения и температуры подложки. Конечное состояние пленки определяется средним размером островков-кластеров и их плотностью. При этом, чем больше размер островков, тем меньше их плотность. Скорость атомной диффузии по поверхности зависит от температуры подложки. При низких температурах скорость атомной диффузии мала, поэтому формируются небольшие по размеру кластеры с большой плотностью расположения на подложке. Аналогичные рассуждения применимы и для формирования пленки кластеров.

В качестве примера рассмотрим особенности формирования пленки из кластеров сурьмы на аморфной подложке угля в зависимости от числа атомов в кластере Sb_n ($n = 4 \div 2\,200$) [44].

Кластеры сурьмы получали конденсацией паров сурьмы в ячейке, наполненной гелием и охлажденной жидким азотом. Пучок первоначальных кластеров в виде Sb_4 обладал энергией 0,05 эВ, что значительно ниже энергии диссоциации атомов в кластере Sb_4 , которая составляет 1,35 эВ, и, таким образом, после попадания кластеров на подложку их диссоциации не происходило. Образование пленки проводилось путем осаждения кластеров Sb_4 и из кластерных пучков, имеющих кластеры Sb_{90} , Sb_{150} , Sb_{200} , Sb_{250} , Sb_{350} , Sb_{600} и $Sb_{2\,200}$. На рис. 13.26 представлены снимки

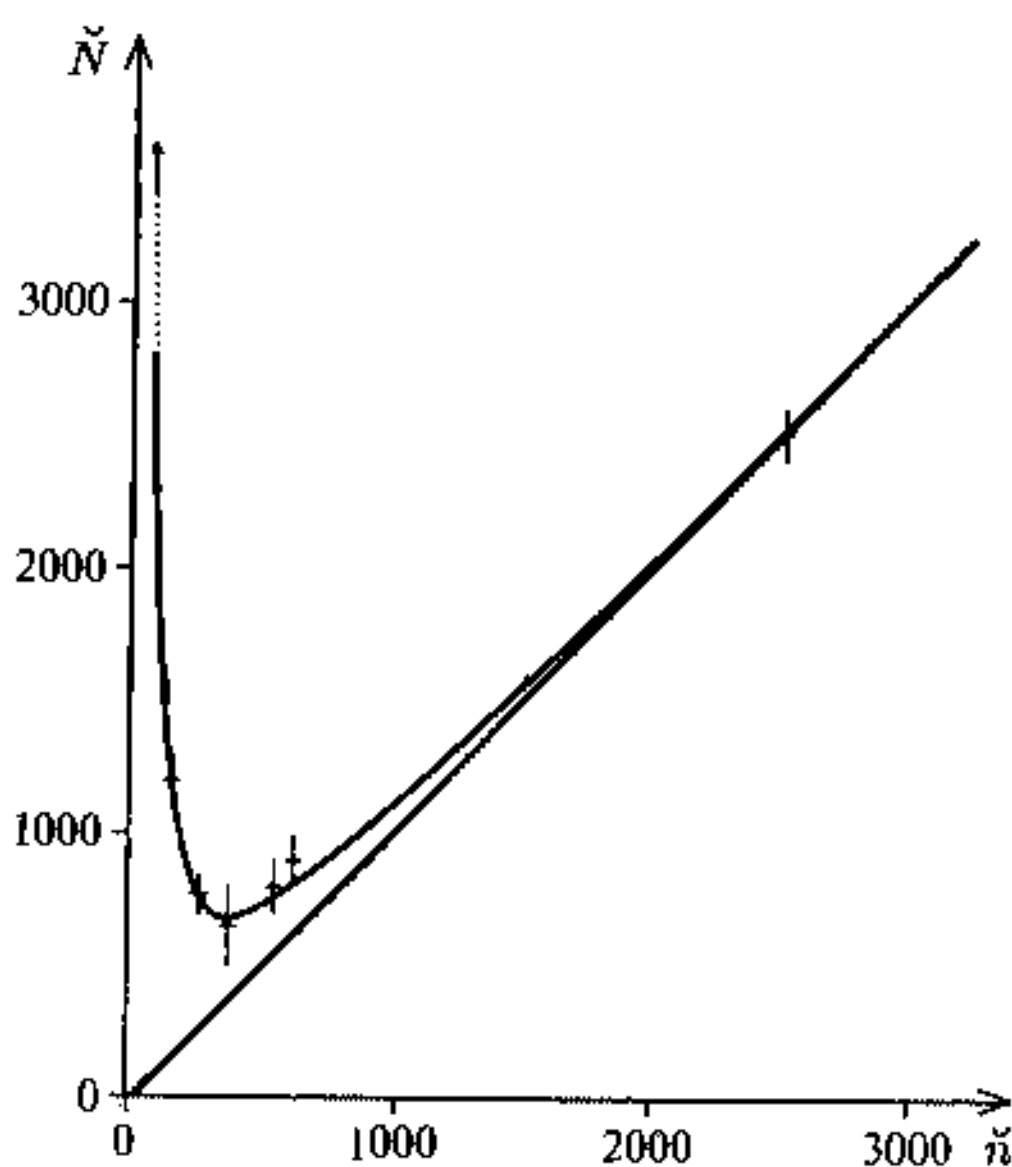


Рис. 13.27. Зависимость среднего размера вторичного островкового кластера (\check{N}) от среднего размера первичного кластера сурьмы (\check{n}): прямая линия — результат расчета для $\check{N} = \check{n}$; кривая линия представляет собой ориентир для слежения за результатами [44]

электронной микроскопии кластеров на поверхности углеродной подложки при комнатной температуре при скорости пучка кластеров сурьмы $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и кластерах в пучке Sb_4 , Sb_{90} , Sb_{150} , Sb_{350} и Sb_{2200} .

В случае первоначального пучка Sb_4 наблюдаются самые крупные кластеры, для пучка кластеров Sb_{350} самые мелкие.

Зависимость среднего размера вторичного островкового кластера от среднего размера первичного кластера сурьмы показана на рис. 13.27.

Как это следует из рисунка, эта кривая проходит через минимум при $\bar{n} = 350$. Этот эффект объясняется сужением распределения островковых кластеров по размерам по мере приближения размера кластера к оптимальному $\bar{n} = 350$. Увеличение размера первичного кластера сурьмы ведет к уменьшению скорости его диффузии по поверхности подложки. Уменьшается и вероятность их коалесценции в более крупные кластеры. Каждый кластер с $\bar{n} > 350$ адсорбируется на поверхности подложки в неизменном виде,

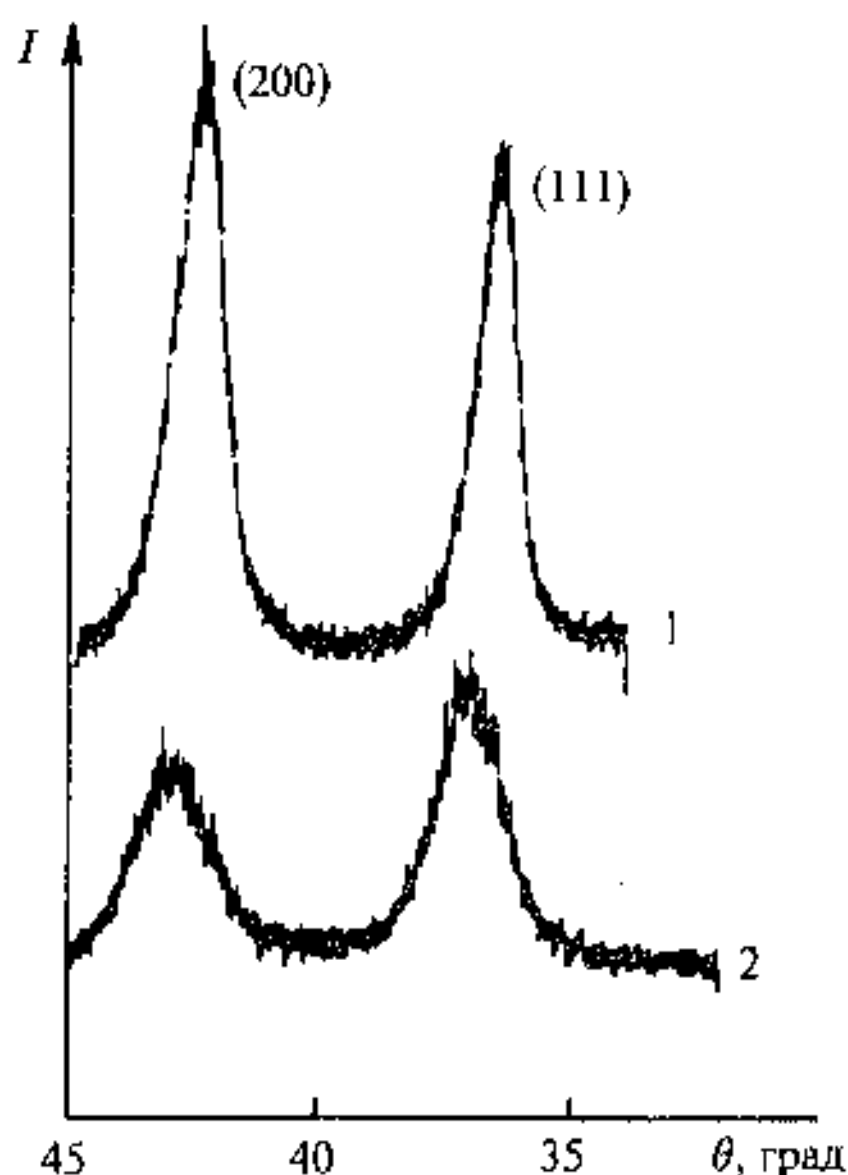


Рис. 13.28. Вид рефлексов (200) и (111) пленки TiN , энергия ионов ксенона: 1 — 40 кэВ; 2 — 20 кэВ

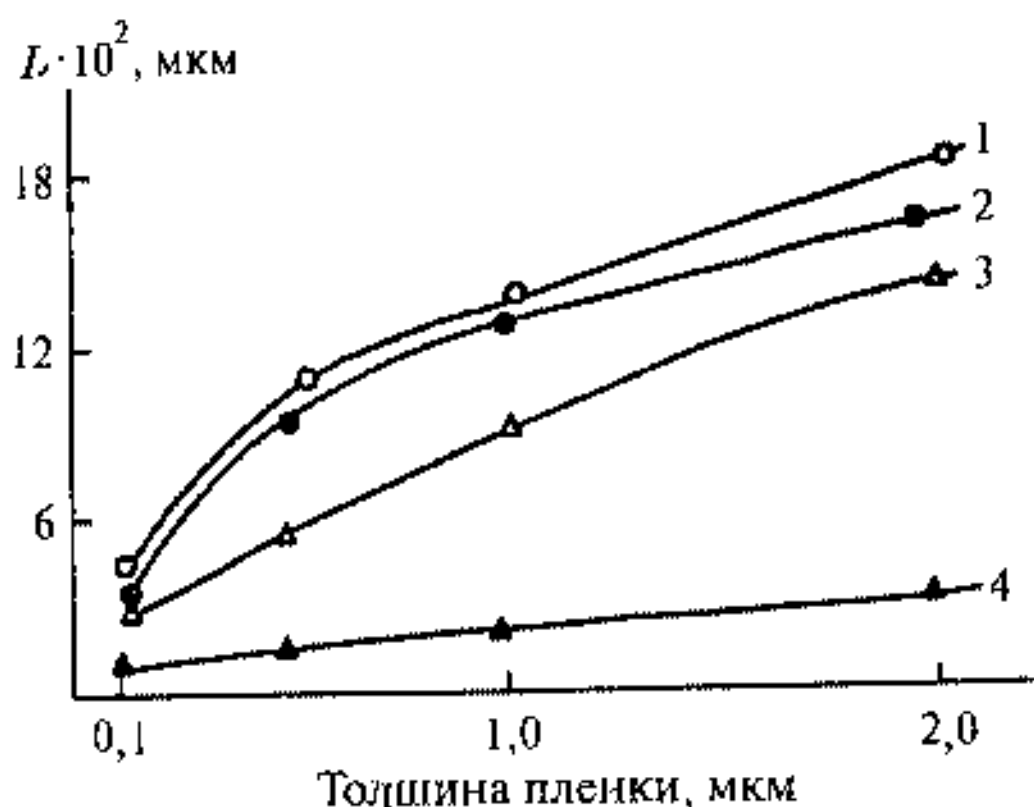


Рис. 13.29. Зависимость размеров нанокристаллитов от толщины пленок [46]: 1 — TiN ; 2 — CrN ; 3 — NbN ; 4 — ZrN

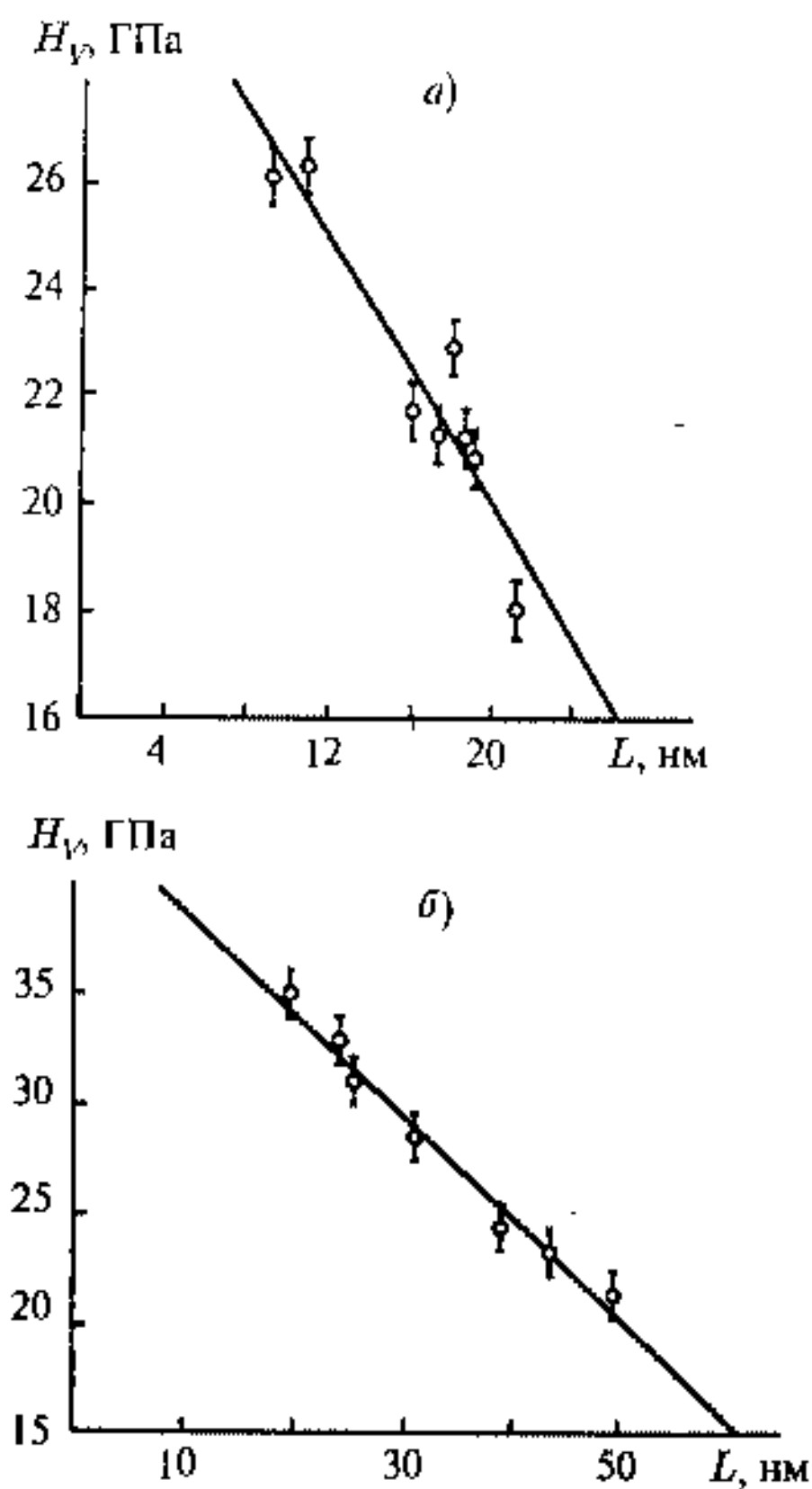


Рис. 13.30. Зависимость твердости пленки по Виккерсу от размеров нанокристаллитов пленки: а) нагрузка на пленку 1 Н, толщина пленки $20 \div 25$ мкм, подложка — сплав Ti—5Al—4V [47]; б) нагрузка на пленку 0,025 Н, толщина пленки $1 \div 1,5$ мкм, подложка — нержавеющая сталь [48]

ки нитрида циркония. Для нитрида циркония также наблюдается слабый рост кластеров, однако для значительно меньших размеров около 10 нм. Столь большие различия связаны, видимо, с высокими значениями энергии связи циркония и азота.

Среди механических свойств тонких пленок твердость занимает наиболее ведущее положение для характеристики структуры. Так, пленки TiN, полученные в режиме импульсно-дугового распыления, проявляют характерную зависимость твердости от размера нанокристаллитов пленки, представленную на рис. 13.30 [47, 48].

так что соблюдается $\dot{N} = \dot{n}$. При попадании на подложку кластеров с $n < 350$ за счет больших скоростей диффузии формируются большие кластеры с $N > 3000$.

Формирование нанокластерной структуры таких важных для практики пленок, как пленки TiN и получаемые методом ионно-стимулированного осаждения, зависит от энергии ионов и от толщины пленки. На рис. 13.28 приведены результаты рентгеноструктурного анализа пленок TiN при разных энергиях активирующих ионов ксенона [45].

Увеличение энергии активирующих ионов ведет к увеличению размеров кластеров. Размеры кластеров в пленке определялись по уширению пиков дифракции (200) и (111) и изменялись от 5 до 20 нм.

Размеры кластеров в пленках на основе TiN определяются толщиной пленки. На рис. 13.29 представлены данные по изменению размеров кластеров в зависимости от толщин пленок [46].

Увеличение толщины пленки ведет к значительному увеличению размера нанокластеров, входящих в пленки, кроме пленки нитрида циркония.

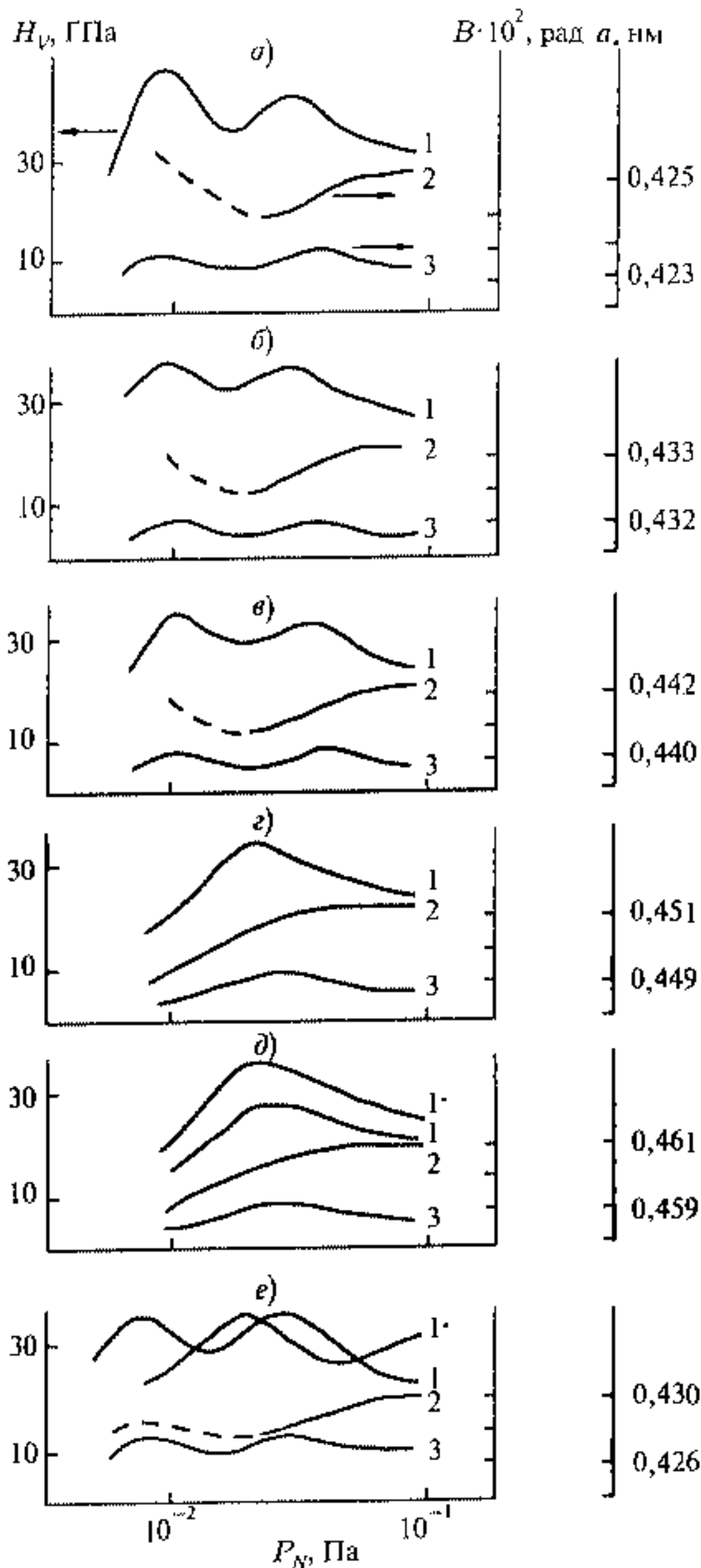


Рис. 13.31. Зависимость твердости (1), периода решетки (2) и ширины дифракционного пика (111) (3) от давления азота [49]: а) TiN; б) (Ti – 25 % Zr)N; в) (Ti – 50 % Zr)N; г) (Ti – 75 % Zr)N; д) ZrN, 1* – (Zr – 2 % Nb)N; е) (Ti – 21 % Mo)N, 1* – (Ti – 31 % Mo)N

Данные на рис. 13.30 свидетельствуют о том, что твердость пленки сильно зависит от ее толщины и природы, однако в любом случае с увеличением размера кластера твердость пленки падает в соответствии с законом Холла—Петча (13.18) подобно обычному наноматериалу.

Твердость нитридных пленок весьма чувствительна к давлению азота при синтезе, температуре отжига и количеству слоев.

Для пленок TiN , полученных в режиме импульсно-дугового испарения для структур Ti_2N и TiN максимальная твердость была 46,5 и 42 ГПа соответственно (рис. 13.31) [49].

Введение в пленку TiN легирующих добавок (до 50 мас. %) не меняет общих закономерностей (рис. 13.31 б, в), однако пленки с большим содержанием циркония (рис. 13.31 г), как и пленки ZrN (рис. 13.31 д), соответствуют уже одним максимумом, поскольку в системе $Zr-N_2$ отсутствует фаза Zr_2N . Для пленок $(Ti, Mo)N$ при содержании 21 мас. % Mo наблюдаются структуры, подобные $(Ti, Zr)N$, а при 31 мас. % Mo появляется ОЦК фаза.

Температурный отжиг приводил для наноструктур к падению твердости, что связывается с укрупнением нанокристаллитов. Для большинства пленок ситуация подобна наноструктурам, однако с некоторым исключением. На рис. 13.32. представлены зависимости твердости пленок от температуры отжига [50].

Для пленок 1 ÷ 3 и 5 твердость уменьшается при отжиге пленки, что можно связать с ростом нанокристаллитов, входящих в пленку. Для легированных пленок 4 характерен рост твердости пленки с ростом тем-

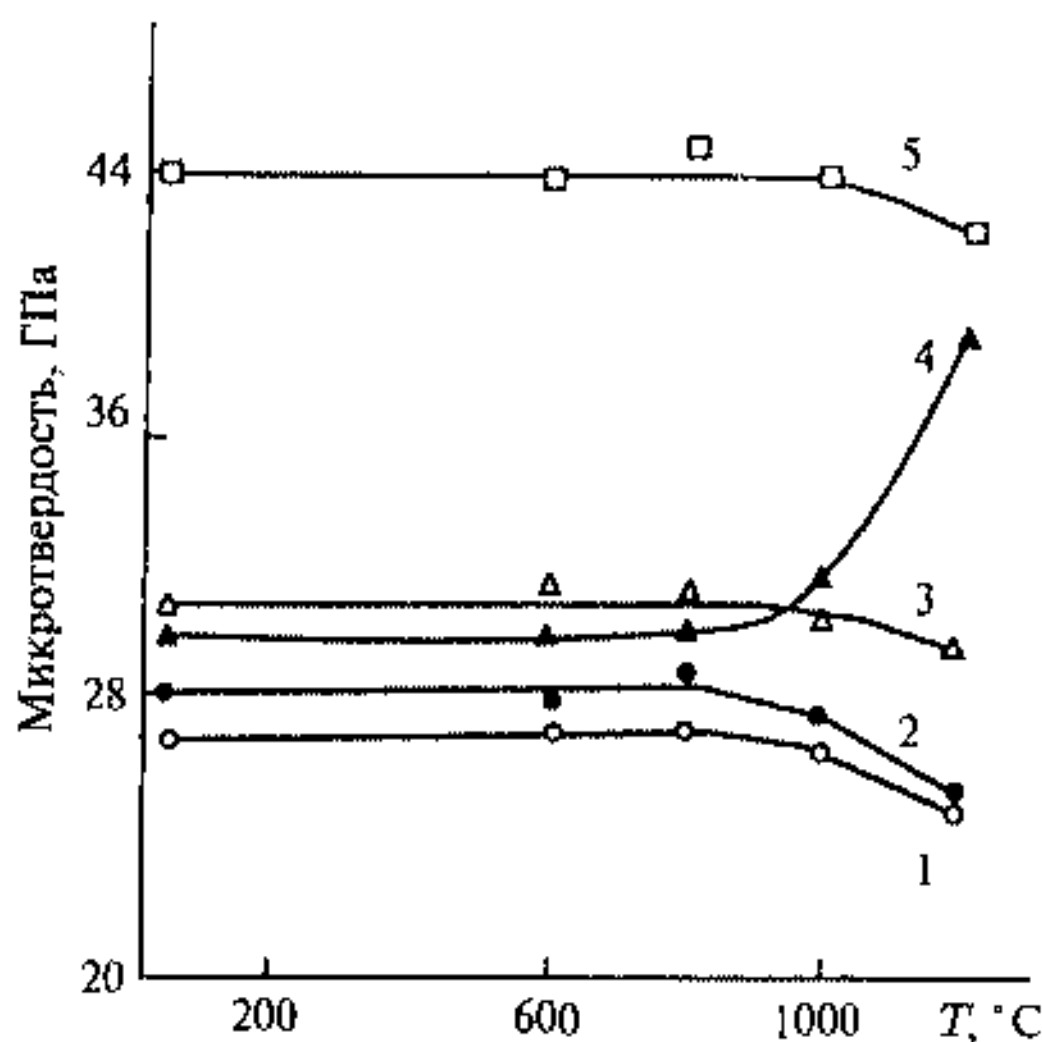


Рис. 13.32. Температурные зависимости микротвердости пленок: 1 — монослойная пленка ZrN ; 2 — монослойная пленка TiN ; 3 — 10-слойная пленка ZrN/TiN ; 4 — легированная пленка $(Zr, Ti)N$; 5 — 20-слойная пленка ZrN/TiN [50]

пературы выше 1000°C , что должно связываться с уменьшением размера нанокристаллита пленки. Такой процесс может быть связан с обсуждаемым в начале этой главы спинодальным распадом аморфной среды или твердого раствора на нанокристаллическую фазу, т. е. процессом, понижающим свободную энергию системы. Если синтезировать такую пленку с заложенной идеей спинодального распада, то можно себе представить, что при работе в трудных условиях и при повышенной температуре она будет не ухудшать свои характеристики со временем, как это обычно бывает, а улучшать их.

Наконец, стоит еще остановиться на зависимости твердости пленки от числа слоев, которая также следует из рис. 13.32. Увеличение числа слоев пленки сопровождается увеличением ее твердости. Это свойство можно связать, главным образом, опять с уменьшением размера нанокристаллита, входящего в пленку, поскольку толщина слоя в многослойной пленке становится меньше, чем в однослойной. Уменьшение размера пространства зарождения нанокластеров ведет однозначно к суммарному уменьшению размеров кристаллитов (см. гл. 4).

Литература к главе 13

1. Muller A., Reuter H., Dillinger S. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. Vol. 34. P. 2328.
2. Третьяков Ю. Д. // *Успехи Химии.* 2003. Т. 72. С. 731–763.
3. Суздаев И. П., Максимов Ю. В., Буравцев В. Н., Ившенник В. К., Казакевич А. Г., Новичихин С. В. // *Коллоидный журнал.* 2000. Т. 62. С. 257–267.
4. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // *Успехи Химии.* 2001. Т. 70. С. 203.
5. Гегузин Я. Г. *Физика спекания.* М.: Наука, 1984.
6. Гусев А. И., Ремпель А. А. *Нанокристаллические материалы.* М.: Физматлит, 2000.
7. Wade T., Park J., Garza E. G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 9457.
8. El-Eskanderany M. S., Omori M., Kamiyama T., Konno T. J., Siniyama K., Hirai T., Suzuki K. // *Sci. Reports of Res. Ins. Tohoku Univ. (Sendai, Japan).* 1997. Vol. 43. P. 181.
9. Trueb L. F. // *J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 42. P. 503.
10. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. // *ДАН СССР.* 1988. Т. 302. С. 611.
11. Белошанко А. Г., Букаемский А. А., Кузьмин И. Г., Ставер А. М. // *Физ. горения и взрыва.* 1993. Т. 29. С. 111.
12. Буравцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. *Электрический взрыв проводников и его применение.* М.: Энергоатомиздат, 1990.
13. Носкова Н. Н., Пономарева Е. Г., Глазер А. А. // *ФММ.* 1993. Т. 76. С. 171.
14. Inoe A. // *Nanostruct. Mater.* 1995. Vol. 6. P. 53.
15. Сигел Р. У., Кир Б. Х. // *Консолидированные наноструктуры. Нанотехнология в ближайшем десятилетии /* Ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямс, П. Аливисатос. М.: Мир, 2002.
16. Birringer R., Gleiter H. *Nanocrystalline Materials // Clusters of Atoms and Molecules II /* Ed. H. Haberland. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 384.
17. Суздаев И. П., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В. // *Известия Академии наук. Сер. физическая.* 2003. Т. 67. С. 1025.

18. *Schaefer H. E., Wurschum R., Birringer R., Gleiter H.* // Mater. Sci., Forum. 1987. Vol. 15–18. P. 955.
19. *Максимов Ю. В., Суздалев И. П., Кушнерев М. Я., Арениц Р. А.* // Физика металлов и металловедения. 1974. Т. 37. С. 267.
20. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* // ДАН. 1996. Т. 347. С. 750.
21. *Chettopadhyay S., Ayyub P., Patkar V. R., Multani M.* // Phys. Rev. Condens. Matter. 1995. Vol. 52. P. 13 177.
22. *Hall E. O.* // Proc. Phys. Soc. London. 1951. Vol. 174. P. 25.
23. *Peitch N. J.* // J. Iron Steel Inst. 1953. Vol. 174. P. 25.
24. *Coble R. L.* // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. P. 1 679.
25. *Siegel R. W., Fouger C. E.* // Nanosrtuct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 205.
26. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А., Кузнецов В. Н.* // ФММ. 1996. Т. 81. С. 163.
27. *Inoue A., Kimura H. M., Sasamori K., Mfsumoto T.* // Nanostruct. Mater., 1996. Vol. 7. P. 363.
28. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* // J. Nanoparticle Research. 1999. Vol. 1. P. 485.
29. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 115.
30. *Kizuka T., Nakagami Y., Ohata T.* // Phys. Mag. A. 1994. Vol. 69. P. 551.
31. *Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Кобелев Н. П.* // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 3 155.
32. *Pearson C. E.* // J. Ins. Metals. 1934. Vol. 54. P. 111.
33. *McFadden S. X., Mishra R. S., Valiev R. Z., Zhilyaev A. P., Mukherjee S. V.* // Nature. 1999. Vol. 398. P. 684.
34. *Sherby O. D., Ruano O. A.* // Superplastic Forming of Structural Alloys / Eds. C. E. Patton and C. H. Hamilton. N. Y.: The Metall. Soc. of AIME, 1982. P. 241.
35. *Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P.* // Science. 1992. P. 1 425.
36. *Buffat P., Borel J.* // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2 287.
37. *Nonnenmacher Th. F.* // Phys. Lett. 1975. Vol. 51A. P. 213.
38. *Goll G., Lohneyen H.* // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 559.
39. *Rupp J., Birringer R.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. P. 7 888.
40. *Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U.* // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 511.
41. *Wang J.* // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 747.
42. *Sui M. L., Lu K.* // Nanostruct. Mater. Vol. 6. 1995. P. 2 101.
43. *Андреевский Р. А.* // Успехи Химии. 1997. Т. 66. С. 57.
44. *Brechignac C., Cahuzac Ph., Carlier F., Frutos M. de, Masson A., Mory C., Colliex C., Yoon B.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. R 2084.
45. *Genging Y., Dazhi W., Xianghuai L., Xi W., Shichang Z.* // Surf. Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 214.
46. *Andrievskii R. A., Anisimova I. A., Anisimov V. P., Makarov V. P., Papova V. P.* // Thin Solid Film. 1995. Vol. 261. P. 83.
47. *Sue J. A.* // Surf. Coat. Technol. 1993. Vol. 61. P. 115.
48. *Bendavid A., Martin P. J., Netterfield R. P., Kinder T. J.* // Surf. Coat. Technol. 1995. Vol. 70. P. 97.
49. *Andrievski R. A., Belocon' I. A., Fuksman Z. Kh.* // High Performance Ceramic Films and Coating / Ed. P. Vincenzini. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 469.
50. *Andrievski R. A., Anisimova I. A., Anisimov V. P.* // Thin Solid Films. 1991. Vol. 205. P. 171.

Глава 14

Матричные и супрамолекулярные нанокластеры и наноструктуры

*И хрупкой раковины стены,
Как нежилого сердца дом,
Наполнишь шепотами пены,
Туманом, ветром и дождем...*

О. Мандельштам

Можно сказать, что матричные нанокластеры и наноструктуры представляют собой наиболее распространенную в природе часть наносистем. К подобным объектам следует отнести как кластеры металлов в неметаллической, органической матрице и в полимерах в виде разновидности таких наноструктур, так и саму макромолекулярную, полимерную матрицу, как основную часть подобных наноструктур, которая может содержать или не содержать в своем каркасе неорганические фрагменты (например, гибридные полимеры), а также различного рода супрамолекулярные организованные наноструктуры. К высокоорганизованным наносистемам относятся такие биополимеры, как белки и нуклеотиды. Эти объекты обладают сложной иерархической структурой и разнообразными уникальными свойствами, из которых в этой главе мы выделим атомную динамику, отображающую иерархичность структуры таких систем. По степени сложности подхода к рассмотрению наноструктуры целесообразно выделить собственно нанокластеры в полимерной матрице, наноструктуру и организацию полимерной матрицы и группу биополимеров.

14.1. Нанокластеры металлов и оксидов металлов в матрице органических веществ

Матрица полимера или активированного угля включает нанопоры, в которых как в нанореакторе могут проходить химические реакции, приводящие к образованию нанокластеров. Скорость таких реакций возрастает по сравнению со скоростью проведения реакции в макроскопическом пространстве, а размер кластера регулируется размерами нанопоры подобно нуклеации кластеров в обратной мицелле. Простая нуклеация

с образованием нанокластеров в замкнутой поре из раствора или твердотельной реакции сопровождается образованием критического минимального размера кластера (см. гл. 5)

$$n_{\min} = \frac{32\alpha^3}{3\rho^2\Delta\mu^3}, \quad (14.1)$$

где α — плотность поверхностной энергии кластера, ρ — плотность кластера, $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала при образовании кластера.

Максимвальный размер кластера в нанопоре

$$n_{\max} \approx n_0 \frac{\Delta\mu}{2 + \Delta\mu} \quad (14.2)$$

определяется количеством атомов в нанопоре n_0 , из которых образуется кластер, т. е. должен увеличиваться с увеличением размера нанопоры. В то же время минимальный критический размер зародыша в поре определяется термодинамикой нуклеации и исходной концентрацией атомов кластера в пространстве, что с ростом размера поры приводит к образованию нескольких кластеров меньшего размера в одной поре. Скорость нуклеации в нанопоре возрастает из-за понижения потенциального барьера нуклеации ΔG вследствие влияния стенки поры (фактор гетерогенности $K \ll 1$) согласно уравнению

$$\Delta G = \frac{16\pi\alpha^3 K}{3\rho^2\Delta\mu^2}. \quad (14.3)$$

Таким образом, в пористых материалах с размерами пор до 10 нм могут образовываться изолированные нанокластеры с размерами от одного до нескольких нанометров [1] в зависимости от размера поры и исходной концентрации.

Нанокластеры металлов и оксидов металлов такого малого размера обладают особой атомной динамикой, которая может проявляться как динамика движения атомов внутри кластера и движения кластера как целого внутри поры.

Рассмотрим вначале пример движения кластера как целого в нанопоре ионообменной сульфосмолы — на основе сополимера стирола и дивинил бензола [2].

Эти наносистемы представляют собой весьма удобные объекты для наблюдения и изучения подобных свойств, поскольку позволяют менять размер пор, меняя степень сшивки сополимера стирола и дивинилбензола за счет разной степени сшивки стирола дивинилбензолом (1, 2 и 12 %). В таких матрицах в результате ионного обмена с последующей нуклеацией за счет изменения рН среды образовывались нанокластеры гидроксила железа с размером около 3 нм. За счет сшивок, которые ограничивают диффузию нанокластеров гидроксида железа в сополимере, нанокластеры оказываются помещенными в ячейки варьируемых размеров. Изучение

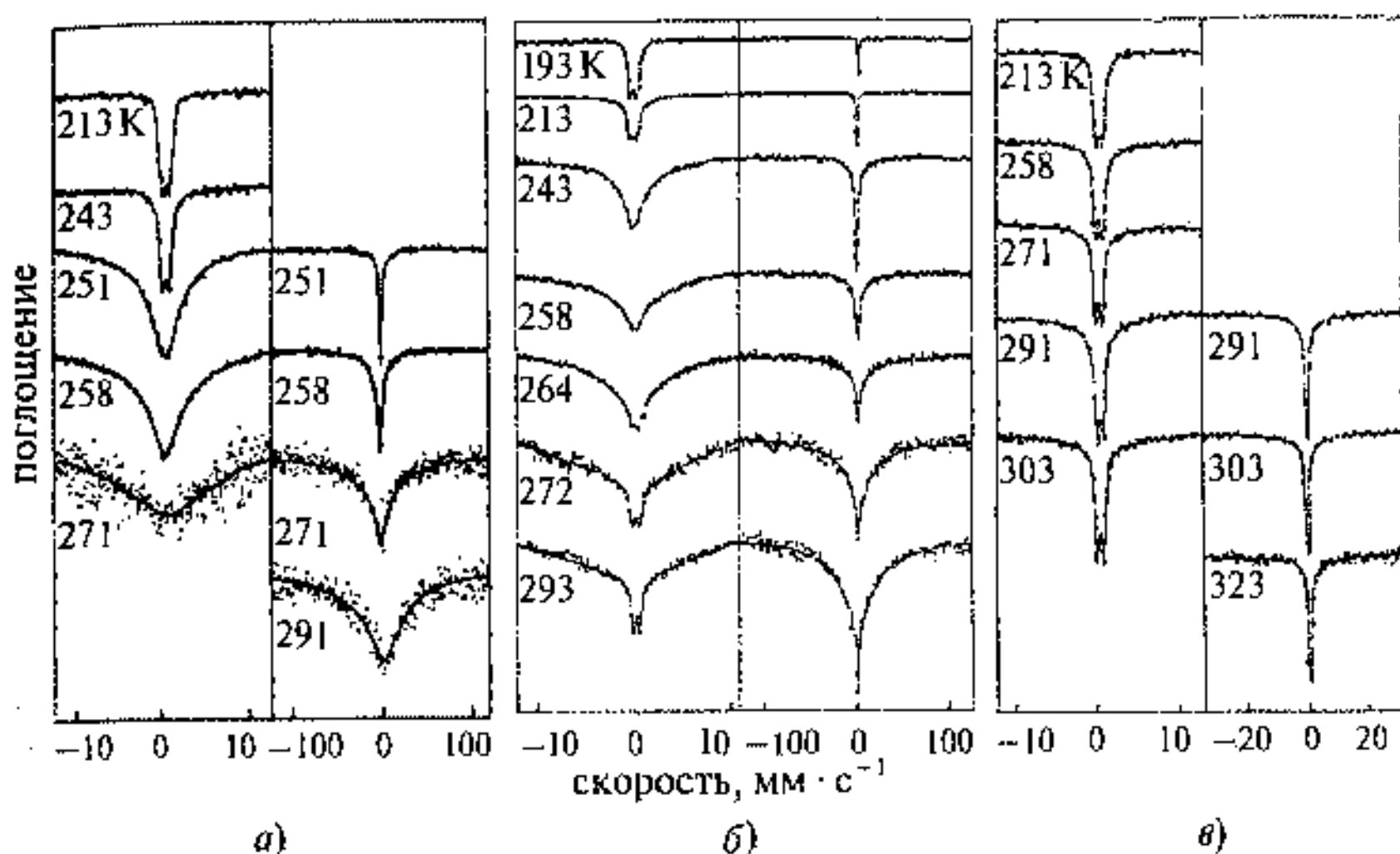


Рис. 14.1. Мессбауэровские спектры гидроксида железа в ионообменном сульфокатионите при разных температурах: а) 1 %; б) 2 %; в) 12 % сшивки [2]

кластерной и атомной подвижности проводилось с помощью мессбауэровской спектроскопии, которая представляет собой эффективный метод для исследования именно микроскопических аспектов атомного движения. На рис. 14.1 представлены мессбауэровские спектры кластеров гидроксида железа в полимерных матрицах с разной степенью сшивки.

Эти спектры получены в двух диапазонах — обычном спектроскопическом (при относительной скорости источника и поглотителя до $10 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) и высокоскоростном — высокоэнергетическом (до $100 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$). Высокоэнергетические спектры позволяют исследовать атомно-молекулярные движения с изменением энергии на порядок величины больше, чем обычные спектры, и изучать широкомасштабные движения, например за счет диффузии. Спектры на рис. 14.1 состоят из широкой (высокоскоростной) и узкой компонент, причем появление и исчезновение широкой компоненты и полуширина узкой компоненты зависят от температуры и размера поры (степени сшивки). Ширина линий узкой и широкой компоненты зависит от масштаба диффузионного движения кластера внутри поры. Довольно эффективной моделью для подобных движений представляется модель броуновского осциллятора в поле некоторого потенциала. Форму потенциала и скорость диффузии можно найти из температурной зависимости площади узкой компоненты и анализируя форму широкой компоненты. В этом приближении мессбауэровский спектр состоит из лоренцевых компонент с неуширенными линиями, имеющими интенсивность

$$A = z^{-2} \left| \int \exp \{ i \mathbf{k} \mathbf{R} \} \exp \left\{ \frac{-U(\mathbf{R})}{kT} \right\} d^3 \mathbf{R} \right|^2. \quad (14.4)$$

Здесь

$$z = \int \exp \left\{ \frac{U(\mathbf{R})}{kT} \right\} d^3\mathbf{R}^2,$$

k — волновой вектор излучения, \mathbf{R} — радиус кластера.

Анализ функции $A = f(T)$ дает возможность воспроизвести потенциал движения $U(\mathbf{R})$. Изучение температурной зависимости $A = f(T)$ для

образца с 2% сшивки дает $A = 0,06$ ($T = 264 \div 243$ К) и форму потенциала в виде квадратной (сферической) ямы с упругими стенками (рис. 14.2).

Если предположить, что в сферической ячейке радиуса b только коэффициент диффузии зависит от температуры, то

$$A = \frac{g(\sin kb - kb \cos kb)^2}{(kb)^6}. \quad (14.5)$$

Для $kb = 3,6$ радиус потенциальной ямы равен $0,5 \text{ \AA}$. Мессбауэровский спектр, рассчитанный по таким параметрам, хорошо согласуется с экспериментальным.

Увеличение размера ячейки (образец a) приводит к увеличению радиуса ямы до $0,62 \text{ \AA}$, а уменьшение (образец θ) — к полному ограничению

движения кластера, (кластер зажимается стенками поры). При рассмотрении таких кластерных движений следует учитывать, что катиониты находились в гидратированной форме, поэтому все спектры были получены при температурах ниже замерзания воды, но при таких температурах, где проявлялись различного рода диффузионные движения. Внутриатомные движения не рассматривались. В этой связи дегидратация и высушивание матричных наносистем должны привести к потере кластерами диффузионной подвижности и проявлению собственно атомной внутрикластерной подвижности.

Подобное исследование проведено для матричной наносистемы на основе активированного угля с кластерами оксидов железа и европия в порах [3].

Как уже ранее отмечалось, для нанокластеров определяющим фактором для внутрикластерной динамики является состояние поверхности кластеров и их взаимодействие с матрицей. Внутрикластерная атомная динамика исследовалась на двух наносистемах:

1. Активированный уголь СКМ, полученный пиролизом сополимера стирола и дивинилбензола, пропитывался водным раствором нит-

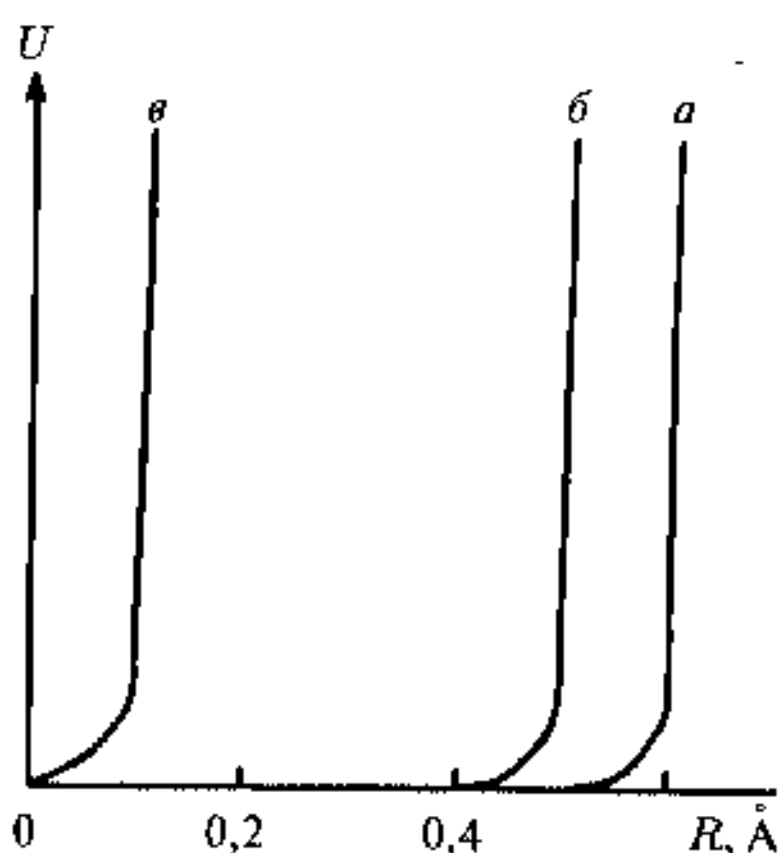


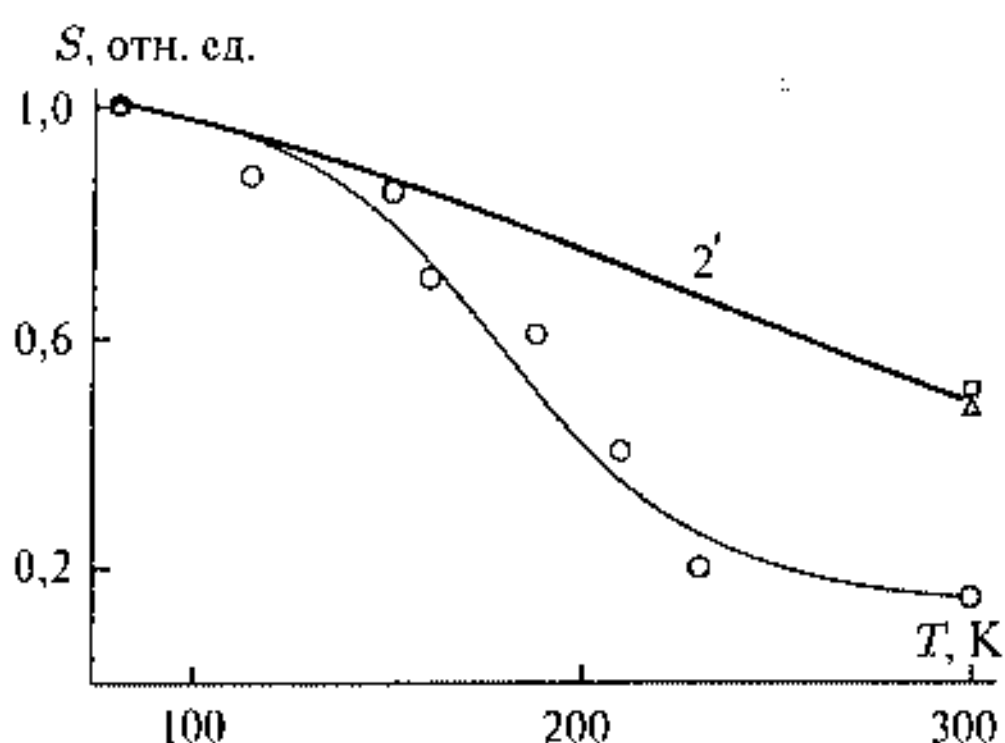
Рис. 14.2. Форма потенциала, описывающего движение кластеров гидроксида железа в образцах a), b) и θ) (обозначения на рис. 14.1)

рата европия с последующей сушкой и прокаливанием при 600°C в атмосфере гелия.

- Активированный уголь СКМ пропитывался нитратом европия, выдерживался для осуществления ионного обмена между ионно-обменными центрами активированного угля и ионами европия. Затем в наносистему добавлялся раствор хлорного железа и наносистема прокаливалась при 600°C в атмосфере гелия.

Для обеих наносистем были получены мессбауэровские спектры при разных температурах измерения, которые показали наличие только атомных внутрикластерных движений и отсутствие движений кластера как целого. На рис. 14.3 представлена температурная зависимость изменения площадей $S = f(T)$ мессбауэровских спектров наносистем 1 и 2.

Рис. 14.3. Температурная зависимость спектральных площадей наносистемы 1 (Eu_2O_3) и наносистемы 2 ($\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$): \circ — экспериментальные данные наносистемы 2 для кластеров Eu_2O_3 , Δ — экспериментальные данные для наносистемы 1 для кластеров Eu_2O_3 , \square — экспериментальные данные для наносистемы 2 для кластеров Fe_2O_3 , $2'$ — результат расчета для кластеров Eu_2O_3 в наносистеме 1 при $\theta_D = 290\text{ K}$



Зависимости $S = f(T)$ для наносистем 1 и 2 носят разный характер. Для наносистемы 2 (кластеры Eu_2O_3) наблюдается температурная зависимость $S = f(T)$, которая имеет характер фазового перехода типа плавления в области 200 K, для наносистемы 1 (кластеры Eu_2O_3) и наносистемы 2 (кластеры Fe_2O_3) температурные зависимости $S = f(T)$ подобны твердому телу. Уменьшение площади под спектрами для всех случаев связано с возрастанием среднеквадратичных смещений атомов с повышением температуры. Результаты $S = f(T)$ для наносистемы 1 (кластеры Eu_2O_3) и наносистемы 2 (кластеры Fe_2O_3) могут быть аппроксимированы с помощью дебаевской модели атомных движений в твердом теле, при которой величина

$$S = f(T) \sim f_a = \exp\{-2w\}, \quad (14.6)$$

где

$$2w = \frac{2E_R}{k\theta_D} \cdot \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int x \frac{dx}{\exp\{x\} - 1} \right],$$

E_R — энергия отдачи ядра ($E_R(^{151}\text{Eu}) = 1,65 \cdot 10^{-3}\text{ эВ}$, $E_R(^{57}\text{Fe}) = 1,9 \cdot 10^{-3}\text{ эВ}$).

Результаты расчета приведены на рис. 14.3 сплошной линией. Модельный расчет дает следующие величины: $\theta_D = 290$ К (Eu_2O_3), $\theta_D = 300$ К (Fe_2O_3). Сравнение этих данных с величинами θ_D для массивных тел приводит к выводу о значительном снижении θ_D для кластеров. Возрастание атомной подвижности и уменьшение величин θ_D связывается со значительным вкладом поверхности и взаимодействий кластера с матрицей в атомную динамику кластеров. Оценки влияния поверхности дают максимальный размер для кластеров оксида европия около 10 нм, а для оксида железа еще менее — 5 ÷ 6 нм. Кроме кластеров Fe_2O_3 , в наносистеме 2 наблюдаются также нанокристаллиты Fe_3O_4 , атомная динамика которых уже не отличима от массивного магнетита.

Для кластеров Eu_2O_3 в наносистеме 2, как это следует из рис. 14.3, при повышении температуры наблюдается резкое падение величины S , что может быть связано с плавлением кластера в наносистеме. Такое уменьшение температуры фазового перехода кластера (T_{cr}) по сравнению с температурой плавления массивного материала (T_0) объясняется в рамках термодинамической модели кластера (см. гл. 5), связывающей изменение температуры перехода $\Delta = T_0 - T_{cr}$ с радиусом кластера R

$$R = \frac{3\Delta\sigma}{\rho q} \left(\frac{T_0}{\Delta T} \right), \quad (14.7)$$

где $\Delta\sigma$ — изменение поверхностного натяжения границы кластера при его плавлении, q — теплота плавления, ρ — плотность кластера. Используя величины $T_0 = 2500$ К, $q = 75,4$ кДж · моль⁻¹, $\rho = 6,5 \cdot 10^6$ кг · м⁻³, можно оценить значение $R_{cr} = 2$ нм, которая соответствует максимальной величине кластера оксида европия в изолированном состоянии. Взаимодействие кластера с матрицей угля должно приводить к уменьшению этого размера. Такой малый размер кластера, включающий, вероятно, несколько десятков атомов европия, подвержен тепловым флуктуациям, приводящим к возникновению особого твердо-жидкого состояния, сопровождающего его плавление. В рамках увеличения кластерной атомной подвижности и среднеквадратичных смещений атомов плавление нанокластера трактуется как проявление критерия Линдемманна (гл. 5), когда среднеквадратичная амплитуда атомов кластера сравнивается или превышает одну десятую постоянной кристаллической решетки.

Влияние матрицы проявляется благодаря следующим факторам. Окисленный активированный уголь СКМ обладает набором микро- ($R \ll 1,7$ нм), мезо- ($1,7 < R < 100$ нм) и макро- ($R > 100$ нм) пор с объемными долями 0,04, 0,15, 0,17 соответственно. Объем микропор заметно меньше и не определяет динамические свойства наносистемы. Для наносистемы 1 нуклеация кластеров оксида европия происходит, главным образом, в мезопорах. Проквливание наносистемы приводит к спеканию и укрупнению первичных кластеров. Для наносистемы 2 нуклеация оксида европия также начинается с обменных центров в мезопорах, однако последующая нуклеация кластеров оксида железа приводит к укрупнению

только кластеров оксида железа и при нагревании наносистемы и спекании препятствует росту кластеров Eu_2O_3 . В макропорах активированного угля образуется хорошо охарактеризованная с помощью рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 . Необходимо отметить, что несмотря на плавление кластеров оксида европия в мезопорах активированных углей, все же наблюдается остаточная величина $S \neq 0$ при комнатной температуре. Этот эффект вероятно связан с влиянием нанокластеров оксида, которые находятся в микропорах матрицы. В этом случае, несмотря на малый размер, кластер сильно взаимодействует с матрицей, что приводит к $\Delta\sigma \rightarrow 0$ и исчезновению эффекта плавления кластеров при пониженной температуре.

Эффекты сильного взаимодействия с матрицей могут проявиться и играть большую роль еще в одном применении наносистемы — создании нанокластеров и матричной наносистемы, которые выступают в качестве носителя различного рода медицинских препаратов в организмах. Наносистема на основе активированного угля с нанокластерами металлов и оксидов металлов в мезопорах может служить эффективным переносчиком при направленном транспорте лекарств. Если включить магнитные кластеры в поры наносистемы, то, воздействуя магнитным полем, можно добиться направленного транспорта лекарственных молекул и белков, при одновременном включении в поры магнитных кластеров и лекарств.

Такая наносистема была получена путем пропитки активированного угля для медицинских целей водным раствором оксалата железа с последующим прокаливанием при 300°C до термического разложения соли и восстановлением в токе водорода при 600°C за времена $15 \div 60$ мин [4].

Рентгеноструктурный анализ по уширению линий и результаты мессбауэровских данных позволяют заключить, что в порах активированного угля после твердотельной реакции разложения оксалата железа содержатся кластеры оксида железа с размерами около 7 нм и кластеры металлического железа с размерами 15 нм. После восстановления в токе водорода в течение 60 мин размер кластеров увеличивался до 12 нм для оксида железа и 30 нм для металлического железа. Магнитное взаимодействие таких металлических кластеров в поле $0,1 \div 1,2$ Тл вполне достаточное для эффективного транспорта в жидкой среде (расчеты показывают, что для обеспечения практически необходимой скорости в русле жидкости удельная намагниченность должна достигать величин $60 \div 70$ эме \cdot г $^{-1}$).

Для изучения взаимодействия кластера с матрицей угля было проведено сравнение адсорбционной емкости пор угля, содержащих 10, 15 и 22 вес. % железа (S_1 , S_2 , S_3 соответственно) для микро-, мезо- и макропор. Удельные объемы мезо- и макропор в зависимости от времени восстановления кластеров и для разного количества железа представлены на рис. 14.4.

Наблюдается значительное увеличение объема пор, особенно мезопор, при увеличении содержания железа в порах, кроме объема микропор, объем которых практически неизменен. Увеличение свободного для сорбции бензола объема пор при возрастании содержания железа в поре в два

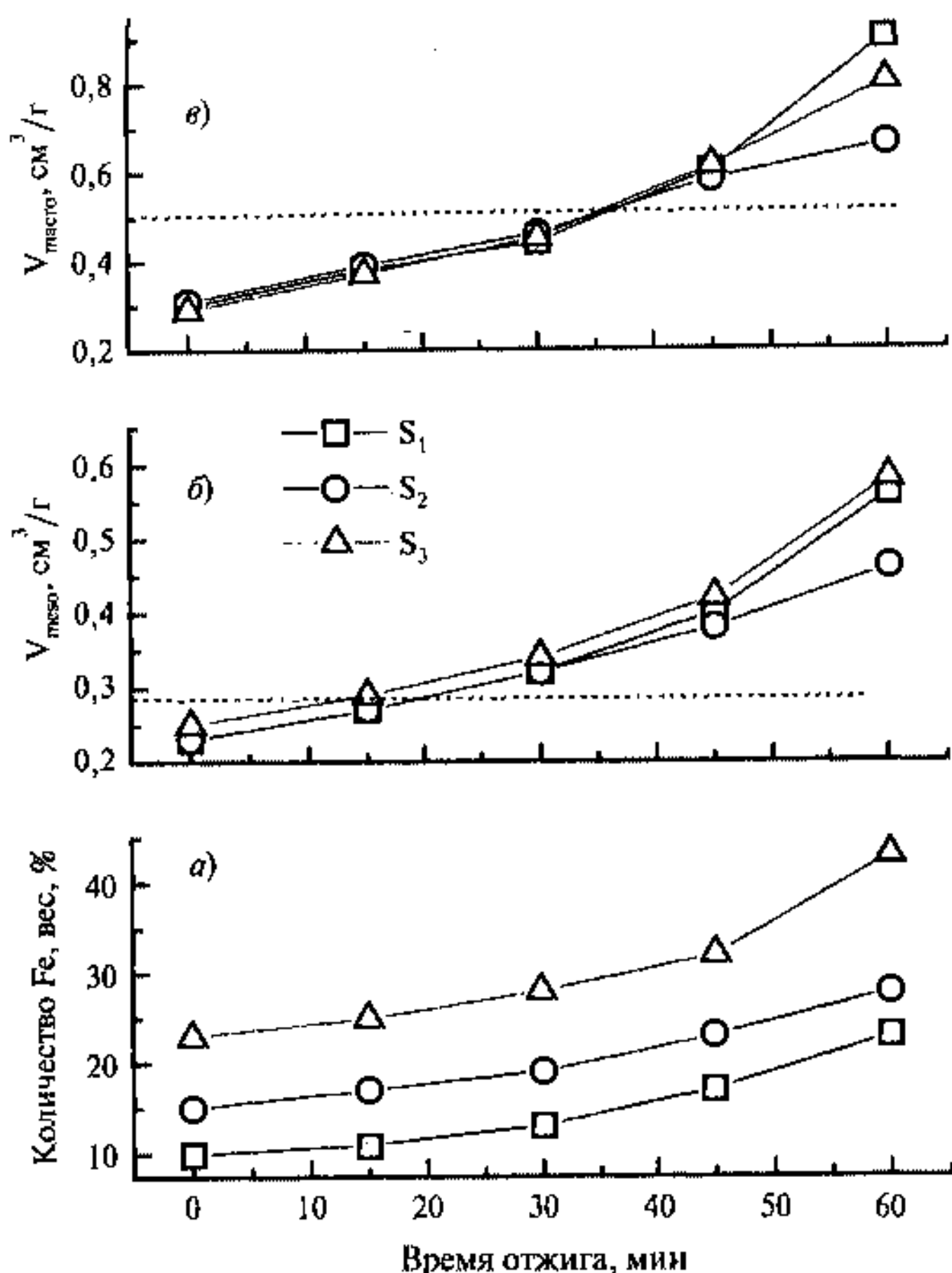


Рис. 14.4. Зависимости содержания железа в активированном угле (а), объема мезопор (б) и объема макропор (в) от времени восстановления для образцов S_1 , S_2 , S_3 . Пунктирная линия на рисунках б и в показывает первоначальный объем мезо- и макропор в отсутствие кластеров железа

раза представляет собой на первый взгляд парадоксальный результат. Однако этот результат легко объясним, если принять во внимание взаимодействие кластера металлического железа с матрицей угля. Увеличение объема поры происходит вследствие удаления атомов углерода поры с образованием метана, который фиксируется хроматографически. Подобный каталитический процесс, где катализатором выступает железо, приводит к своеобразному выжиганию стенок поры и к увеличению объема поры.

Увеличение объема поры в активированном угле, включающем достаточно крупные кластеры железа, создает благоприятную основу для

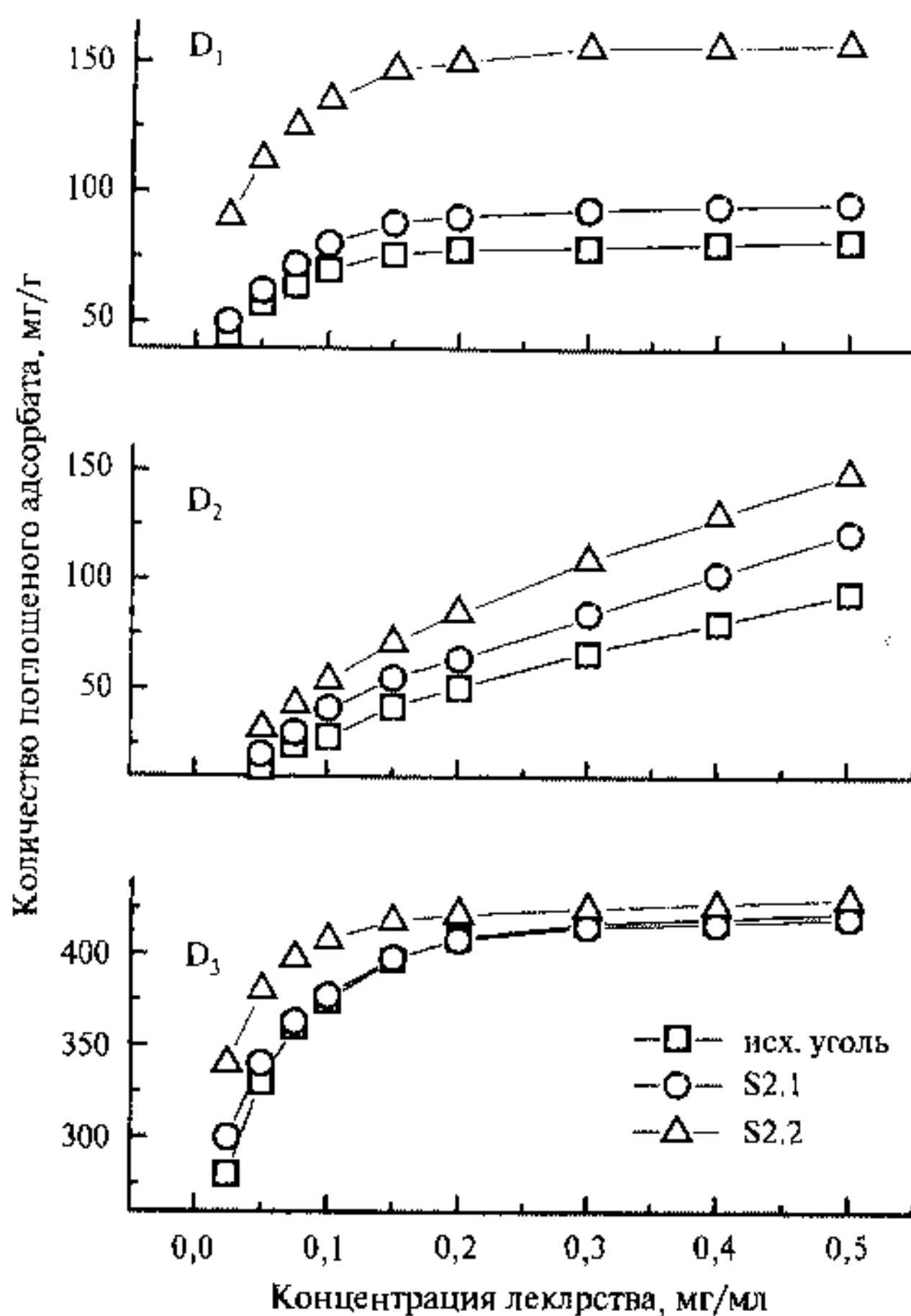


Рис. 14.5. Изотермы адсорбции водных растворов витамина В₁₂ (D₁), стрептомицина (D₂) и левомецитина (D₃) на наносистемы S2.1 и S2.2 и исходный активированный уголь, не включающий кластеры железа

дополнительной сорбции в ту же пору молекул с большим молекулярным весом и размерами, например молекул лекарственных веществ.

На рис. 14.5 приведены данные сорбции некоторых лекарственных веществ: витамина В₁₂ (D₁), стрептомицина (D₂) и левомецитина (D₃) на образцах наносистем S2.1 и S2.2, полученных за времена восстановления наносистем 30 и 45 мин соответственно.

Сравнение адсорбционных свойств витамина В₁₂ (кобаламина) (D₁) приводит к заключению о том, что адсорбционная емкость наносистемы S2.1 возрастает на 10%, а образца S2.2 в два раза по сравнению с исходным активированным углем, не включающим кластеры железа. Подобный ре-

зультат получен для сорбции стрептомицина с молекулярным весом, меньшим, чем для B_{12} , но все же значительным — 781 а. е. м. Здесь также происходит увеличение адсорбционной емкости для S2.1 и S2.2 соответственно (D_2). Для молекулы с существенно меньшим молекулярным весом — левомицитина ($M = 330$ Да) подобного эффекта не наблюдается. Все три наносистемы показывают примерно одинаковую адсорбционную емкость.

Сорбционные результаты свидетельствуют о влиянии увеличения размера пор при восстановлении и увеличении размера кластера на сорбцию именно больших молекул, поскольку для малых молекул типа левомицитина размер пор сорбента гораздо менее критичен. Таким образом, достаточно очевидно направление для создания наноматериалов направленного транспорта лекарств в различного рода системах.

14.2. Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры

Основу подобных структур, имеющих огромное значение для материаловедения, составляют органические молекулы, организованные в сложные, иерархические наноструктуры [5–8].

Организация таких наноструктур, начиная с молекулярного уровня, включает дизайн твердотельной или жидкокристаллической архитектуры путем соответствующего подбора молекул, расстояния между ними и синтеза; организацию молекулярных ансамблей с использованием супрамолекулярных взаимодействий; организацию иерархических структур и композиций на наноуровне; создание и развитие наноматериалов с изменяющимися в процессе функционирования свойствами.

Наноструктуры, включающие строительные блоки в виде молекул, наиболее распространены и относятся к мономерным, олигомерным или полимерным структурам, которые могут обладать огромными молекулярными весами в сотню тысяч дальтон. Структуры таких наносистем могут быть чрезвычайно разнообразны, виды молекулярных блоков приведены на рис. 14.6 [9].

Протяженные полимерные структуры организуются через ковалентные или координационные связи в одномерные полимеры (А), двумерные полимеры и структуры (Б) или трехмерные (В и Г) полимерные сетки, гели и дендримеры.

Структура полимеров и супрамолекулярных структур и их атомно-молекулярная динамика может быть характеризована такими понятиями, как конфигурация молекул, обеспечиваемая химическими связями между атомами; конформация молекул, которая связана с геометрическим распределением атомов и фрагментов; молекулярная упаковка или третичная структура, определяемая межмолекулярными взаимодействиями.

Супрамолекулярные наноструктуры представляют собой следующую за полимерами область наноматериалов, которая основана на молекулярном взаимодействии отдельных блоков за счет водородных, вандерваальсовых взаимодействий. Такие наноструктуры позволяют целенаправленно

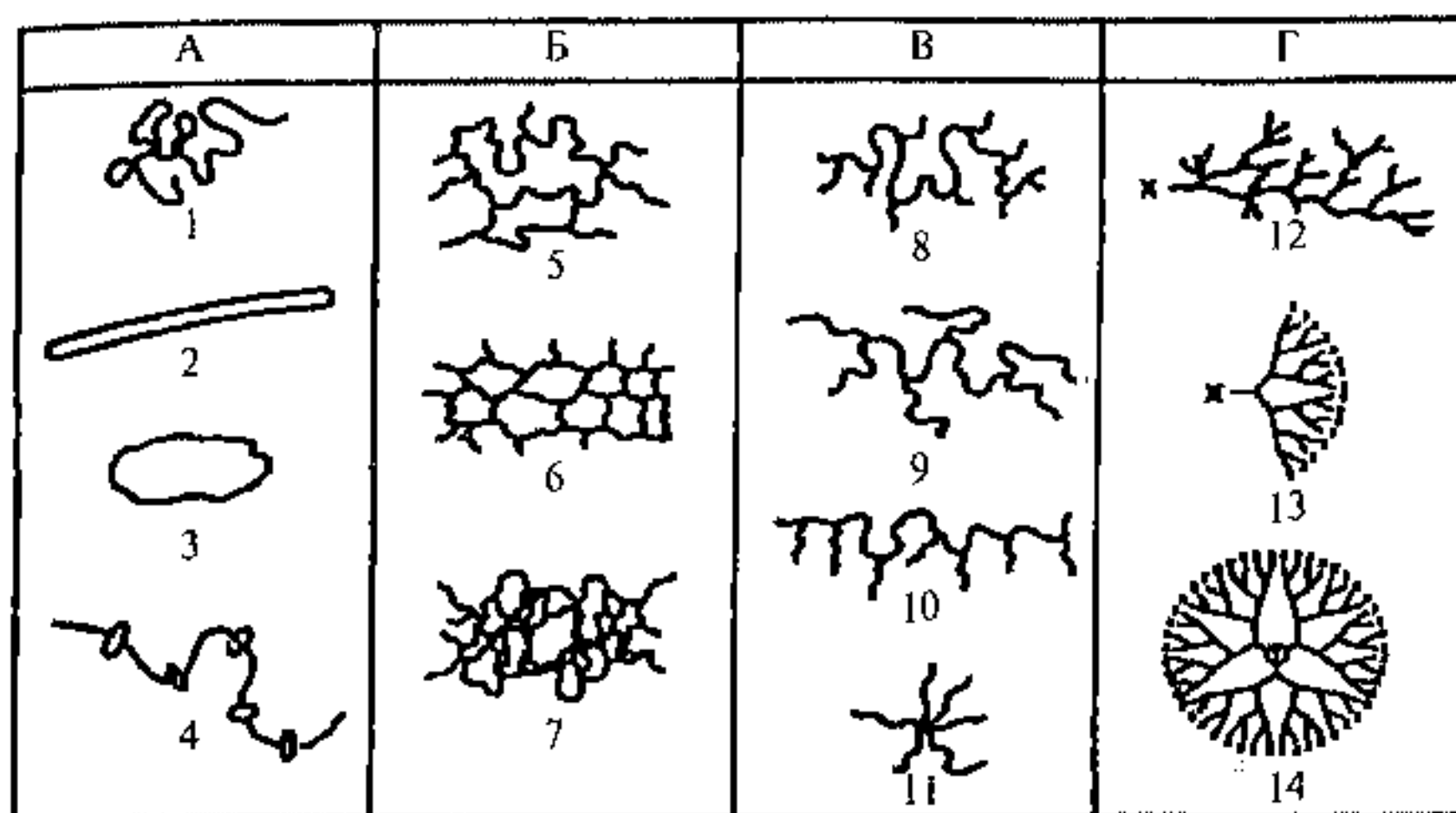


Рис. 14.6. Молекулярные блоки, участвующие в организации макромолекулярных наноструктур: А, Б, В и Г — линейные, сшитые, разветвленные и дендритные полимеры соответственно; форма молекулы: 1 — гибкий клубок, 2 — твердый стержень, 3 — цикл, 4 — полиротаксан, 5 — слабосшитый, 6 — плотносшитый, 7 — взаимопроникающие сетки, 8 — произвольно разветвленный (короткие цепи), 9 — произвольно разветвленный (длинные цепи), 10 — гребнеобразный, упорядоченно разветвленный, 11 — звездообразный упорядоченно разветвленный, 12 — произвольно сверх разветвленный, 13 — контролируемо сверхразветвленный, 14 — упорядоченный дендрон и дендример [9]

изменять молекулярные взаимодействия и синтезировать супрамолекулярные структуры и полимеры за счет самосборки мономерных компонентов. На рис. 14.7 приведены некоторые примеры возможных типов супрамолекулярных структур.

При самосборке супрамолекулярных структур определяющее значение имеют процессы молекулярного распознавания. Направленное изменение межмолекулярных взаимодействий открывает возможности перед супрамолекулярной инженерией молекулярных комплексов и полимеров. Синтез наноматериалов на такой основе может применяться с применением молекулярных шаблонов (темплатный синтез) и включением кластеров металлов для расширения возможностей применения.

Следующим этапом, включающим усложнение наноструктур в смысле интеллектуального содержания, следует считать наноструктуры, которые могут менять свою организацию в процессе функционирования. В качестве примера приведем на рис. 14.8 наноструктуру на основе полимера, включающего нанопоры и кластеры катализатора [10].

Поры в полимере включают мономер, который может полимеризоваться при определенных условиях, например при окислении в присутствии катализатора. Тогда возникновение трещины в материале и расширение ее вглубь материала приведет к разгерметизации поры,

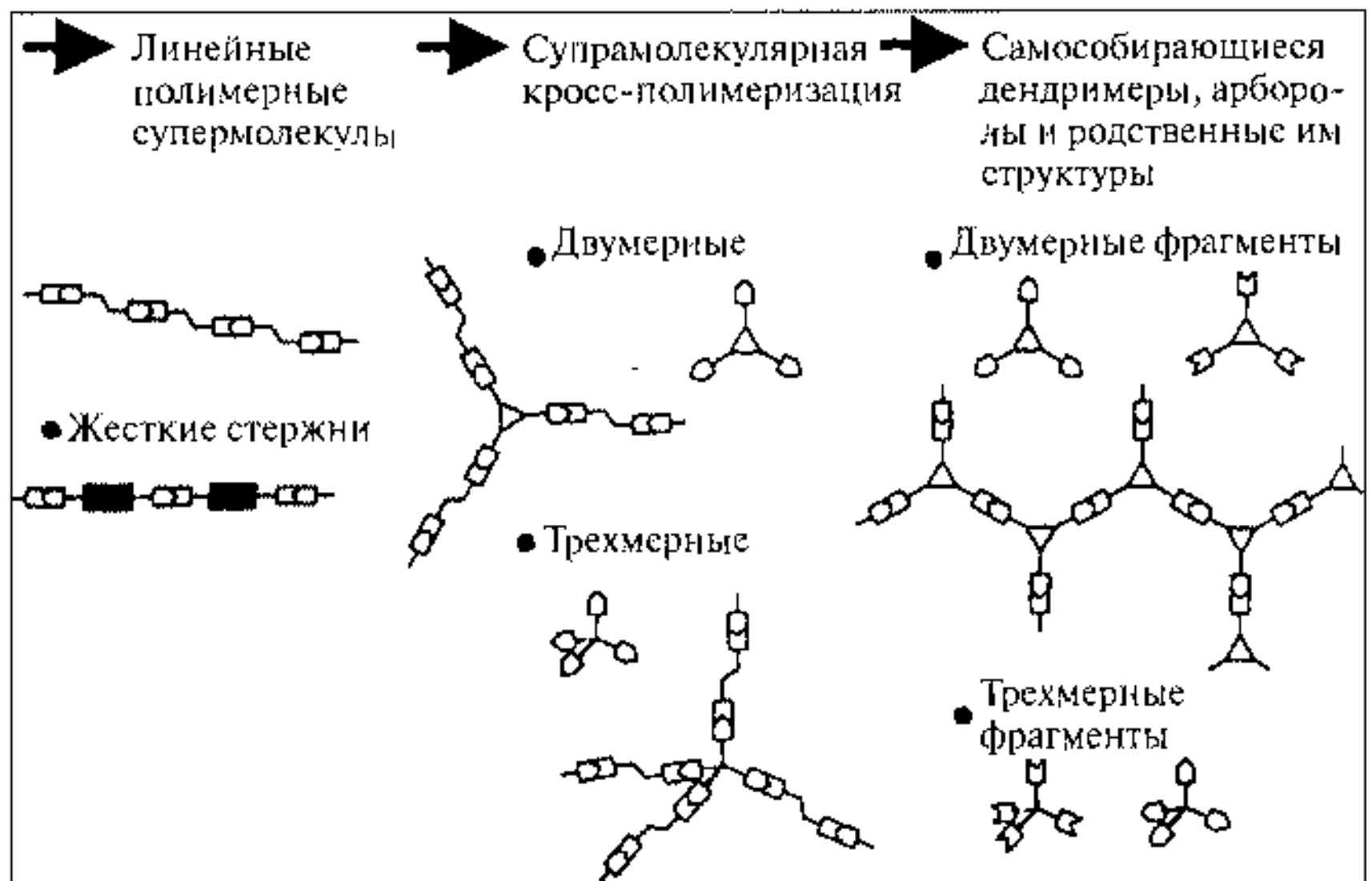


Рис. 14.7. Схемы супрамолекулярных структур, основанных на принципе молекулярного распознавания и самосборки

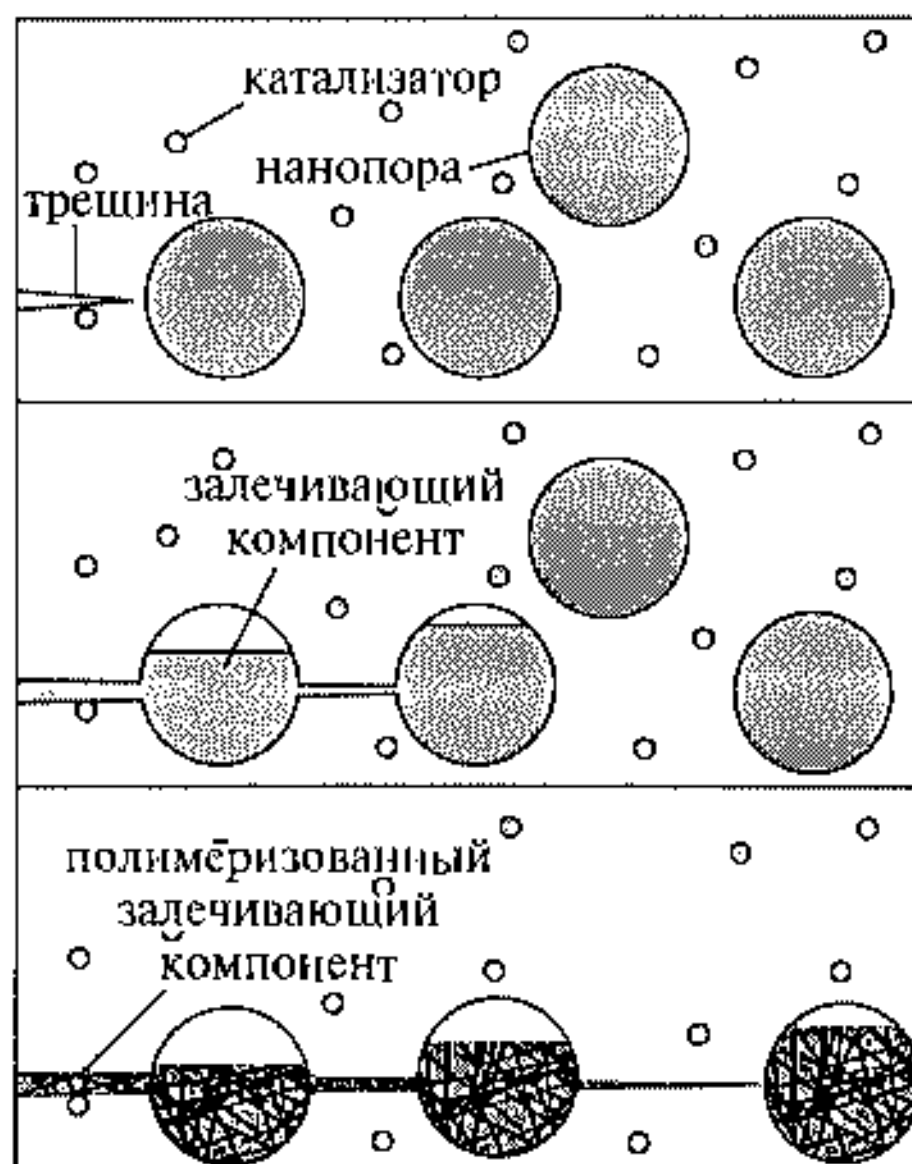


Рис. 14.8. Самопроизвольная ликвидация трещины в полимерном нанокompозите [10]

содержание которой полимеризуется под действием проникающей извне среды и катализатора. Этот процесс приводит к самозалечиванию трещины. Таким образом, подобную наноструктуру можно рассматривать как интеллектуальный материал, который меняет свою структуру, подстраиваясь под изменяющиеся условия.

Формирование наноструктуры макромолекул и полимеров должна быть рассмотрено также со стороны макроструктуры. Образованная первоначально полимерная макроструктура представляет собой аморфную неравновесную, диссипативную систему, эволюция которой приводит к организации отдельных наноблоков, в частности к возникновению нано-

кристаллических полимерных блоков. Здесь уместно провести параллель с получением нанокристаллитов из аморфных сплавов либо путем нуклеации и роста нанокластеров, либо путем спинодального распада. В случае полимеров могут образовываться нанокристаллиты с размерами $10 \div 20$ нм. Однако длина индивидуальной молекулы значительно превосходит этот размер. Так, например, полностью выпрямленная макромолекула полиэтилена с молекулярным весом 50 000 а. е. м. имеет длину около 450 нм. Это приводит к тому, что одна и та же макромолекула может последовательно проходить через ряд кристаллитов и аморфных областей (рис. 14.9).

Жесткие макромолекулы должны кристаллизоваться в выпрямленной конформации с образованием кристаллитов с выпрямленными цепями, гибкие макромолекулы складываются и возвращаются в один и тот же кристаллит со сложенными цепями (рис. 14.9 б). Такой кристаллит представляет собой типичную морфологическую форму для гибкоцепных кристаллитов.

Размер такой нанокристаллической области можно оценить из термодинамических соображений, приравняв химические потенциалы аморфной и кристаллической фазы во время кристаллизации аморфного полимера. Продольный размер кристаллитов l_g , которые образуются при температуре кристаллизации T , определяется [11]

$$l_g = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f \Delta T \rho_c}, \quad (14.8)$$

где σ_e — торцевая поверхностная энергия, Δh_f — удельная теплота плавления, ρ_c — плотность, T_m^0 — равновесная температура плавления, $\Delta T = (T_m^0 - T)$ — температура переохлаждения. В соответствии с этим выражением, размер нанокристаллитов можно варьировать путем изменения химического состава полимера (σ_e и Δh_f) и температуры кристаллизации.

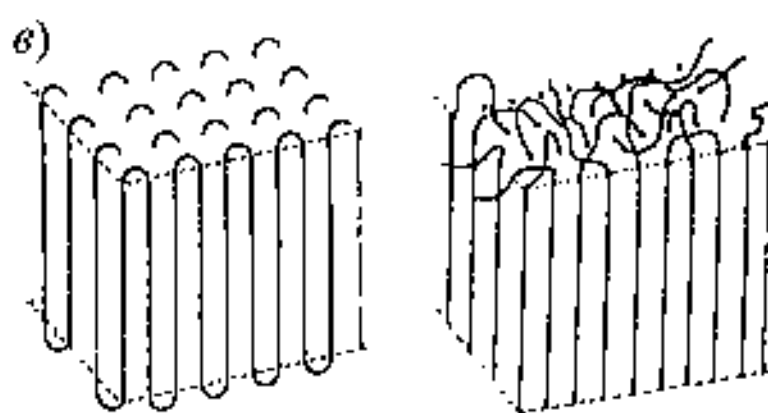
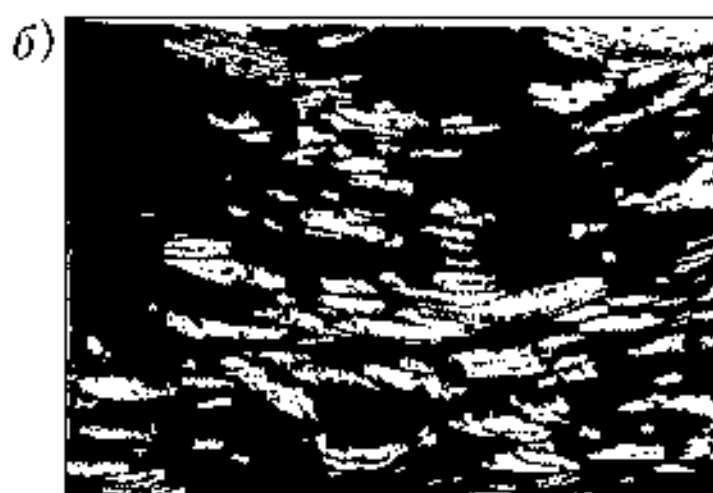
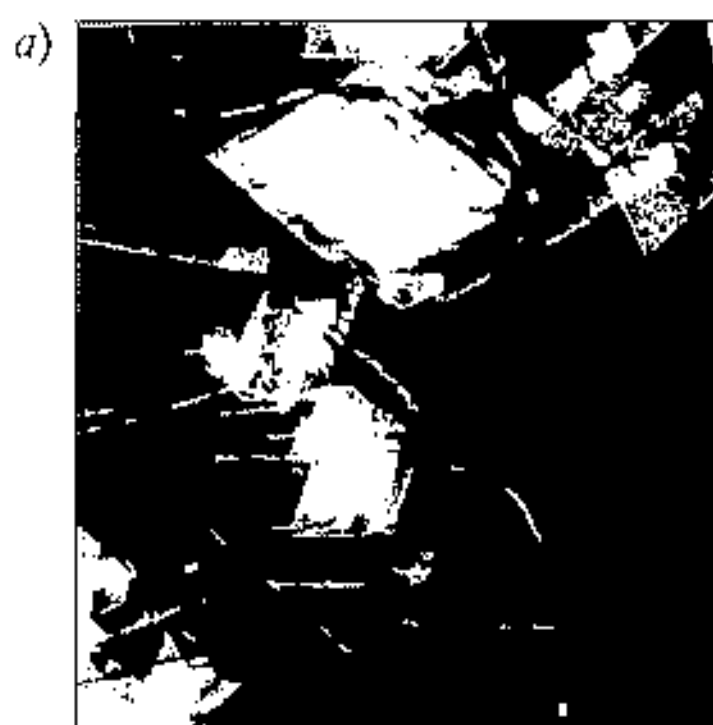


Рис. 14.9. Электронные микрофотографии кристаллитов полиэтилена (а), стопки ламеллярных кристаллов (б) и схемы построения кристаллитов с гибкими и жестким макромолекулами (в)

Формирование нанокристаллических полимеров требует одинаковых компонент, поэтому гораздо большие вариации структуры и свойств возникают для композитных и гибридных полимерных материалов. К таким композитным полимерным материалам относятся: материалы, полученные на основе золь-гель технологии, позволяющие получать композитные нанокластеры с переменным составом на микроскопическом уровне; интеркаляционные композиты, которые имеют слоевую структуру, и матричные (темплатные) структуры. Во всех этих материалах имеется нанометровый размер, который, однако, не требует соблюдения определенного ближнего порядка на атомном уровне, как в кристаллах, что позволяет чрезвычайно широко варьировать состав и свойства композитов.

Золь-гель процесс — удобный путь получения высокодисперсных материалов, которые называют иногда керамерами, основанный на неорганических реакциях полимеризации. Оксополимеры, полученные золь-гель технологией, обладают пористой структурной сеткой с размером пор $1 \div 10$ нм. Для формирования гибридных неорганических и органических полимерных материалов ведущую роль играют межфазные взаимодействия. Эффективным способом получения гибридных нанокompозитов являются методы, при которых происходит одновременное формирование органической и неорганической сеток. Так, на рис. 14.10 показано формирование неорганического кластера оксида кремния в полимерной матрице полиэфирсульфона [8] и схема возможной гибридной организации неорганического кластера в полимерной сетке.

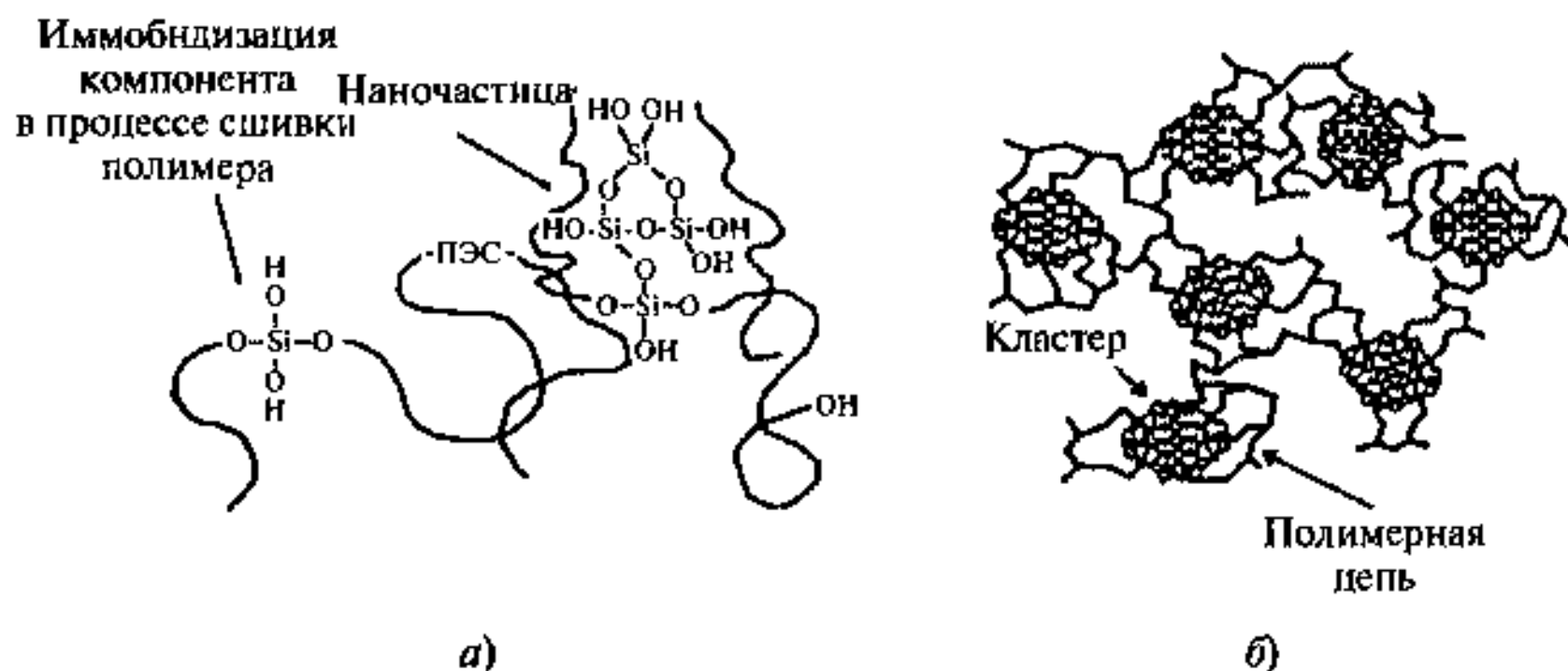


Рис. 14.10. Иммобилизация неорганического кластера в полимерной матрице (а) и схема структуры гибридного полимер-неорганического материала (б); ПЭС — полиэфирсульфон

Необходимо отметить существенное различие свойств кластера, полученного по схеме гибридной золь-гель технологии и самого гибридного полимерного материала со свойствами кластеров, вводимых в уже сформированную матрицу (см. п. 14.1).

Интеркалированные нанокпозиционные материалы получают на основе слоистых материалов. При этом возможны два пути: введение полимера в межслоевое пространство или введение слоев («чешуек») в полимер. Такие композиции радикально меняют свойства как полимера, так и слоистого материала.

Предстаают интерес химические реакции в межслоевом пространстве — включение молекул мономера в поры слоистой структуры (хозяина) молекул мономера с последующим превращением в олигомерные, полимерные и гибридоэидвичевые продукты. Так, в минерале гекторите со структурой типа слюды, в котором ионы натрия замещены на медь, осуществлялась полимеризация стирола [8]. В качестве примера интеркалированной наноструктуры приведем наноккомпозит поливинилпирролидон с селенидом ниобия — $(\text{ПВП})_{0,14}\text{NbSe}_2$ [12].

Принципиальная схема такого композита показана на рис. 14.11.

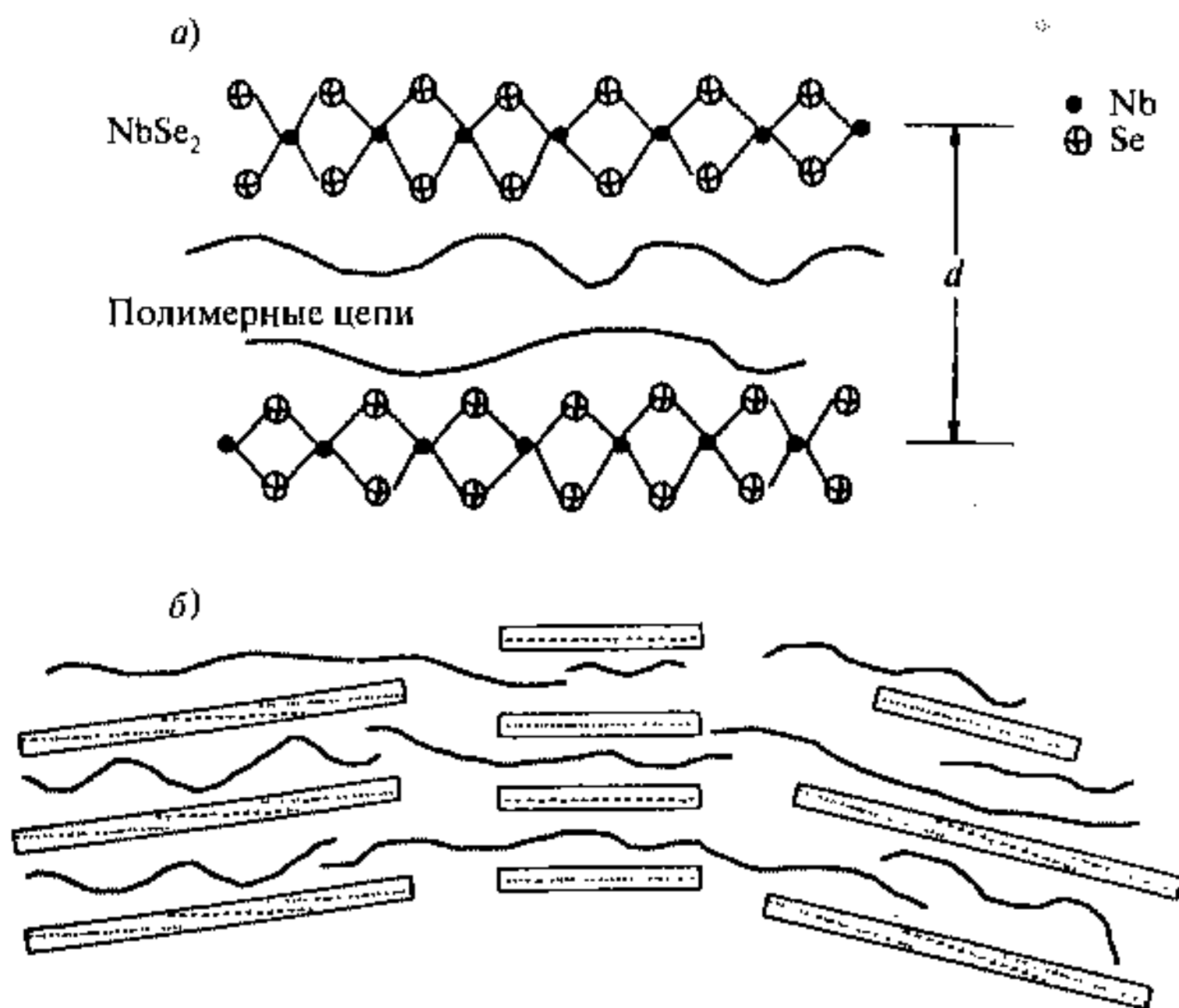


Рис. 14.11. Схема образования наноккомпозитов полимер— NbSe_2 (а) и структура интеркаляционных кластеров в пленке (б) [11]; $d = 2,4$ нм

Создание органической матрицы (темплатирование) для неорганических материалов в нанометровом диапазоне измерений позволяет комбинировать большую удельную поверхность и нанометровый размер пор, создаваемые золь-гель технологией, с нанометровой периодичностью, создаваемой макромолекулами темплата. Реакции золь-гель синтеза теперь происходят в условиях присутствия органических темплатов, которые

имеют тенденцию к самоорганизации в периодические структуры на наноуровне. В результате возникает неорганический каркас, который окружает периодическую структуру органических доменов. Необходимо отметить, что периодичность и упорядочение имеют место только на нанометровом уровне, на атомном уровне подобные материалы аморфны, подобно материалам золь-гель технологии.

Для многих применений большое значение имеет не производство упорядоченных неорганических-органических структур, а, скорее, со-

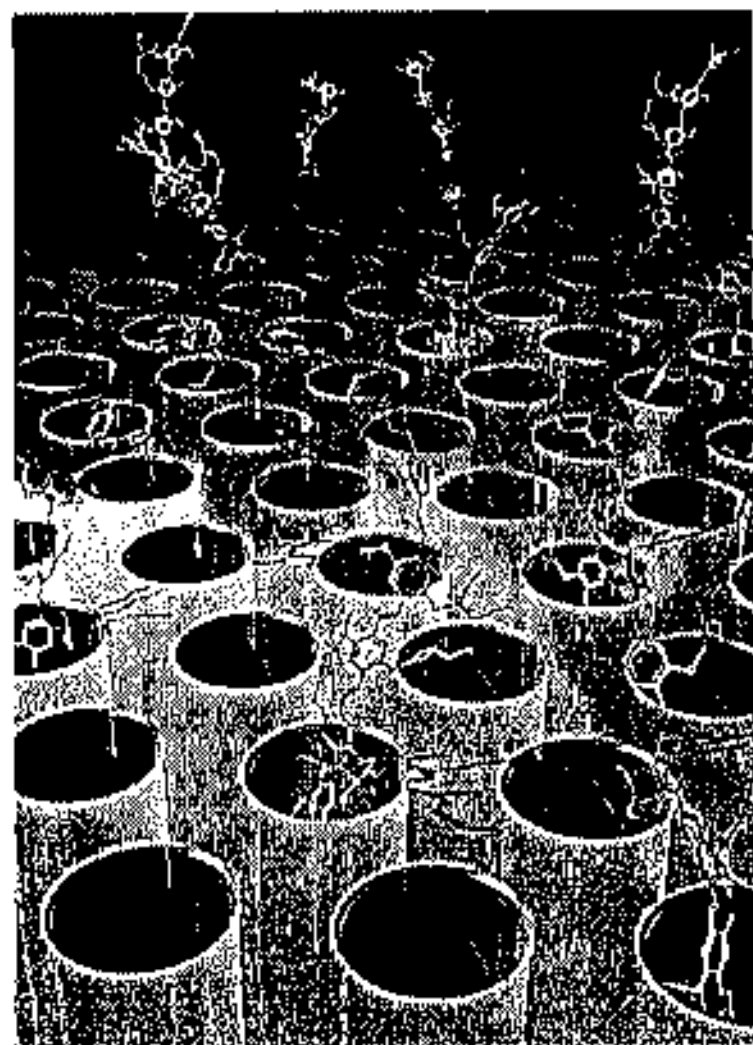


Рис. 14.12. Полимерные цепи в темплатной неорганической нанопорядоченной структуре [6]

Наиболее впечатляющим свойством таких композитов является их возможность изменять оптические и электронные свойства молекул, выступающих в роли их гостя. Для матричных-темплатных материалов с большой периодичностью поры сами по себе служат оптическим материалом для создания оптических материалов с регистрацией излучения с большой длиной волны, например фотонных кристаллов.

Еще один класс макромолекул, образующих наноструктуры, связан с образованием структуры блок-сополимеров. Введение мономерных звеньев в реакционную среду с их последующей сополимеризацией представляет собой путь создания новых полимерных материалов [13].

Таким образом синтезируются системы, состоящие из блоков-компонент с принципиально различными свойствами, которые, однако, из-за строения макромолекулы блок сополимера будут находиться в одной и той же области полимерного материала. Различные типы блоков в сополимере обычно несовместимы друг с другом, но и неразделимы в пределах

здание периодических неорганических структур на наноуровне с удалением органической структуры. Такие периодические пористые структуры открывают новые возможности создания композитных материалов. Так, каталитически активные или другие центры могут быть помещены на внутреннюю часть пор, что создает возможность создания катализаторов с регулируемой активностью и селективностью за счет размера и формы, разделения влияния носителя и химических сенсоров. Ряд оптических и электронных материалов могут быть введены в поры, включая полупроводящие полимеры, порфирины и другие люминесцентные и поглощающие молекулы.

На рис. 14.12 приведен вид темплатной наноструктуры, состоящей из неорганической сетки упорядоченных наноканалов и имплантированных в нее органических люминофоров [6].

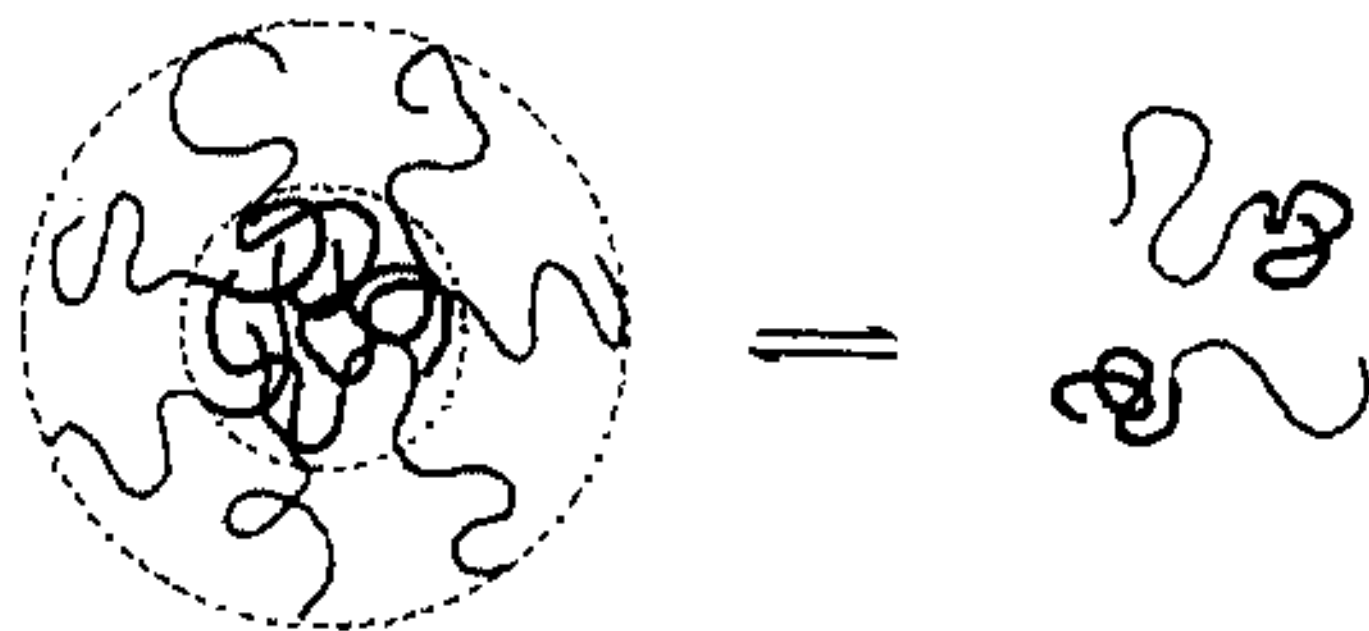


Рис. 14.13. Схема образования мицеллы в диблок-сополимере

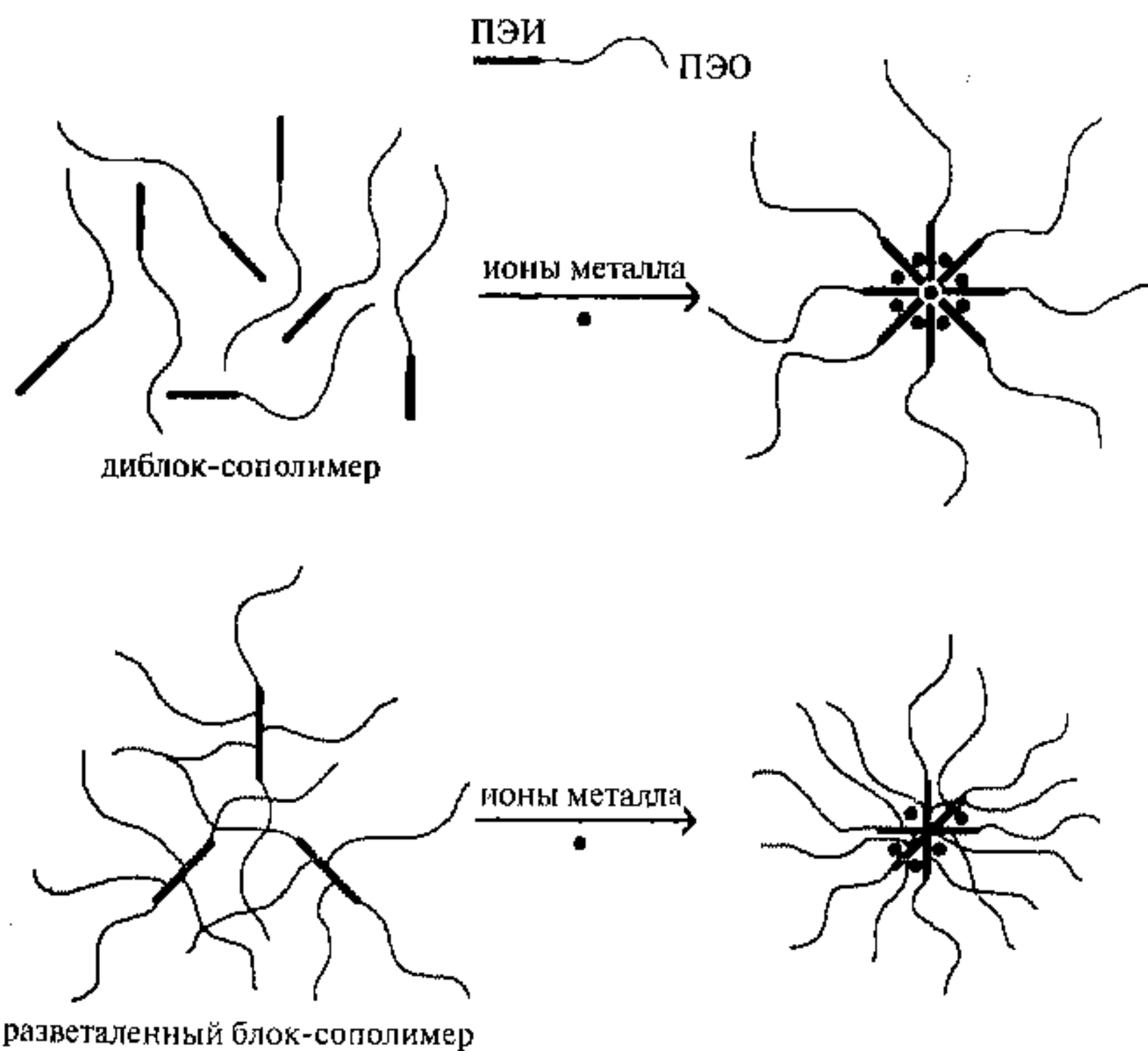


Рис. 14.14. Схема мицеллообразования ПЭО—ПЭИ за счет координации блока ПЭИ с ионами металла (ПЭО — полиэтиленоксид, ПЭИ — полиэтиленимин)

одной макромолекулы, что приводит к самоагрегированию в растворах и расплавах. Блок-сополимеры проявляют себя как амфифилы при растворении в селективном растворителе, который может растворять один

из блоков и не растворять другой. В этом случае блок-сополимеры обратимо ассоциируют, образуя мицеллы с ядром, состоящим из нерастворимого блока, и короной из сольватированного растворенного блока (рис. 14.13), которые имеют наноразмеры.

Образование подобной мицеллы из блок-сополимеров подобно образованию мицеллы в коллоидных растворах ПАВ. Как и в случае коллоидов, возможно образование различных упорядоченных структур из мицелл блок-сополимеров (цилиндрические, сферические ламеллярные и т. д.)

Блок-сополимеры представляют еще одну возможность получения кластеров металлов в полимерах (кроме кластеров металла в порах полимера или гибридных полимеров). Речь идет о том, что введение соединения металла способно наноструктурировать полимерную матрицу. Используются блок-сополимеры, состоящие из блоков, близких по гидрофильности, при этом один из блоков должен содержать функциональные группы, а второй может быть инертным. При растворении такого блок-сополимера в воде образуется молекулярный раствор, однако добавление солей металлов вызывает мицеллообразование за счет координации с одним из блоков (рис. 14.14).

В качестве примера на рис. 14.14 приводится мицеллообразование и синтез нанокластеров переходных металлов в водной среде с помощью блок-сополимера полиэтиленоксид-полиэтиленимин (ПЭО—ПЭИ), поскольку блок ПЭИ легко взаимодействует с ионами переходных металлов с образованием координационных соединений [13].

Блоки ПЭИ агрегируют между собой, формируя ядро мицеллы, а блоки ПЭО образуют корону, и таким образом образуется мицеллярная наноструктура, подобно случаю амфифильных блок-сополимеров.

14.3. Белки, полинуклеатиды и биологические объекты

Биополимеры и другие более сложные биологические объекты, например клетки, образуют большое количество разнообразных наносистем, как с металлсодержащими нанокластерами, так и без них. Белки представляют собой биополимеры, состоящие из полипептидных цепей, построенных из 20 типов аминокислотных остатков. Выделяются 4 уровня структурной организации. Первичная структура соответствует последовательности аминокислотных остатков в полипептидной цепи, которая определяет конфигурацию цепи. Вторичная структура определяется пространственной укладкой атомов, что приводит, например, к сворачиванию полипептидной цепи в виде α -спирали или β -складок и соответствует конформации в полимерных цепях. Третичная структура соответствует пространственной укладке вторичной структуры в пространственную структуру типа глобулы с размерами от нескольких единиц до десятков нанометров в случае глобулярных белков или вытянутых фрагментов для фибриллярных белков. Четвертичная структура включает образования, состоящие из белковых глобул или отдельных белковых доменов. Белки

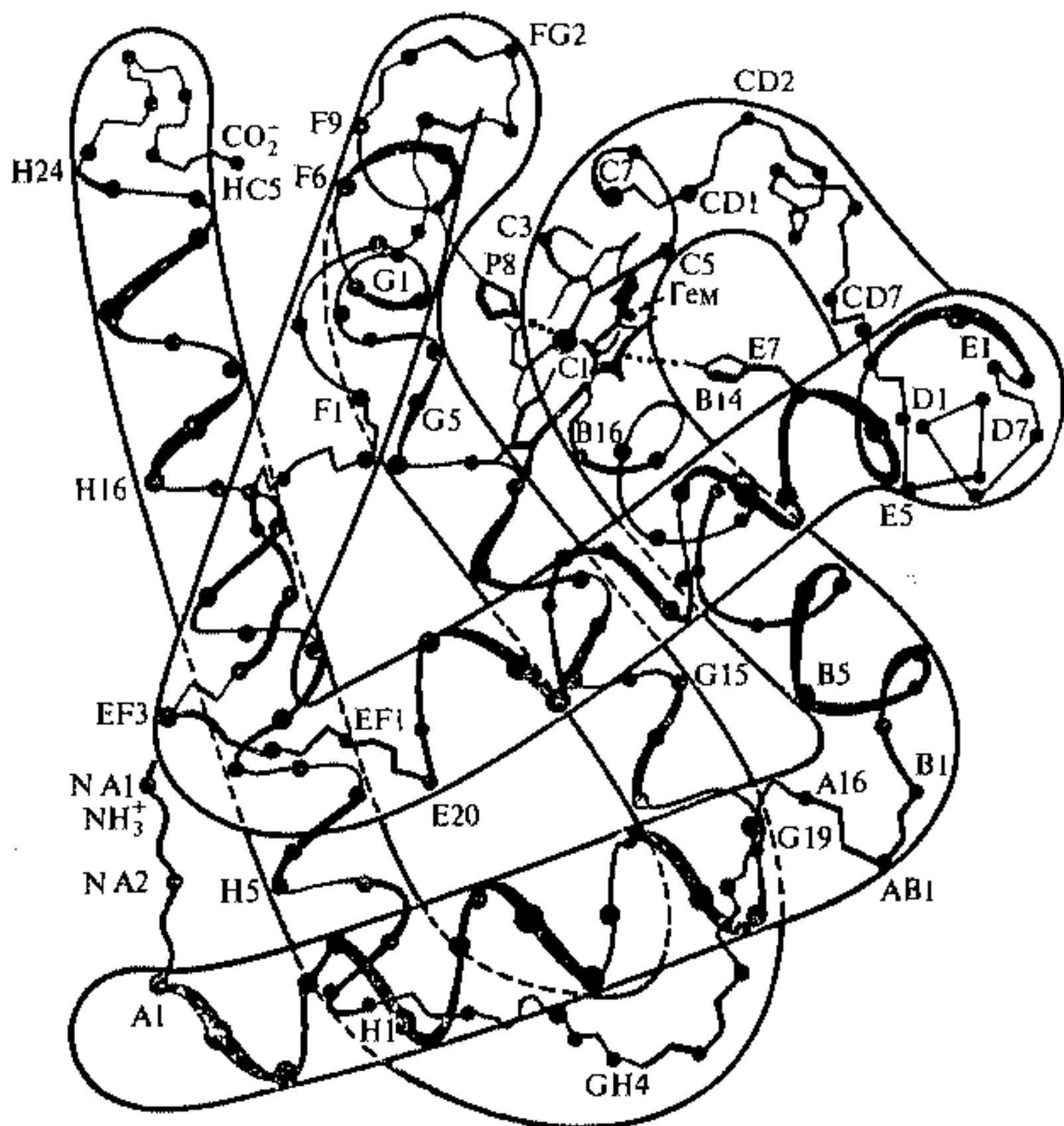


Рис. 14.15. Структура миоглобина. Стрелка указывает расположение гема

включают активные центры, обеспечивающие ту или иную функцию белка, например ферментативную или транспортную. Эти активные центры состоят из определенных аминокислотных остатков или простатических групп с участием атомов металла [15].

Так, в гемовые белки входит активный центр — гем, образованный порфириновым кольцом, включающим атом железа. Один из простейших гемовых белков — миоглобин — с молекулярной массой $M = 17\,000$ имеет 8 α -спиральных участков, образующих компактную глобулу с размером около 1,5 нм, которая включает гем (рис. 14.15). Участки обозначаются от А до Н (считая от конца цепи), внутри каждого α -спирального участка остатки нумеруются от 1 до n .

Более распространенный белок — гемоглобин — с молекулярной массой $M = 64\,000$ состоит из 4-х подобных субъединиц, которые образуют четвертичную структуру, и имеет размер около 3 нм. Гемоглобин играет

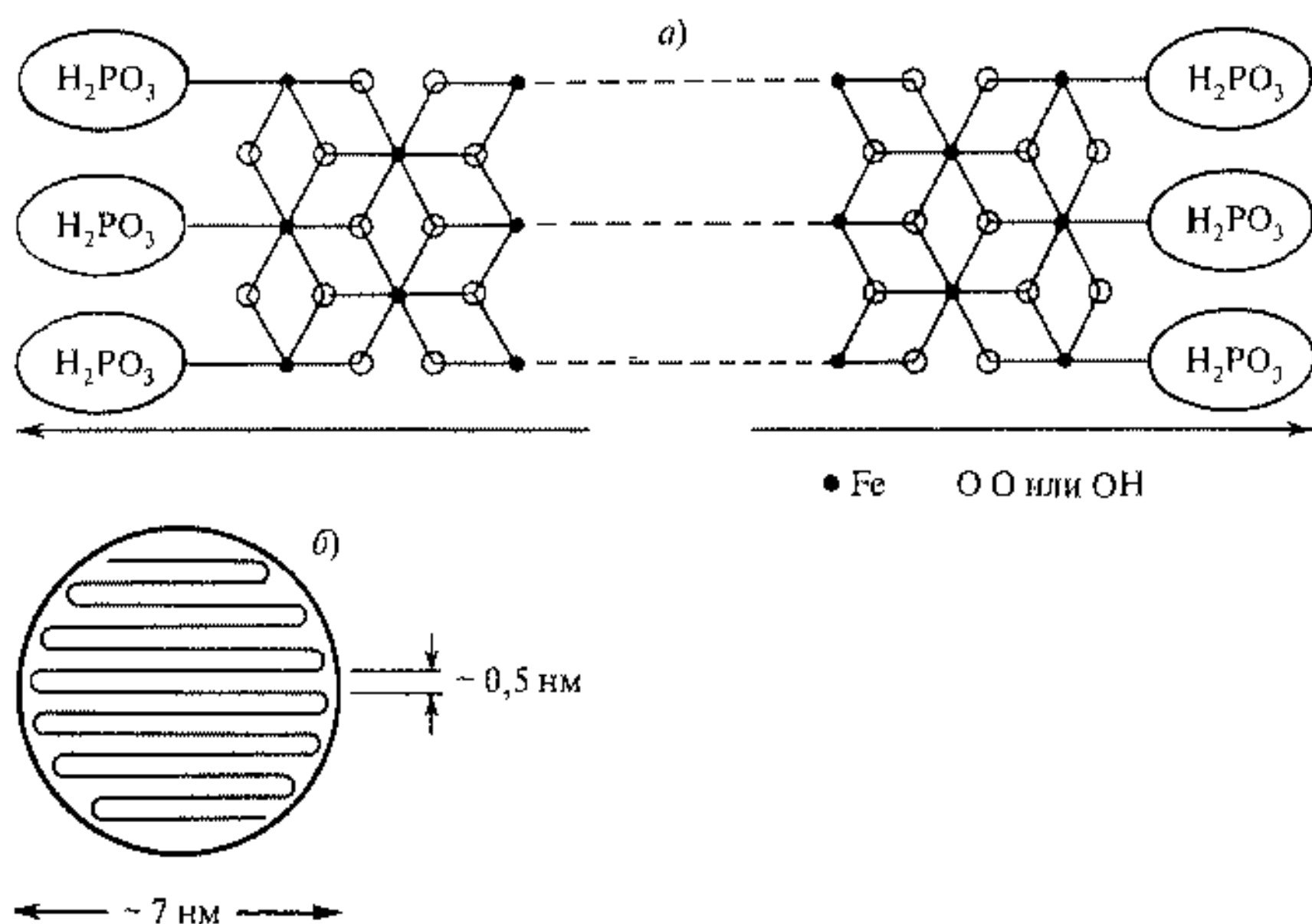


Рис. 14.16. Структура ядра ферритина: а) структура ядра; б) укладка полос из атомов FeOOH во внутреннюю полость белка

большую роль как переносчик кислорода в организме млекопитающих, причем атом железа в геме связывает и освобождает молекулу кислорода, что сопровождается как изменением электронного состояния атома кислорода, так и изменением конформации самого гемоглобина. Для полностью окисленного HbO_2 характерна компактная форма R (отрелаксированная), а для дезоксигемоглобина Hb — более открытая форма T (напряженная).

Еще один белок выполняет функцию накопления железа в организме, это ферритин. В различных модификациях он представляет из себя глобулярный белок с молекулярной массой около 450 000, образованный 24 субъединицами с $M = 18\,500$, представляющий собой обратную мицеллу в форме сферы, в центре которой находится железосодержащее ядро — нанокластер, — включающее до 4 500 атомов железа в виде структуры $(\text{FeOOH})_8 \cdot (\text{FeOOP}_3\text{H})$. Диаметр ядра ферритина составляет 6 нм, внешний и внутренний диаметр белковой сферы — 12,5 и 7 нм соответственно. Железосодержащее ядро нанокластер состоит из слоев атомов железа и кислорода (рис. 14.16), уложенных в виде ленты, которая по краям окружена фосфатными группировками PO_3^{-2} .

Белковую оболочку пронизывают 6 каналов диаметром 1 нм, которые служат для приема и отдачи атомов железа.

Следующий важный класс биополимеров — это полинуклеатиды (нуклеиновые кислоты), молекулярная масса которых может достигать $10^6 \div 10^7$. В зависимости от природы нуклеотида различают дезоксирибону-

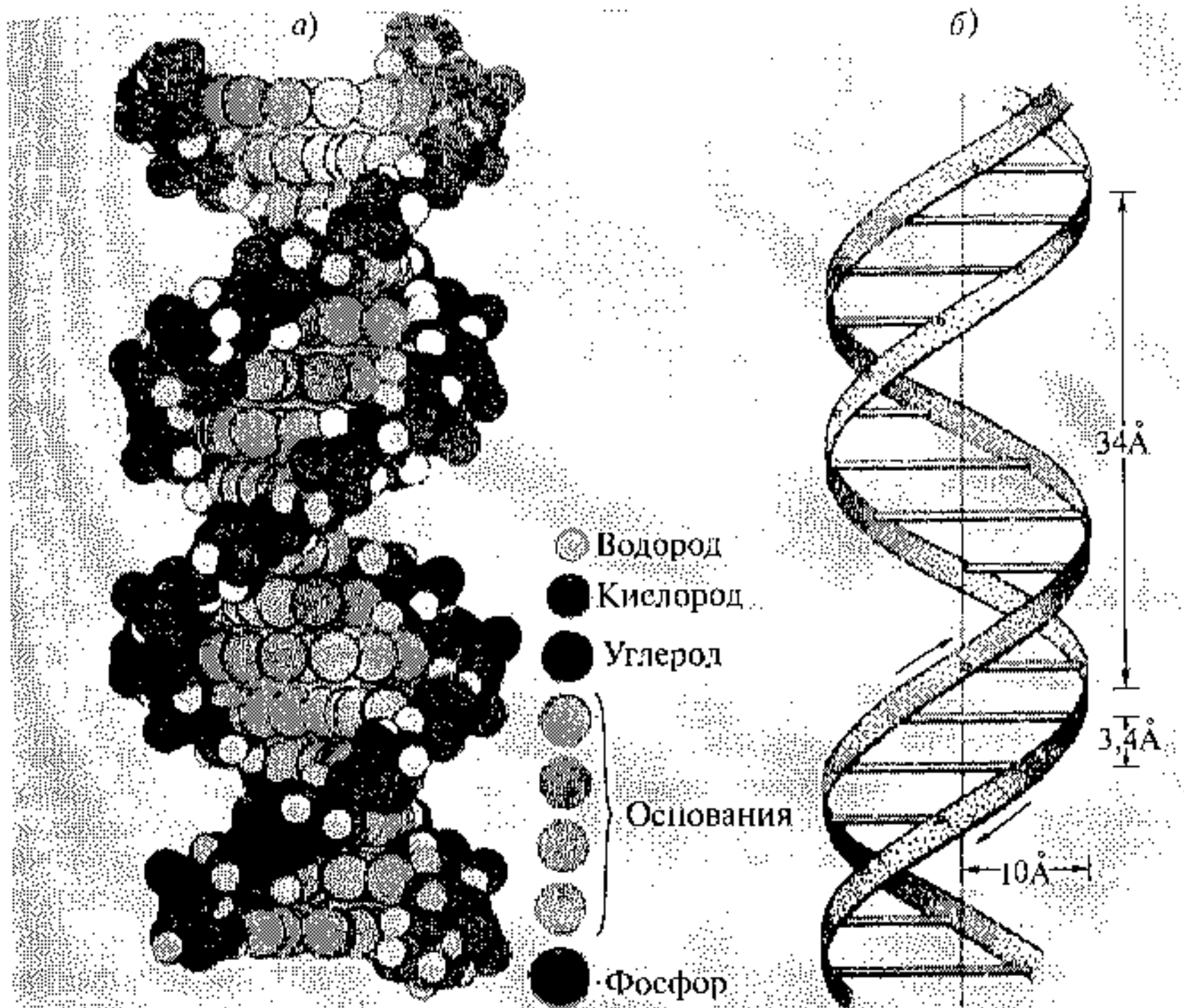


Рис. 14.17. Вторичная структура молекулы ДНК

кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК). Первичная структура полинуклеотидов представляет собой регулярную линейную цепь. Комплекс двух полинуклеотидных цепей с противоположной полярностью образует вторичную структуру ДНК, представленную на рис. 14.17.

Каждая из двух цепей образует спираль, закрученную вправо относительно общей оси, так что углерод-фосфатные цепи составляют периферию молекулы, а азотистые основания направлены внутрь, приблизительно под прямым углом к оси (двойная спираль Уотсона—Крика). При этом против каждого остатка аденина (А) в одной цепи расположен остаток тимина (Т) во второй, а против каждого остатка гуанина (Г) находится остаток цитозина (Ц). Диаметр двойной спирали около 1,5 нм. Эта двойная спираль не образует самоорганизующихся глобул подобно белку и может иметь линейные размеры до 100 нм.

Пространственная структура биополимеров и клеток, их взаимодействия с нанокластерами металлов играют большую роль в таких важнейших процессах, как ферментативный катализ, биосорбции, биоминерализации и т. д. В качестве примера приведем использование специфической организации олигомерных нуклеотидов для образования нанокластеров

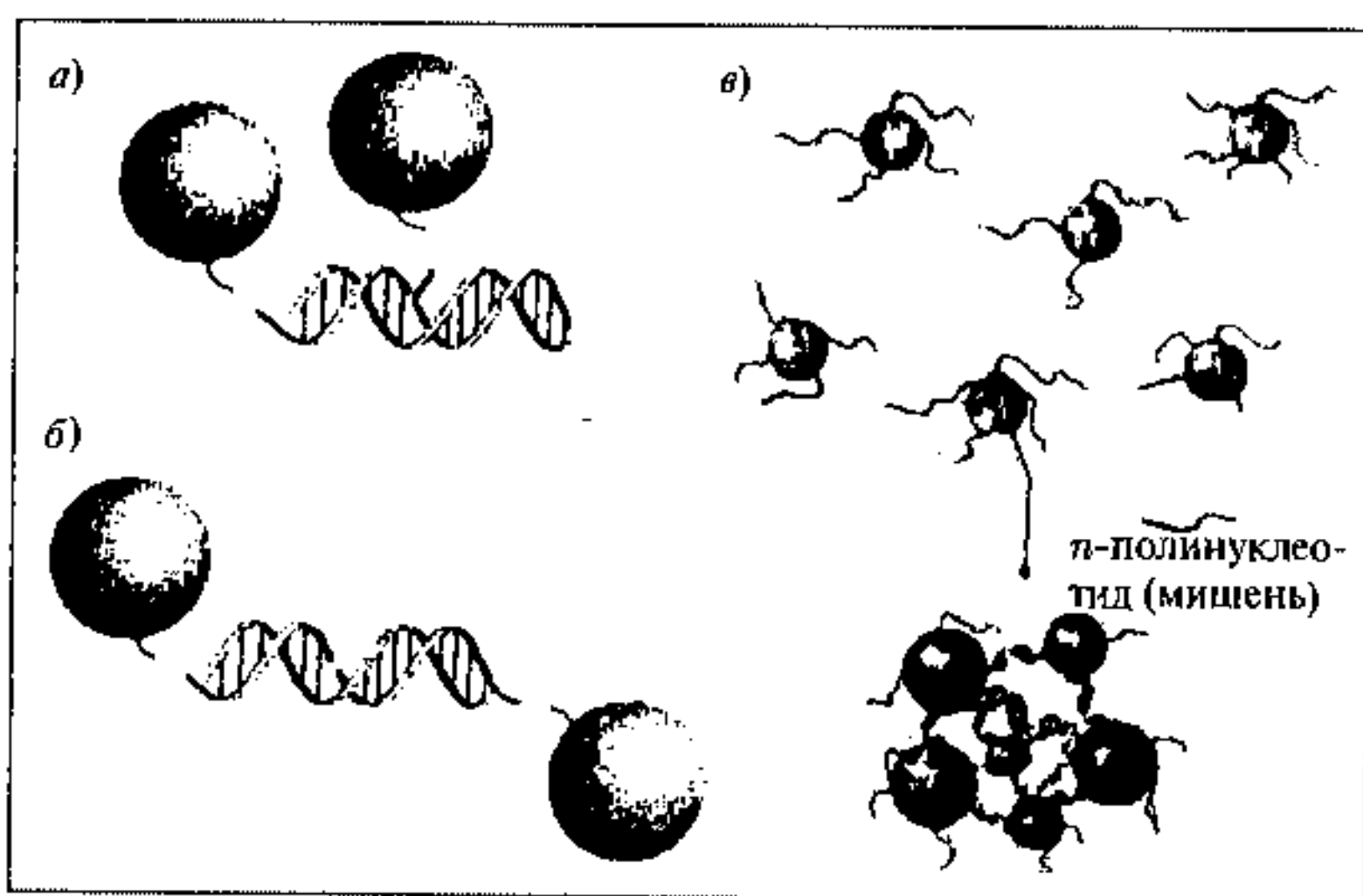


Рис. 14.18. Схемы нанокластеров золота, стабилизированных (3' или 5') — алкантиол (24- или 28-) олигонуклеотидами, присоединенными к нанокластеру по типу «голова к хвосту» (а) или «голова к голове» (б) и их агрегация в присутствии комплементарных олигомерных нуклеотидов (в) [16]

золота, что имеет большое медицинское значение для распознавания разного рода патогенных и генетических болезней. Метод основан на использовании в качестве метки нанокластеров золота с размером 13 нм, стабилизированных алкантиол (24- или 28-) олигонуклеотидами, присоединенными к нанокластеру по типу «голова к хвосту» (рис. 14.18 а) или «голова к голове» (рис. 14.18 б) [16].

На дефектном участке ДНК-мишени, т. е. гена, вызывающего заболевание, происходит связывание комплементарной метки, результатом которого является агрегация нанокластеров (рис. 14.18 в), что приводит к изменению цвета коллоидной наносистемы от красного цвета до синего. Изменение цвета вызвано образованием крупных ДНК-связанных агрегатов из коллоидных нанокластеров. Наносистемы, в которых расстояние между кластерами золота больше их размера, окрашены в красный цвет, тогда как в агрегатах эти расстояния уменьшаются и цвет становится синим.

Металло-белковые наносистемы применяются в медицине для регулирования ферментативной активности и создания новых лекарств селективного действия [17]: коллоидные соединения кальция и магния с растительными белками применяются для регулирования кислотности желудочного сока, наносистему Fe_3O_4 с белком сывороточным альбумином вводят внутривенно для контрастного вещества при рентгенологических исследованиях, коллоидное золото и его биопрепараты представляют собой древнейшее медицинское средство, например, противовоспалительного действия.

Взаимодействие биополимеров и клеток с нанокластерами золь металлов носит специфический характер и может отличаться для разных металлов. Бактериальному концентрированию металлов предшествует их адсорбция на поверхности клетки с последующей их ассимиляцией. При этом может происходить укрупнение кластеров золя без адсорбции на поверхности клетки (флокуляция) или адсорбция с последующим осаждением металл-бактериальных агрегатов (гетерокоагуляция). Подобно наносистемам на основе полимеров, наиболее устойчив золь с размерами около 10 нм. Важнейшим свойством коллоидно-бактериальной наносистемы по сравнению с полимерами является наличие специфических взаимодействий. Так, живые клетки, например *Bacillus subtilis*, способны к адсорбции коллоидных кластеров и образованию агрегатов, в то время как для неактивных клеток адсорбция почти не происходит [18].

Однако и для поверхности активных клеток их реакционная способность по отношению к кластерам металлов может меняться в широких пределах из-за особенностей химического строения.

Нанокластеры металлов играют большую роль и в процессах биоминерализации [19], которая может составить ветвь науки — биоорганической твердофазной химии.

В ходе биоминерализации и биоконцентрирования органическая матрица (темплат) осуществляет контроль за процессами нуклеации, роста и формирования неорганических материалов с заданной морфологией, на основании этого создается сложная иерархическая структура наноконструктов. Эти структуры могут имитироваться в искусственных условиях [19].

Биоминерализация включает рассмотрение двух проблем: получение организованных неорганических материалов (см., например, рис. 14.16) и воспроизведение этих процессов в биомиметических системах (минерализация *in situ*).

Один из наиболее характерных примеров биоминерализации это формирование наноматериалов на основе ферритина (рис. 14.16). В процессе переноса железа и вхождения его во внутреннюю полость белковой оболочки формируется нанокластер оксида железа. Однако можно изменить химическую структуру нанокластера, если начать его формирование с безметального апоферритина.

Например, с помощью превращений $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, можно получить биополимер — иммобилизованные нанокластеры оксида марганца с размерами около 8 нм. Подобный путь эффективен для получения наноразмерных биоматериалов на основе Ag_2O и, особенно, — фосфатов кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6$ и др.), входящих в состав костных тканей. Подобные превращения характерны для формирования внутри ферритина наномангнетита Fe_3O_4 . Такой путь ведет к созданию ферромагнитных белков — которые составляют основу для получения наноматериалов, которые используются в клинических целях для создания магнитного изображения. Как пример образования однородных

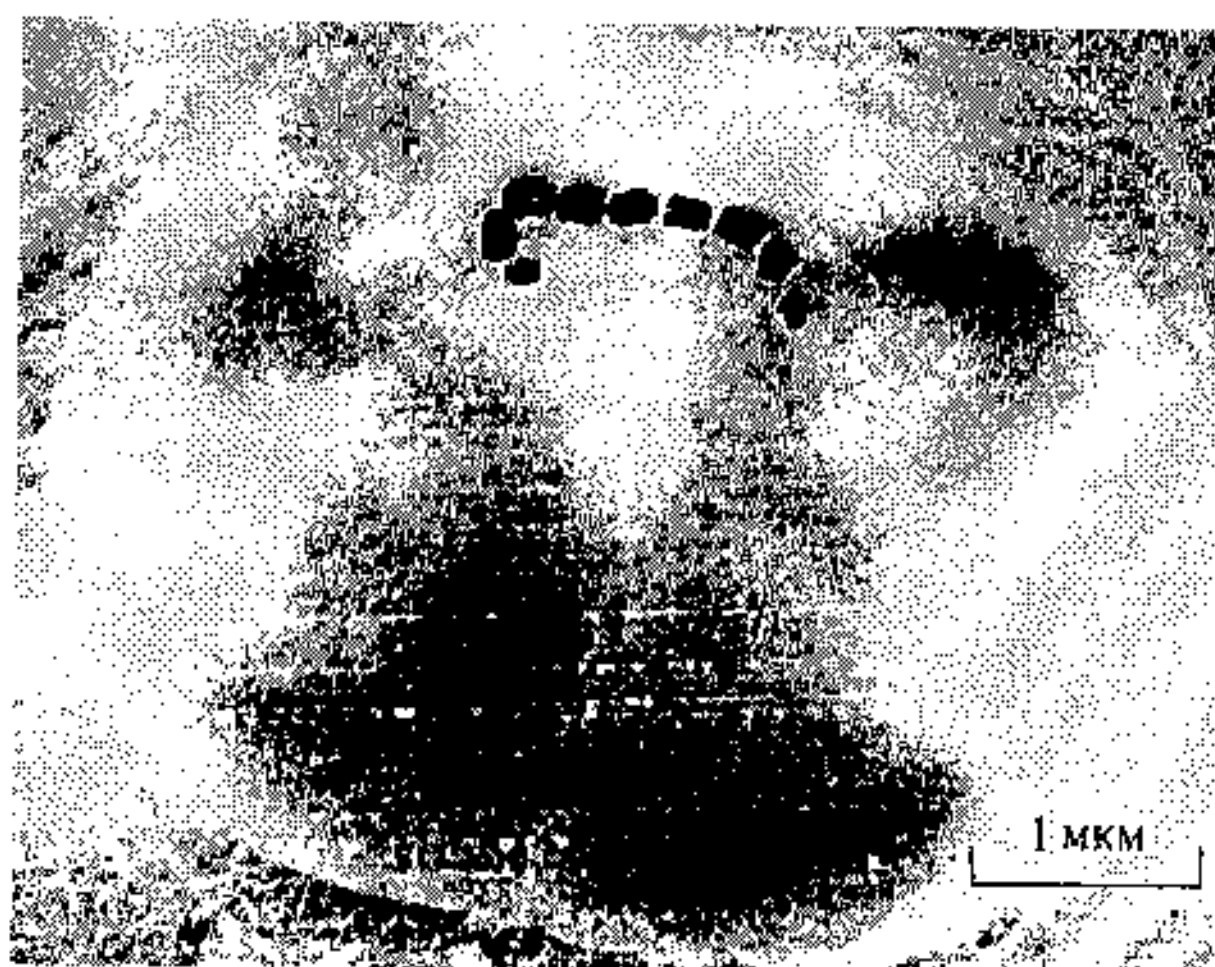


Рис. 14.19. Снимок бактерии *Coccus* с цепью из девяти внутриклеточных магнитных нанокристаллитов. Размер нанокристаллита 50 на 50 нм [20]

по структуре магнитных нанокластеров с одинаковыми размерами можно привести структуру бактерий типа *Coccus* или *Spirillum* (рис. 14.19) [20].

В них содержатся одинаковые по размеру нанокластеры магнетита. Такие бактерии с магнитными нанокластерами, расположенными упорядоченно вдоль оси бактерии, носят название магнитотактических. Эти бактерии ориентируются и перемещаются даже в слабом ($0,25 \div 0,50$ Гс) магнитном поле Земли, выполняя навигационные функции в живых организмах.

14.4. Внутримолекулярная динамика биополимеров

Ввиду сложной субмолекулярной организации биополимеров, включающей первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру, особое значение для описания структурных свойств и функциональной активности биополимеров приобретает динамика движения на разных наноскопических уровнях. Существует ряд экспериментальных методик и теоретических приближений, позволяющий определять масштабы и характеристические времена таких движений. Среди экспериментальных методов эффективно применение мессбауэровской спектроскопии (МС), рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ) и рентгенодинамического анализа (РДА). Определение иерархии движений целесообразно осуществить на хорошо изученных белках миоглобине (Mb) и гемоглобине (Hb). Для увеличения чувствительности МС производится замена гема с натуральным атомом железа на гем, включающий изотоп ^{57}Fe . В результате с помощью МС можно определять среднеквадратичные смещения атома железа в геме и движения гема как целого —

$\langle x^2 \rangle_{Fe}$. РРМИ позволяет определить усредненную по всем уровням величину — $\langle x^2 \rangle_R$ для всей глобулы белка. РДА дает величины $\langle x^2 \rangle$ практически для любого аминокислотного остатка в белке. Полезно сопоставить энергетические и временные возможности этих методов. МС и РРМИ дают энергетическое разрешение $10^{-8} \div 10^{-9}$ эВ, в то время как РДА обладает разрешением 1 эВ. Это приводит к отличиям в определении среднеквадратичных смещений для разных методов. Характеристическое время рассеяния рентгеновских лучей на электронах атома составляет 10^{-15} с, так что данные РДА позволяют фиксировать мгновенную картину движений (максимальная частота фононов порядка 10^{13} с $^{-1}$). Результаты МС ^{57}Fe и РРМИ с характеристическим временем 10^{-7} с позволяют получать динамическое усреднение движений атомов и фрагментов. Таким образом, МС позволяет характеризовать низкочастотные движения вплоть до 10^7 с $^{-1}$, что весьма важно для исследования движений панофрагментов белка на разных уровнях организации.

Результаты исследований молекулярных кристаллов Mb и MetMb (MetMb включает гем, у которого в роли шестого лиганда выступает молекула воды) представлены на рис. 14.20 и 14.21 [21, 22].

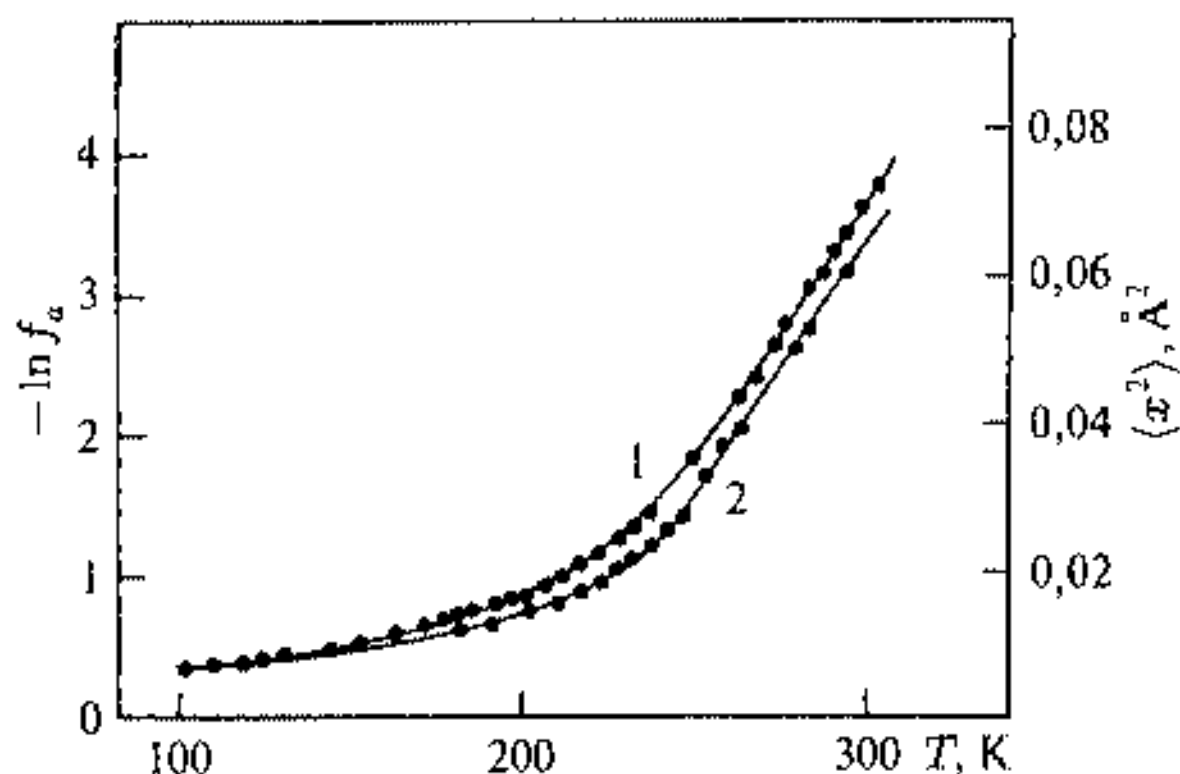


Рис. 14.20. Температурная зависимость $\ln f_a$ и $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ в MetMb (1) и Mb (2)

Характерная особенность температурного поведения $\ln f_a$ и $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ в этом белке и других биополимерах (рис. 14.20) состоит в том, что выше 200 К наблюдается резкое увеличение этих величин, что соответствует возникновению дополнительной атомно-молекулярной подвижности. Если лиофилизовать (высушить) эти образцы, то это приведет к линейной зависимости этих величин вплоть до комнатной температуры, подобно зависимостям для массивных твердых тел или нанокластеров с размерами более 100 нм. Такой характер температурной зависимости подвижности гидратированных нативных белков трудно объяснить какой-либо твердотельной моделью, например дебаевской моделью или моделью ангармонических колебаний со сколько-нибудь реальной формой потенциала. Это требует

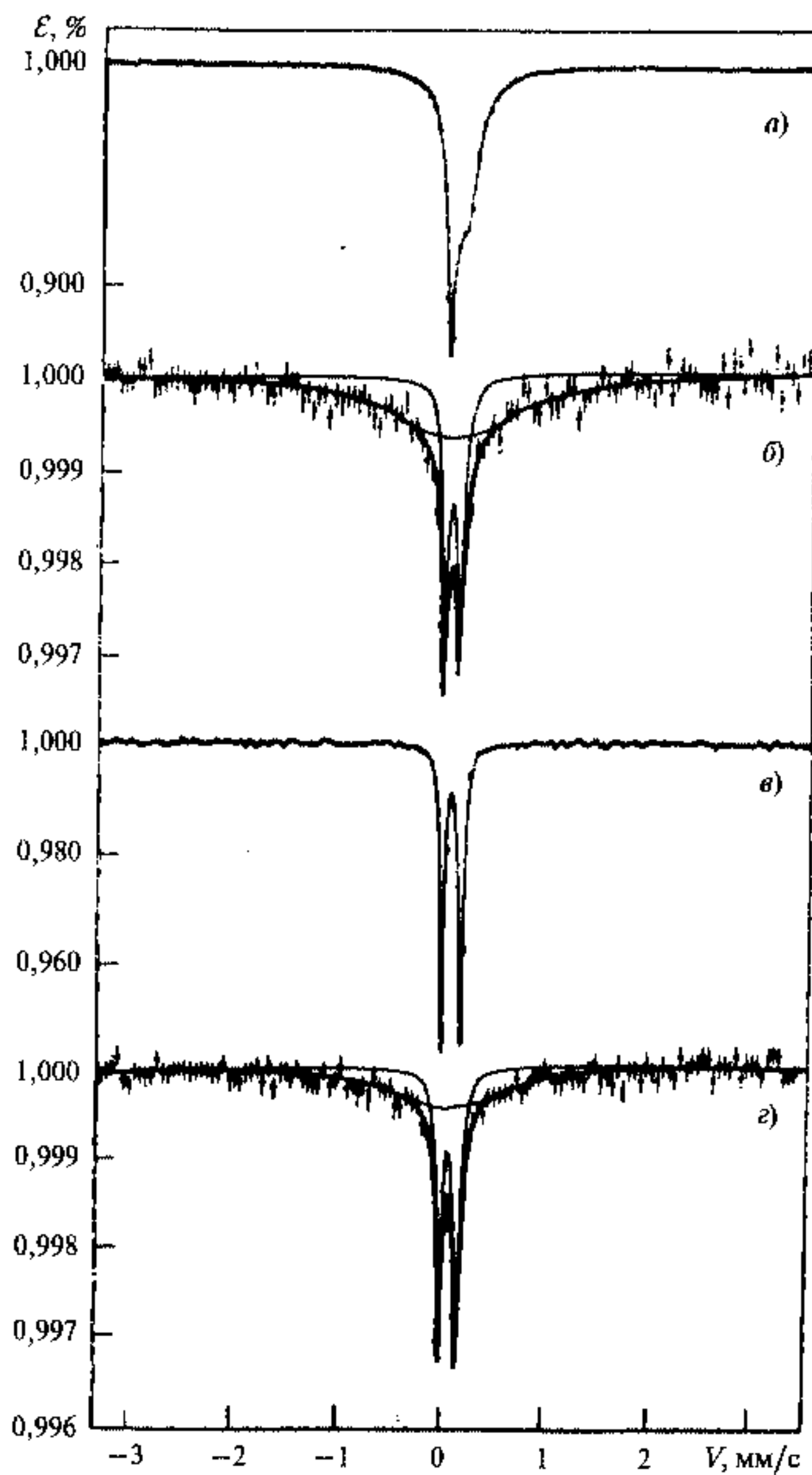


Рис. 14.21. Мессбауэровские спектры MetMb и Mb при разных температурах:
а) MetMb, 85 К; б) MetMb, 300 К; в) Mb, 200 К; г) Mb, 283 К

привлечения особого рода внутримолекулярных движений на наноскопическом уровне, связанном с движением фрагментов вторичной, третичной и четвертичной структур. Такого рода движения могут быть рассмотрены в рамках моделей ограниченной диффузии в очень вязкой среде или броуновского осциллятора с сильным затуханием. Эта модель предсказывает не только уменьшение f_a и рост $\langle x^2 \rangle$, но и уширение линии спектра МС, а также появление упоминаемых в п. 14.1 узкой и широкой компонент спектра. Этот эффект показан на рис. 14.21 для MetMb и Mb, так что для температур ниже или вблизи 200 К получены только узкие линии и выше 200 К наблюдаются узкая и широкая компоненты спектра. Обработка данных f_a позволяет выделить три вклада $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ для атома железа в геме: $\langle x^2 \rangle_{Fe} = \langle x^2 \rangle_v + \langle x^2 \rangle_{c_1} + \langle x^2 \rangle_{c_2}$, где $\langle x^2 \rangle_v$ связан с обычными твердотельными колебаниями атомов, $\langle x^2 \rangle_{c_1}$ с конформационными быстрыми движениями, а $\langle x^2 \rangle_{c_2}$ — с конформационными медленными движениями.

Необходимо отметить, что резкое возрастание величины $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ может быть связано с движением глобулы миоглобина как целого, например за счет либрационных движений, однако движение таких больших макромолекул, как глобула белка, происходит с низкими частотами и если частота этих движений менее 10^7 с^{-1} , то они не оказывают влияния на $\langle x^2 \rangle_{Fe}$. Кроме того, как будет показано далее, подобное поведение $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ с изменением температуры наблюдается и для больших полимеров — ДНК с молекулярным весом 10^6 .

Интересно отметить влияние лигандов на движение атома железа в миоглобине. Так, на рис. 14.20 заметно возрастание $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ для MetMb по сравнению с дезокси-Mb, начиная с области 200 К, что связано с влиянием подвижности молекулы воды в качестве шестого лиганда.

Усредненная динамика глобулы миоглобина, исследованная с помощью РРМИ [22], позволяет для углов рассеяния менее 10° изучать широкомасштабные движения, на несколько порядков больше, чем для МС. Исследовалась динамика миоглобина в различных состояниях: кристаллическом (содержание воды 60%), лиофилизированном (содержание воды несколько процентов и 40%) и в растворе (при концентрации белка около 70%). На рис. 14.22 приведена температурная зависимость величины f_R для разных состояний миоглобина.

Отчетливо заметно различие температурных зависимостей величины f_R для лиофилизованного (сухого) и увлажненных образцов миоглобина. Если сухой белок характеризуется обычной для твердых тел относительно слабой температурной зависимостью, то остальные — резким спадом f_R в области $220 \div 300 \text{ К}$. Это резкое уменьшение упругой доли РРМИ связано с возрастанием роли внутримолекулярной подвижности. Эта подвижность может быть понята, как и в случае движения атома железа, на основе возникновения конформационных подсостояний, которые присущи биополимерам, обладающим вторичной и третичной структурой и образованным слабыми водородными и вандерваальсовыми связями. Внутренняя усредненная динамика молекулы миоглобина

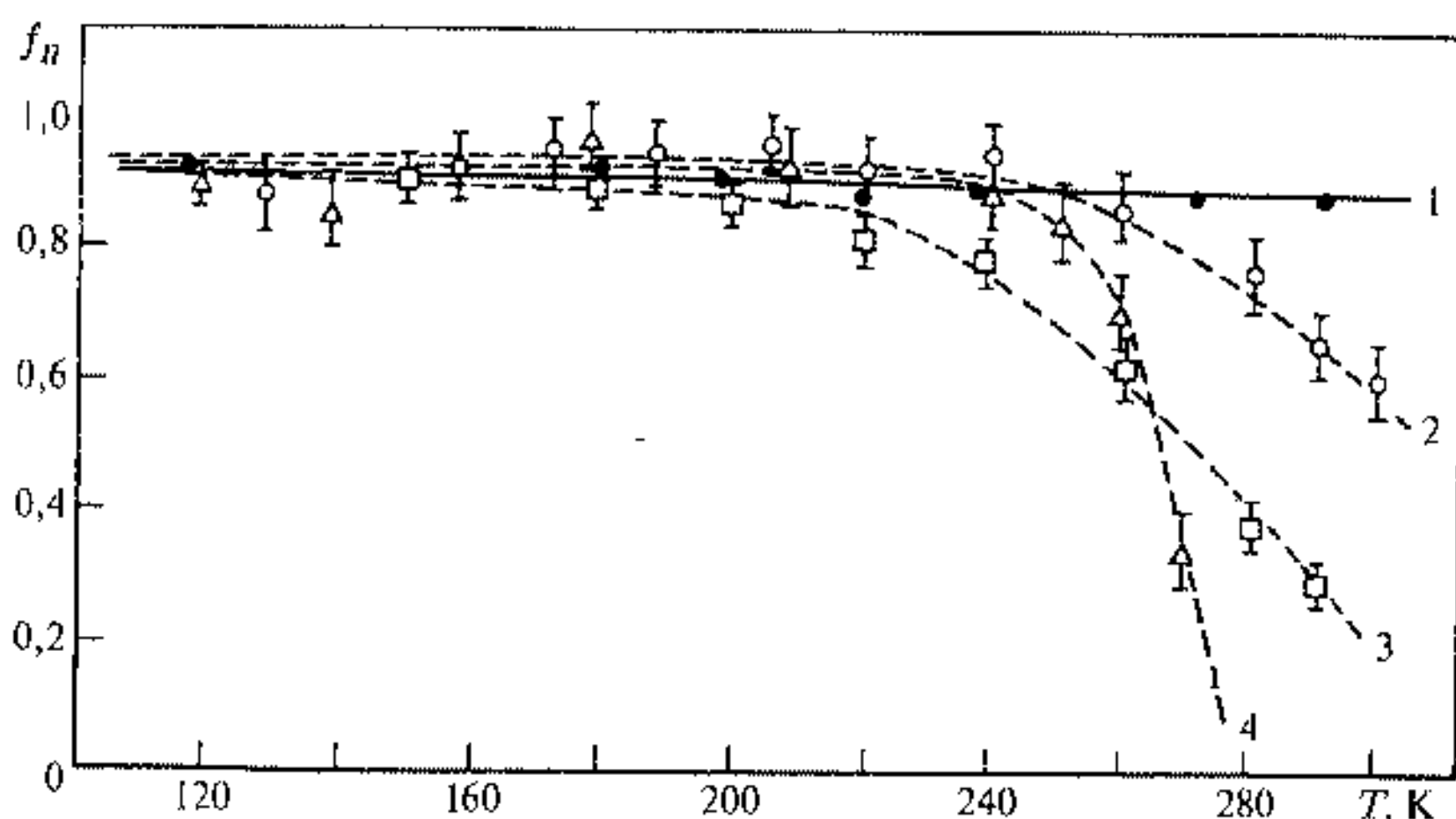


Рис. 14.22. Температурная зависимость f_R для разных образцов миоглобина: 1 — лиофилизированный Mb, $P/P_S = 0,37$; 2 — кристаллический MetMb; 3 — лиофилизированный Mb, $P/P_S = 0,94$; 4 — 26,6-процентный раствор Mb. Сплошные и пунктирные линии — результаты расчета

может характеризоваться как движением отдельных групп атомов боковой последовательности аминокислот, образующих вторичную структуру, так и движением отдельных фрагментов, включающих α -спи-

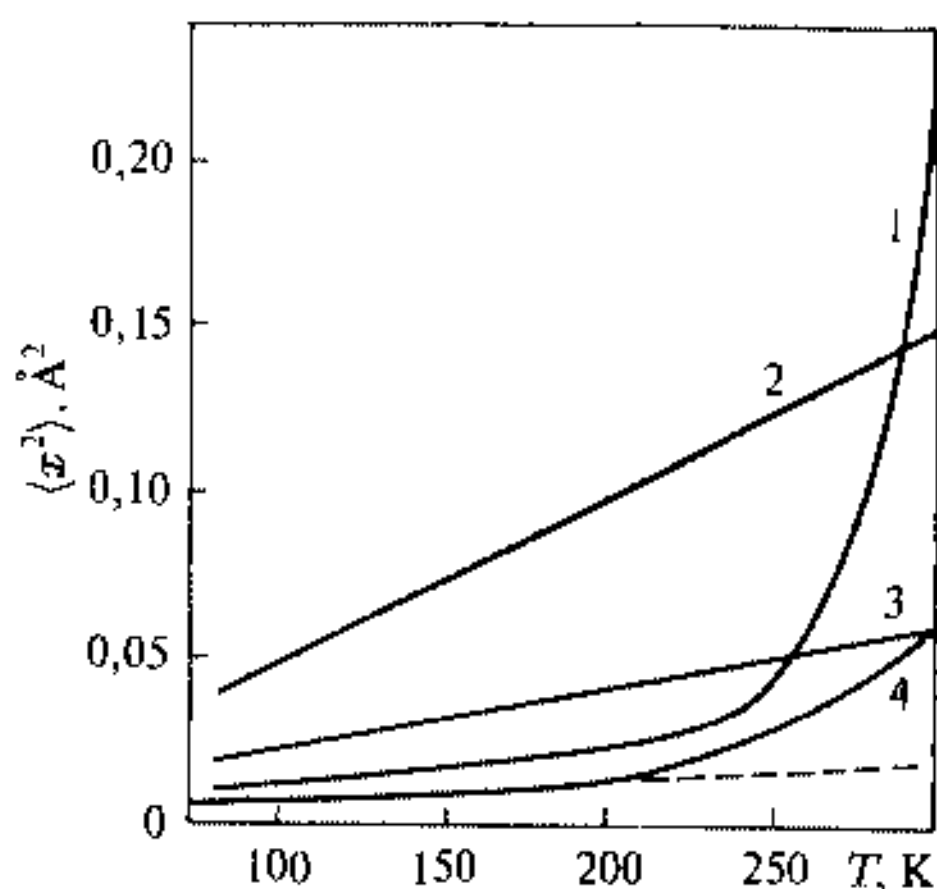


Рис. 14.23. Температурные зависимости $\langle x^2 \rangle$ по данным РРМИ (1), РДА (2, 3) и МС (4); 2 — усредненная величина по всей глобуле; 3 — для атома Fe. Пунктир — расчет по дебаевской модели

раль и образующих третичную структуру. Здесь, как и в случае движения атома железа, неприменимы обычные для физики твердого тела модели движения (кроме лиофилизованного миоглобина). Применение моделей движения фрагмента в квазижидкости с большой вязкостью или броуновского осциллятора с сильным затуханием позволяет вычислить величины f_R в хорошем согласии с экспериментом (рис. 14.22).

Сравнение результатов, полученных методами МС, РРМИ и РДС, весьма поучительно. На рис. 14.23 представлены температурные зависимости $\langle x^2 \rangle$ для MetMb, полученные этими тремя методами.

Величины $\langle x^2 \rangle_R$ и усредненные по всем атомам величины $\langle x^2 \rangle_{РДА}$ имеют различный характер температурной зависимости и отличаются по абсолютной величине как при 90 К, так и при 300 К. Ниже 220 К динамика миоглобина характеризуется обычными твердотельными колебаниями с частотами $10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и при 90 К величина $\langle x^2 \rangle_R = 0,01 \text{ \AA}^2$ относительно невелика, $\langle x^2 \rangle_{РДА} = 0,038 \text{ \AA}^2$.

В то же время при комнатной температуре $\langle x^2 \rangle_R = 0,22 \text{ \AA}^2$, а $\langle x^2 \rangle_{РДА} = 0,15 \text{ \AA}^2$.

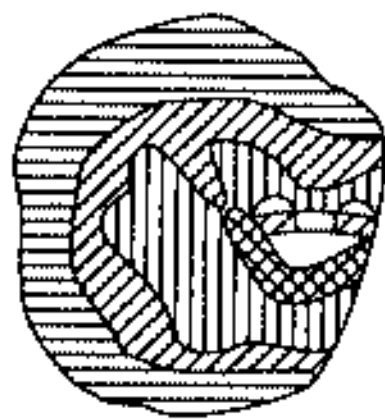
Различия в $\langle x^2 \rangle$ в области высоких температур (300 К) связаны с невозможностью для РДА дать точные значения $\langle x^2 \rangle$, характеризующие упруго рассеянное гамма-излучение, так как РДА из-за низкого энергетического разрешения дает данные, неотделимые от теплового диффузного рассеяния. При наличии большого числа брэгговских максимумов в белках (их разделение составляет около 30 минут) и больших межплоскостных расстояний все рефлексы смещены в область малых углов и практически неотделимы от диффузного фона, связанного с неупругими процессами, в частности, с однофононными процессами. В этой связи интенсивность брэгговских максимумов J убывает как $\ln J \sim (1 - f_1)\langle x^2 \rangle_{РДА}$, где f_1 — доля однофононных процессов. В результате $\langle x^2 \rangle_{РДА}$ оказывается эффективно заниженной и становится меньше $\langle x^2 \rangle_R$.

Происхождение отличий $\langle x^2 \rangle_{РДА}$ и $\langle x^2 \rangle_R$ при 90 К и их температурных зависимостей связано с влиянием конформационных подсостояний. По данным МС и РРМИ конформационные движения возникают при температурах выше 220 К, т. е. имеет место что-то вроде фазового перехода, однако они могут существовать и при более низких температурах. Это доказывает тот факт, что $\langle x^2 \rangle_{РДА} > \langle x^2 \rangle_R$ при температурах ниже 200 К. Однако конформационные движения фрагментов белка, лежащие в низкочастотной области, при понижении температуры, естественно, замедляются, и их частоты движения могут стать меньше 10^7 с^{-1} . Поскольку МС и РРМИ чувствительны к частотам выше 10^7 с^{-1} , температурные зависимости $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ и $\langle x^2 \rangle_R$ ниже излома соответствуют обычным атомным колебаниям. В опытах по динамическому рассеянию рентгеновских лучей с характеристическим временем 10^{-15} с регистрируются и усредняются с равным весом все перемещения, происходящие за время экспозиции $10^4 \div 10^5 \text{ с}$ с любыми частотами, в частности меньшими, чем 10^7 с^{-1} . Таким образом, $\langle x^2 \rangle_{РДА}$ становится больше $\langle x^2 \rangle_R$, несмотря на тепловое диффузное рассеяние, вклад которого убывает с понижением температуры.

Сравнивая $\langle x^2 \rangle_R$ и $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ необходимо отметить, что $\langle x^2 \rangle_{Fe}$ значительно меньше средней величины $\langle x^2 \rangle_R$ по всей глобуле, что соответствует ограниченной подвижности атома Fe в этом районе по данным РДА. Однако характер температурных зависимостей этих величин подобен, что свидетельствует о влиянии конформационной подвижности белка на движение атома железа в геме и гема как целого. На рис. 14.24 представлена карта динамических областей миоглобина, полученная с помощью трех перечисленных методов, в которой твердотельная область миоглобина

отмечена черным цветом и имеет величины $\langle x^2 \rangle \sim 0 \div 0,04 \text{ \AA}^2$, затем по мере удвения к периферии белка $\langle x^2 \rangle$ возрастает от 0,08 до 0,12 \AA^2 и для периферических областей $\langle x^2 \rangle$ становятся больше 0,12 \AA^2 .

Динамика белка связана с его функциональными свойствами. Как уже отмечалось, Mb и Hb способны обратимо связывать кислород, присоеди-



Mb	$\langle x^2 \rangle$
	$0-0,04 \text{ \AA}^2$
	$0,04-0,08 \text{ \AA}^2$
	$0,08-0,12 \text{ \AA}^2$
	$> 0,12 \text{ \AA}^2$

(Данные рентгенодинамического анализа (РДА))

Рис. 14.24. Схематическая карта глобулы миоглобина

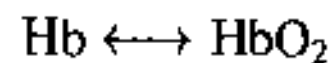
α -спираля, фрагментов глобулы, что и обеспечивает в конечном итоге благоприятные условия для проникновения лиганда из субстрата (клетки) внутрь глобулы и обратно. Такая конформационная подвижность наблюдалась с помощью кинетических опытов [23] присоединения молекул O_2 и CO к атому железа в геме после их удвения с помощью флеш-фотолиза. Была определена энергия активации проникновения этих молекул через канал миоглобина в область гемового кармана и обнаружен диффузионный характер такого проникновения. Величина энергии активации такой диффузии составила $E_a = 6$ ккал/моль, что согласуется с данными РРМИ. Кроме того, наблюдалось сильное влияние вязкости окружающей глобулу среды на скорость проникновения лиганда и тем самым на динамику глобулы. Вязкость среды и состояние белка также влияют на внутриглобулярную подвижность, по данным МС и РРМИ. Таким образом, путем изменения динамики белка можно воздействовать на функциональную активность белка.

Следующий пример исследования молекулярной активности целесообразно привести для наиболее крупного биополимера ДНК. Как уже отмечалось, ДНК представляет собой биополимер с очень большой молекулярной массой ($10^6 \div 10^7$), имеющий структурную организацию в виде двойной спирвли, отдельные части которой соединены азотистыми основаниями. Внутримолекулярная подвижность ДНК наряду с динамикой белков представляет собой один из важнейших факторов, обеспечивающих ее функциональную активность. Ниже приводятся данные РРМИ по исследованию ДНК из селезенки крупного рогатого скота при различных значениях степени гидратации и температуры.

На рис. 14.25 представлены температурные зависимости f_R для трех значений степени гидратации: $h = 0,05; 0,61; 1,2$ г H_2O /г ДНК.

няя молекулу O_2 в качестве 6-го лиганда к гемовому железу. При этом молекула O_2 не может попасть в гемовый карман белка без динамической перестройки (подстройки) всей глобулы.

Для обеспечения переходов



в белке должна существовать постоянная конформационная подвижность, которая способствует сдвигу или повороту различных частей

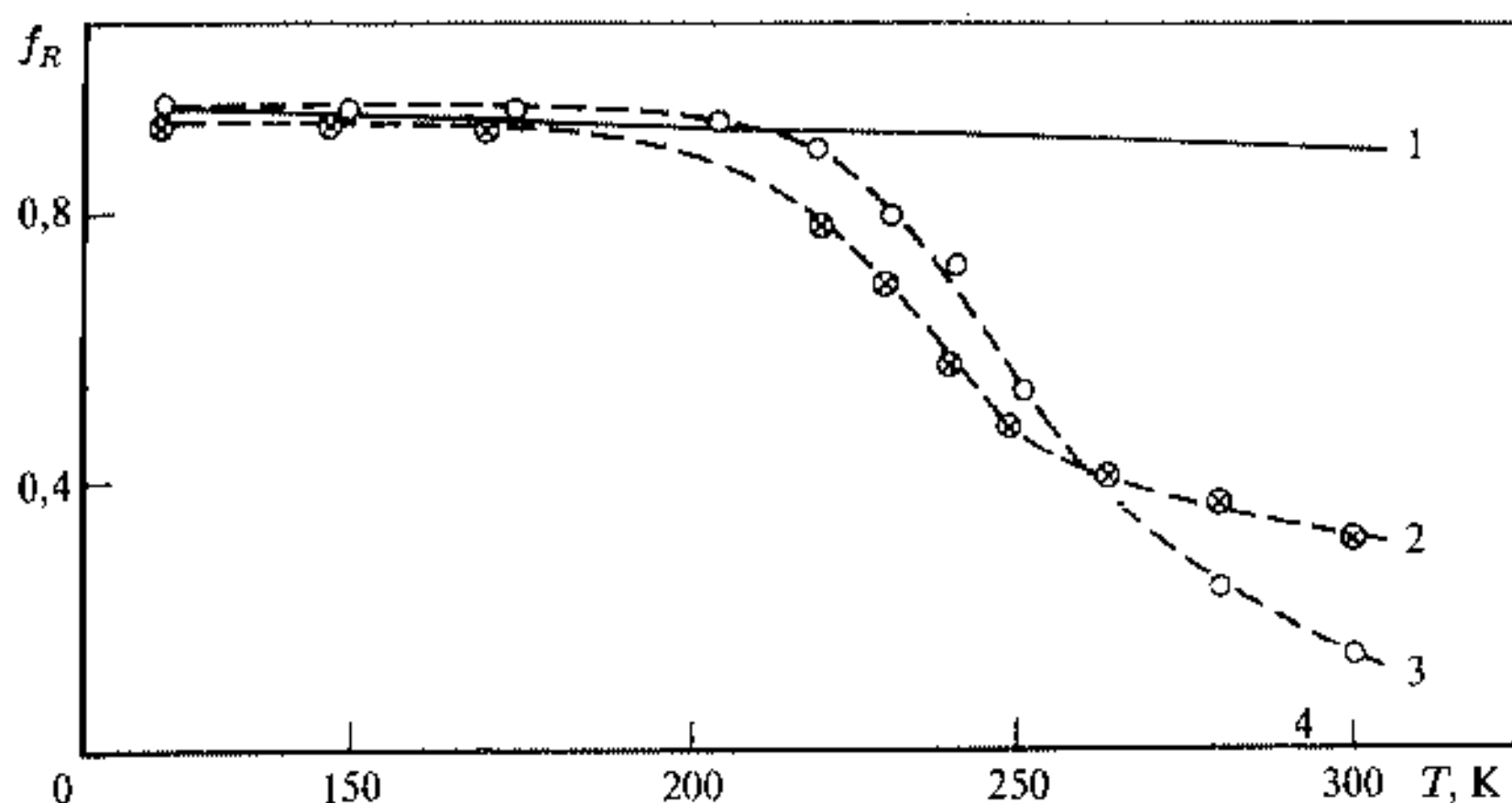


Рис. 14.25. Температурные зависимости f_R для ДНК при различных степенях гидратации: $h = 0,05$ (1); $0,61$ (2); $1,2$ (3). Сплошные и пунктирные линии — результаты модельных расчетов

Температурная зависимость f_R для сухого образца ДНК линейна, что характерно для твердого тела выше температуры Дебая. Для увлажненных образцов ДНК наблюдается аналогичное белкам уменьшение f_R выше 220 К.

Как и для белков, резкое падение f_R выше 220 К и отсутствие заметного уширения узкой компоненты спектра РРМИ при этих температурах не может быть объяснено в рамках обычных твердотельных моделей и связывается с внутримолекулярной подвижностью, обусловленной возбуждением конформационных подсостояний ДНК. Как и для белков, внутримолекулярное движение может быть смоделировано в рамках модели броуновского осциллятора с сильным затуханием или ограниченной диффузии. В качестве фрагмента двойной спирали ДНК, участвующего в диффузионном движении, можно рассмотреть, например, один или несколько нуклеотидов, азотистые основания, остатки сахаров. На рис. 14.25 представлены расчетные данные $f_R = f(T, E_a, a, \tau_c)$ с применением следующих параметров: $h = 0,61$, $a^2 = (1/2)Q\langle x^2 \rangle = 1,25$ (размер области движения); $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны излучения, $E_a = 6,2$ кквл/моль (энергия активации); при $h = 1,2$ $a^2 = 2$, $E_a = 8,75$ кквл/моль, характерное время корреляций движения, полученное из уширения линии $\Delta\Gamma \sim a^2 h / \tau_c \sim 10^{-7}$ с.

Для ДНК была проведена также серия опытов по влиянию гидратации на динамику ДНК. На рис. 14.26 приведены экспериментальные данные $f_R = f(h)$ при комнатной температуре. Увеличение гидратации приводит к уменьшению f_R и растормаживанию внутримолекулярной подвижности ДНК. Здесь, так же как и для белков, необходим учет влияния воды или другого растворителя на долю упругого РРМИ в ДНК ($f_{\text{ДНК}}$).

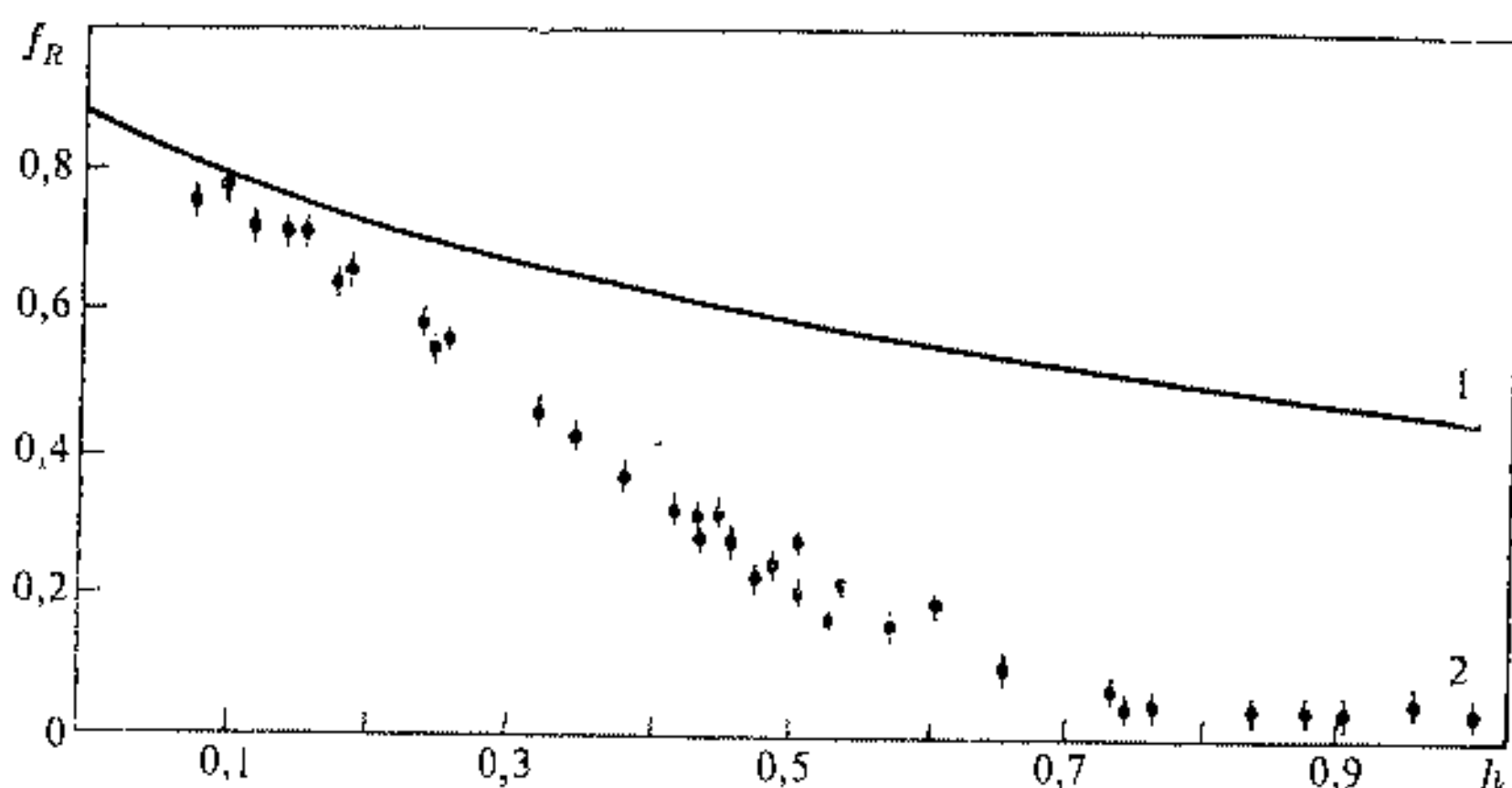


Рис. 14.26. Гидратационная зависимость f_R для ДНК при комнатной температуре: 1 — расчетные данные; 2 — экспериментальные данные

Представляет интерес проверка аддитивности $f_{\text{ДНК}}$ и $f_{\text{В}}$ (волы) для получения суммарной зависимости f_R . Отклонение от аддитивности свидетельствует о взаимодействии ДНК с водой, что меняет динамические свойства как самой ДНК, так и воды. На рис. 14.26 приведены также расчетные данные (1) согласно выражению [22]

$$f_R = \frac{f_{\text{ДНК}} + 1,21 f_{\text{В}} h}{1 + 1,21 h} \quad (14.9)$$

при $f_{\text{В}} = 0$ и $f_{\text{ДНК}} = 0,88$. Значительное расхождение расчетных и экспериментальных данных f_R свидетельствует о том, что гидратация увеличивает подвижность атомов ДНК. Расчеты в предположении $f_{\text{В}} \neq 0$ только увеличивают расхождение с экспериментом. Возникает вопрос, до какой степени гидратации вода изменяет динамику ДНК. Как это следует из рис. 14.26, при $h > 0,9$ величина (x^2) (f_R) начинает слабо зависеть от степени гидратации. Таким образом, дальнейшее увеличение содержания воды свыше 20 молекул на нуклеотид лишь незначительно меняет подвижность ДНК. Представляет интерес сравнение изменения подвижности ДНК при ее гидратации с данными белков. На рис. 14.27 сравниваются гидратационные зависимости для ДНК и сывороточного альбумина человека (САЧ).

За исключением первоначального участка при $h < 0,1$, который может быть связан с размытием в положениях дифракционных максимумов, эти кривые демонстрируют гораздо большую внутримолекулярную подвижность ДНК по сравнению с САЧ. Конформационный анализ жесткости α -спирали белка и двойной спирали ДНК свидетельствует об их одинаковой жесткости на кручение и изгиб, но приводит к большей жесткости α -спирали на растяжение из-за сильного влияния водородных связей в направлении α -спирали. Эта дополнительная подвижность

атомов и фрагментов ДНК вдоль оси двойной спирали является причиной возникновения очень больших $\langle x^2 \rangle_R = 1,2 \text{ \AA}^2$ при $h = 1,2$. Возрастание $\langle x^2 \rangle_R$ для ДНК может характеризовать сильную анизотропию движения вдоль оси двойной спирали и перпендикулярной ей. Этот факт должен приводить к суммарному увеличению $\langle x^2 \rangle_R$ для некогерентного варианта РРМИ. В случае же когерентного варианта подобная анизотропия была найдена для другого биополимера — полисахарида, который также обладает двойной спиралью.

Далее стоит несколько более подробно остановиться на моделях конформационного движения в биополимерах, которые могут контролироваться интенсивностью и формой спектров МС и РРМИ:

$$J(\omega) = \frac{1}{\pi} \int \exp \left\{ -\frac{\Gamma}{2}t - \frac{1}{2\lambda^2} (|\Delta x(t)|^2) \cos [(\omega - \omega_0)t] \right\} dt. \quad (14.10)$$

В отличие от твердого тела или лиофилизованного, сухого состояния, где величины $\langle x^2 \rangle$ не превышают несколько сотых долей \AA^2 , гидратированные биополимеры обладают гораздо большими значениями $\langle x^2 \rangle_R \approx 1 \text{ \AA}^2$. Смещения на такие расстояния должны происходить таким же образом, как и в других конденсированных фазах (жидкости, твердом теле), — за счет флуктуационного образования полостей, куда затем проникает диффундирующая атомная группа, или за счет прыжковой или непрерывной диффузии [24].

Поскольку в случае неограниченной диффузии быстрое исчезновение интенсивности спектральной линии должно было бы обуславливать ее резкое уширение, чего не наблюдается в МС и РРМИ спектрах, то такие смещения должны происходить путем ограниченной диффузии в профиле некоторого конформационного потенциала, огибающая которого задаст границы диффузии. При этом на величины $\langle x^2 \rangle$ оказывают влияние переходы между вырожденными и квазивырожденными уровнями энергии — локальными минимумами.

Эти минимумы энергии были обнаружены с помощью изучения кинетики связывания СО и СО₂ [21, 25].

Таким образом, в конформационном потенциале, в профиле которого происходит диффузия некой группы атомов биополимера, имеются или образуются локальные минимумы, которые можно назвать конформационными подсостояниями. В случае непрерывной диффузии эти минимумы являются дышащими, т. е. не имеют фиксированных положений

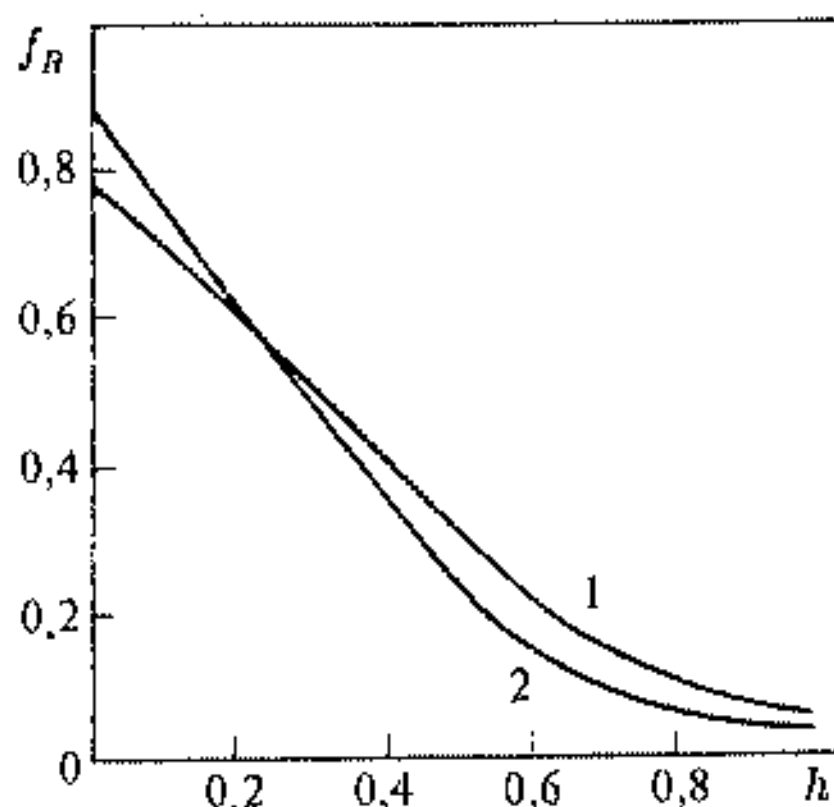


Рис. 14.27. Гидратационные зависимости для САЧ (1) и ДНК (2) при комнатной температуре



Рис. 14.28. Возможный вид конформационного потенциала для движения фрагмента атомной группы биополимера

в пространстве и образуются случайным образом за счет тепловых флуктуаций окружения. В случае прыжковой диффузии положения локальных минимумов фиксированы в пространстве. Возможный вид конформационного потенциала для движения фрагмента этой группы представлен на рис. 14.28.

При этом расстояние между стенками конформационного потенциала $\sim 1 \text{ \AA}$, как это следует из величин $\langle x^2 \rangle_R \sim 1 \text{ \AA}^2$. Это же расстояние соответствует и характерному масштабу неупорядоченности в биополимерах.

Из-за структурной неоднородности биополимера должен существовать широкий спектр времен корреляций τ_c различных ее фрагментов. В этом случае выражение для $\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle$ в формуле (14.10) записывается в виде

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle = \int G(\tau) \langle x^2 \rangle(\tau) (1 - \exp\{-t/\tau\}) d\tau, \quad (14.11)$$

где $G(\tau)$ — спектр времен корреляций конформационных движений, $\langle x^2 \rangle(\tau)$ — среднеквадратичная амплитуда движений со временем корреляции τ . Вычисление функции $G(\tau)$ требует предположения какой-либо модели. Одна из наиболее простых моделей — гармонический осциллятор с сильным затуханием. В этом случае $G(\tau) = \delta(\tau - \tau_c)$ и

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle = \langle x^2 \rangle(\tau_c) (1 - \exp\{-t/\tau_c\}) = \frac{2k_B T}{m\omega_0^2} \cdot (1 - \exp\{-t/\tau_c\}), \quad (14.12)$$

где ω_0 — частота осциллятора. В этом случае конформационная подвижность моделируется непрерывной диффузией некоторого фрагмента в поле конформационного потенциала гармонического вида.

Уже такая простая модель позволяет определить, что динамические свойства биополимера при малых временах ($t \ll \tau_c$) подобны свойствам жидкости:

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle \sim 2Dt, \quad D = \frac{k_B T}{\tau_c m \omega_0^2}, \quad (14.13)$$

а при больших временах ($t \gg \tau_c$) подобны свойствам твердого тела:

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{\tau_c m \omega_0^2}. \quad (14.14)$$

Следовательно, при $t \gg \tau_c$ фрагмент биополимера начинает чувствовать возвращающую силу со стороны групп белка, связанных с данным

фрагментом. Эти твердотельные ограничения соответствуют крупномасштабной (на расстояниях, превышающих 1 \AA) упорядоченности (кристаллоподобности) биополимера и сохраняют нативную структуру биополимера. МС спектр поглощения в этом случае имеет вид

$$J(\omega) = \exp \left\{ -\frac{4\pi \langle x^2 \rangle (\tau_c)}{\lambda^2} \right\} \sum \left(\frac{4\pi \langle x^2 \rangle (\tau_c)}{\lambda^2 n!} \right) \times \\ \times \left[\frac{(\Gamma/2 + n\alpha)}{(\Gamma/2 + n\alpha)^2 + (\omega - \omega)^2} \right], \quad (14.15)$$

где $\alpha = 1/\tau_c$. Для РРМИ $J(\omega)$ получается путем замены $2\pi/\lambda$ на Q . Выражение (14.15) представляет собой сумму неуширенной компоненты и бесконечного числа уширенных компонент. Наличие бесконечного числа линий связано с тем, что за время измерения спектра дышащие локальные минимумы побывают во всех точках, доступных движению. С повышением температуры время корреляции τ_c экспоненциально уменьшается и в результате этого уширенные компоненты уходят из пределов наблюдения, так что величины f_a и f_R могут стать исчезающе малыми величинами.

Существует еще один подход к исследованию внутримолекулярной подвижности биополимеров, основанный на влиянии конформационной наноскопической подвижности на время спин-решеточной релаксации атомных спинов. Установлено, что спин-решеточная релаксация и сверхтонкая магнитная (парамагнитная) структура мессбауэровских спектров ^{57}Fe для атомов железа в высокоспиновом состоянии весьма чувствительна к взаимодействию спина иона Fe^{3+} в твердом теле и к характеру движения лигандов, окружающих атом железа [22]. Такие исследования были проведены для

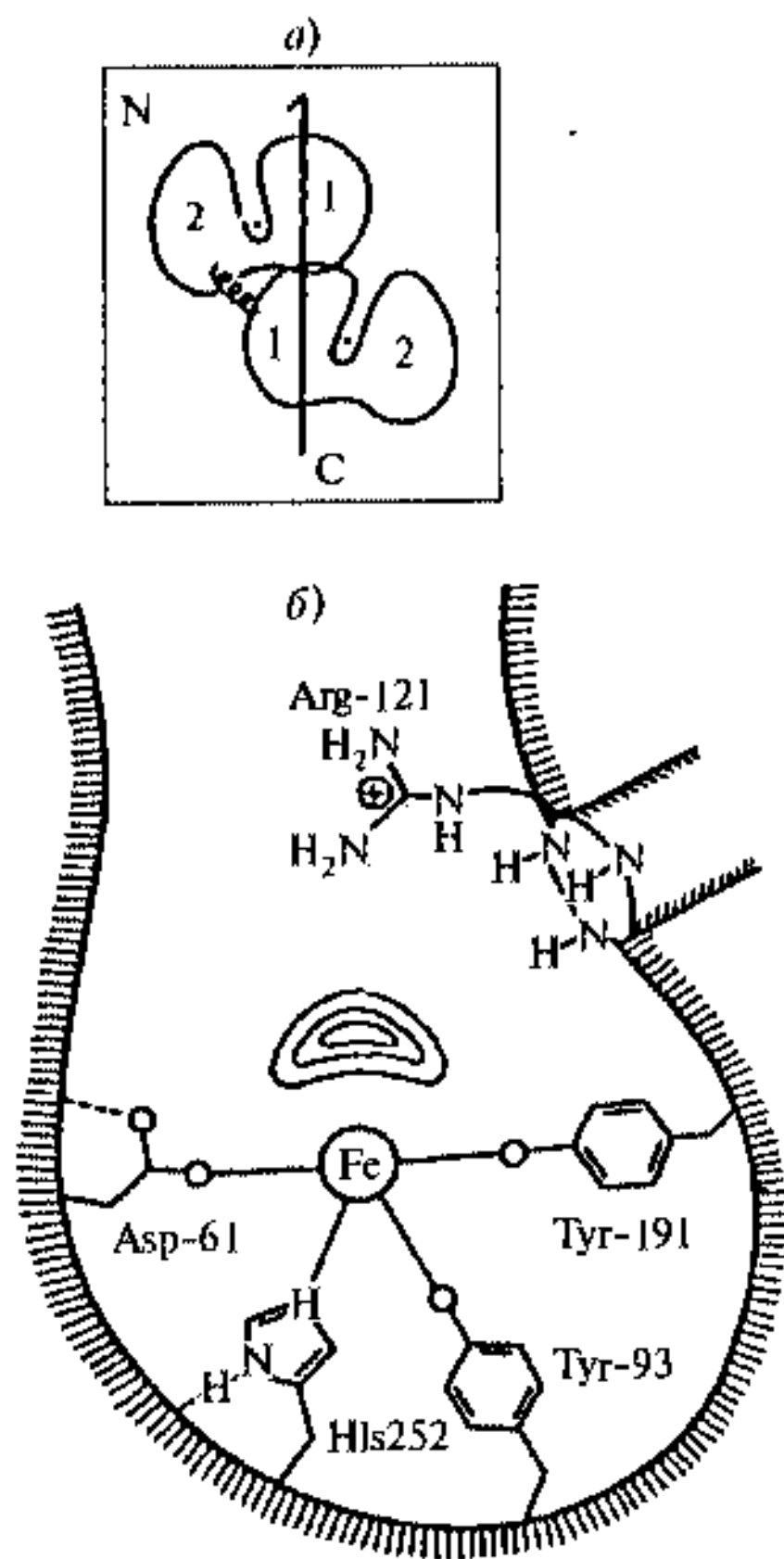


Рис. 14.29. Структура трансферрина: а) строение глобулы: 1, 2 — домены N- и C-половин, точкой показано положение Fe^{3+} , расстояние Fe^{3+} до поверхности шели около 1 нм; б) строение активного центра трансферрина

белка трансферрина, который включает ионы трехвалентного железа в активные центры с очень медленной спин-решеточной релаксацией так, что возможно наблюдение магнитной СТС вплоть до комнатной температуры [26].

Трансферрин представляет собой глобулярный белок с молекулярной массой $8 \cdot 10^4$, который выделен из плазмы позвоночных. Трансферрин переносит атомы железа из органов его накопления, например печени, в которой существует накопительный белок ферритин, в органы синтеза железосодержащих белков (миоглобин, гемоглобин, цитохромы). Структура трансферрина показана на рис. 14.29.

Глобула трансферрина состоит из двух половин: N и C, которые различаются наличием концевых атома азота или углерода полипептидной цепи. В свою очередь N- и C-половины разделены на два домена щелью, в которой находится атом железа в состоянии Fe^{3+} . Лигандное окружение Fe^{3+} (рис. 14.29 б) одинаково для N- и C-половин глобулы трансферрина. Кроме обозначенных лигандов — аминокислот, — в число лигандов входит Co_3^- (Co_3^{2-}) или H_2O (OH)⁻. Карбоксианион связывает Fe^{3+} с белком и препятствует освобождению из щели в процессе переноса атомов железа в организме. Восстановление железа до Fe^{2+} , которое происходит в клетках, ведущих синтез железосодержащих белков, приводит к его освобождению из трансферрина. Считается, что электронная структура Fe^{3+} в трансферрине одинакова для N- и C-половин, однако динамическое поведение может отличаться, поскольку N-половина легче связывает и освобождает атом железа и термодинамически менее стабильна, чем C-половина. Это свойство связано, вероятно, с тем, что C-половина обладает дополнительными связями в районе щели, например дисульфидным мостиком. Поэтому следует ожидать более прочной связи Fe^{3+} с белком (решеткой твердого тела) в C-половине и, как следствие, более быстрой релаксации.

На рис. 14.30, 14.31 приведены мессбауэровские спектры, полученные при разных температурах и наложении внешнего магнитного поля $H_{ex} = 0,06$ Тл и спектры частот релаксации восстановленных из мессбауэровских спектров.

Парамагнитная СТС при низких температурах менее 50 К была рассчитана в приближении спинового гамильтониана для почти точного значения ромбической симметрии кристаллического поля для расщепления электронных уровней спина Fe^{3+} $D = 0,153$ см⁻¹ и отклонения от кубической симметрии $\lambda = E/D = 1/3$. При таких параметрах электронные состояния смешиваются с ядерными, однако наложение слабого магнитного поля $H_{ex} = 0,06$ Тл, меньшего, чем кристаллическое, но большего, чем электронно-ядерное взаимодействие, приводит к симметризации СТС и упрощению расчета. Выше температур 50 К включается спин-решеточная релаксация. Расчет мессбауэровских спектров ведется с помощью релаксационного супероператора, определяющего динамику объединенной электронно-ядерной системы, характеризуемой матрицей плотности [26]. В случае, если мессбауэровские спектры формируются в результате ядерных переходов в пределах отдельных электронных

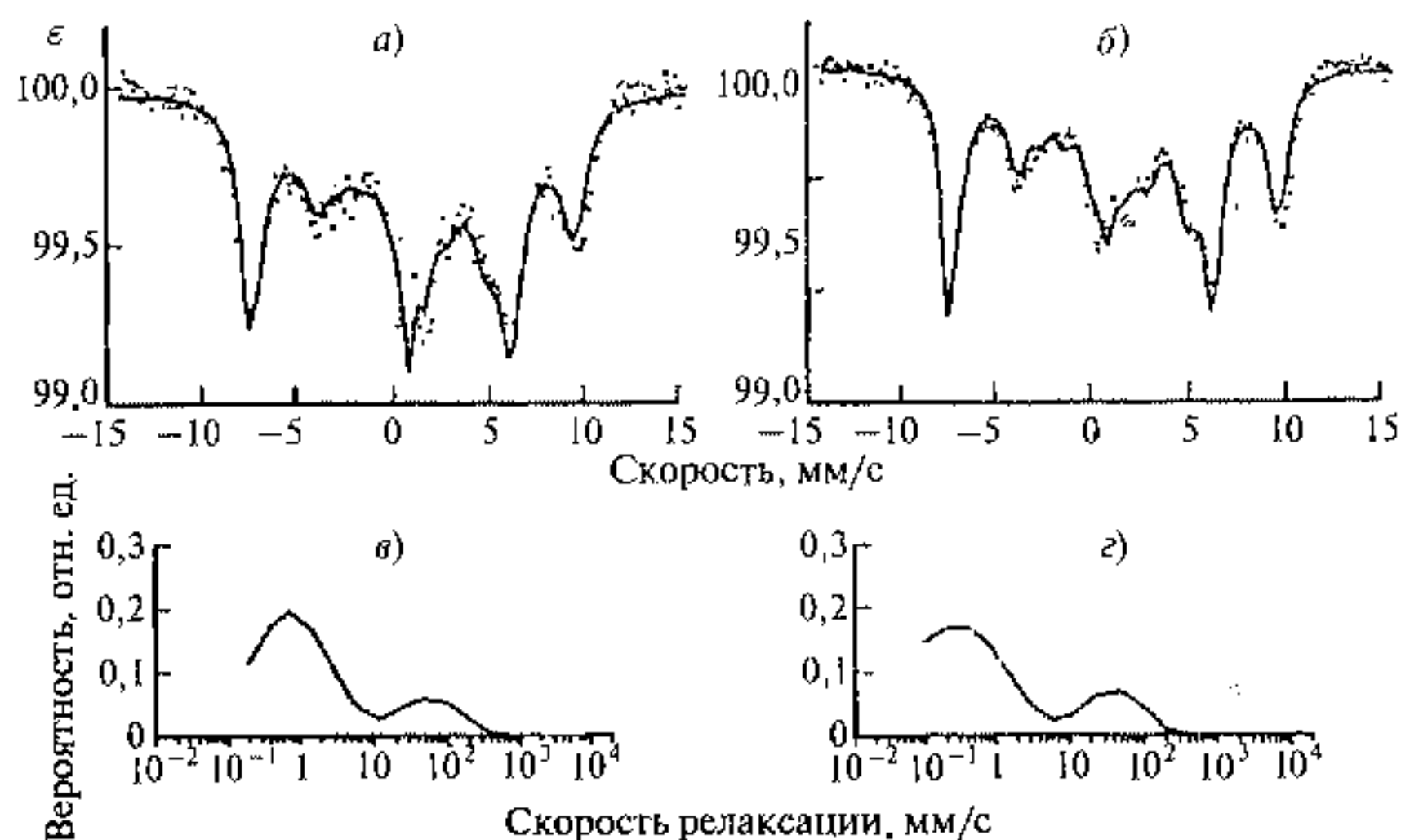


Рис. 14.30. Экспериментальные и расчетные мессбауэровские спектры гидратированного трансферрина при $T = 77$ К (а) и 120 К (б); в) и г) — восстановленные из мессбауэровских спектров распределения частот спин-решеточной релаксации

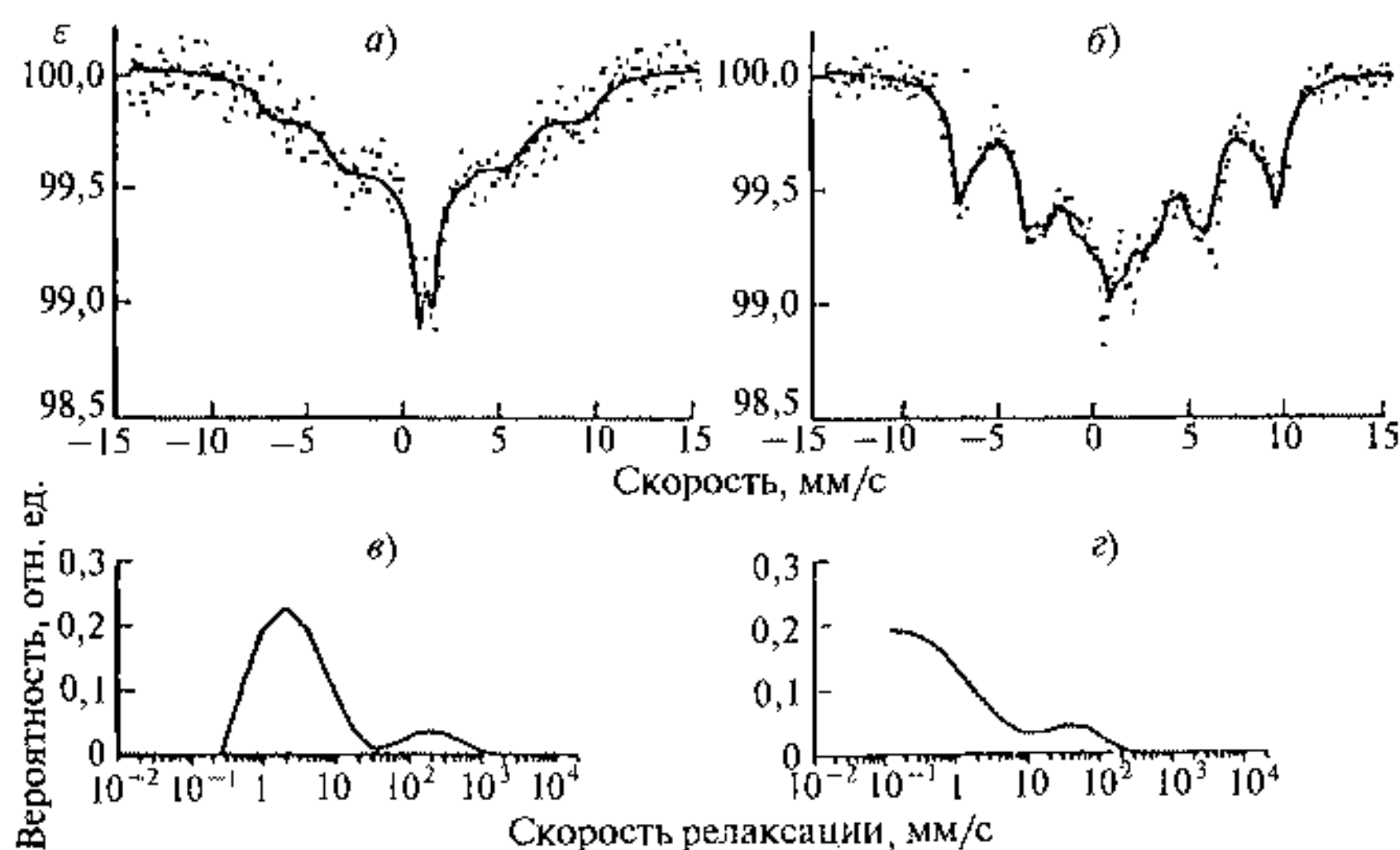


Рис. 14.31. Экспериментальные и расчетные мессбауэровские спектры гидратированного трансферрина при $T = 160$ К (а) и 78 К (б) во внешнем магнитном поле $H_{\text{сх}} = 0,06$ Тл; в) и г) — восстановленные из мессбауэровских спектров распределения частот спин-решеточной релаксации

состояний (как это, например, имеет место при наложении слабого стабилизирующего магнитного поля), матричные элементы этого оператора, обуславливающие спин-решеточную релаксацию, имеют смысл вероятностей переходов между различными электронными уровнями. В других случаях такая простая физическая интерпретация отсутствует.

Экспериментальные и расчетные спектры свидетельствуют об увеличении частоты релаксации электронного спина с ростом температуры, и, кроме того, наложение внешнего магнитного поля приводит к расчетной симметризации СТС мессбауэровских спектров. Однако восстановление спектра частот релаксации приводит к распределению с двумя максимумами (рис. 14.29, 14.30 *в, з*) — γ_1 при низкочастотной части и — γ_2 при высокочастотной части, причем доля высокочастотной компоненты составляет около 20%.

Наличие двух пиков в распределении частот спин-решеточной релаксации отражает различие в динамическом состоянии атомов железа в активных центрах трансферрина в N- и C-половинах: в N-половине имеет место более слабая связь атома железа с белком, железо высвобождается легче, чем в C-половине, что приводит к медленной спиновой релаксации в N-половине (на 2 порядка) по сравнению с быстрой спин-решеточной в C-половине.

Исходя из полученных при разных температурах распределений по частотам релаксации, были определены положения максимумов двух пиков и тем самым получены температурные зависимости $\gamma_1(T)$ и $\gamma_2(T)$ для сухого и гидратированного трансферрина (рис. 14.32).

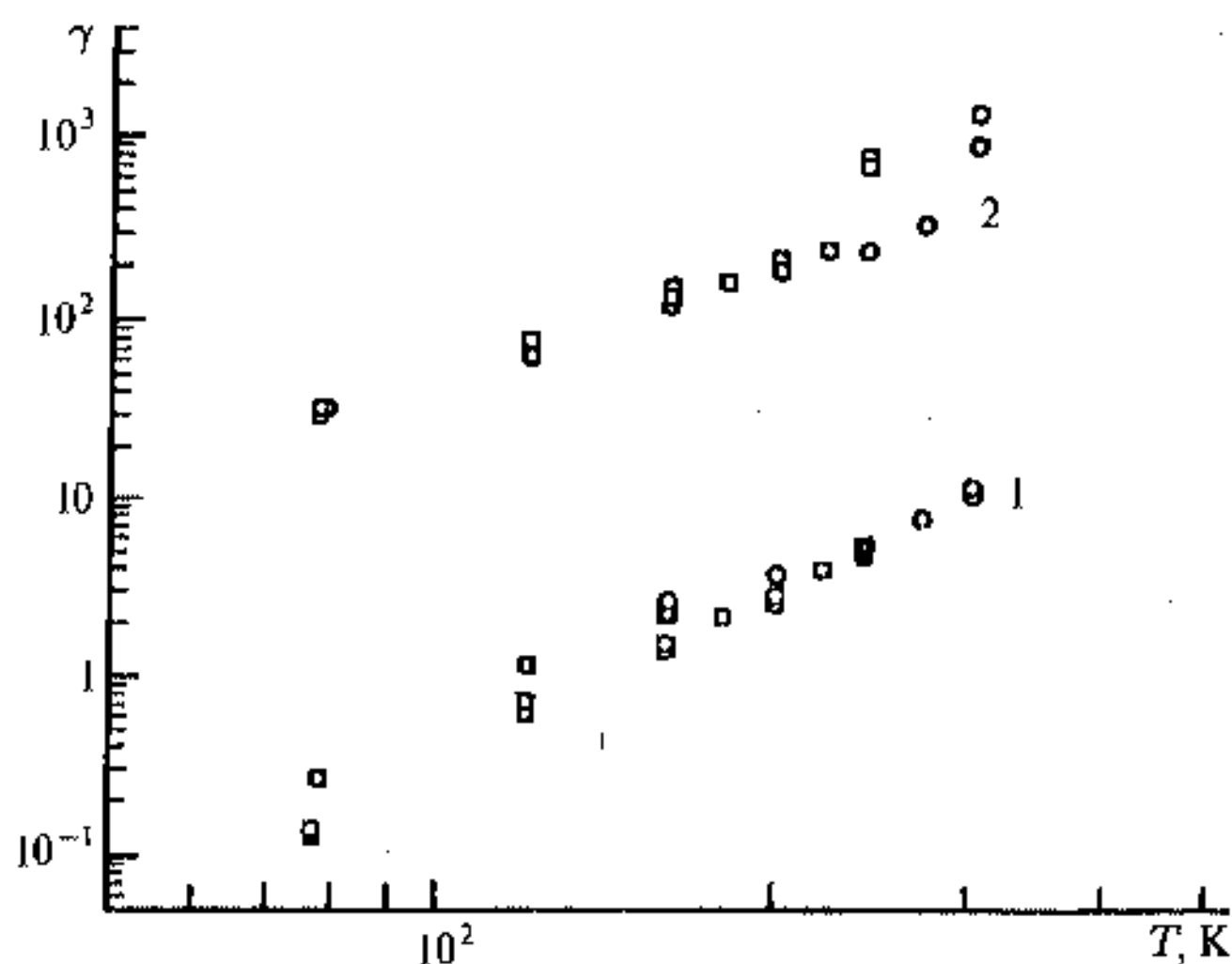


Рис. 14.32. Температурная зависимость частот спин-решеточной релаксации спина иона Fe^{3+} для сухого (□) образца трансферрина и гидратированного (○) образца: 1 — низкочастотная компонента; 2 — высокочастотная компонента

Эти параметры не зависят от наложения слабого магнитного поля. Анализ температурных зависимостей показал, что для высокочастотной компоненты скорость релаксации $\gamma_2(T) \sim \gamma_{20}T^2$ и одинакова для сухого и для гидратированного трансферрина. Такое температурное поведение скорости релаксации характерно для прямых двухфононных процессов в дебаевской модели твердого тела.

Температурная зависимость низкочастотной компоненты релаксационного спектра имеет вид $\gamma_1(T) \sim \gamma_{10}T^{2,5}$ для сухого образца трансферрина и $\gamma_1(T) \sim \gamma_{10}T^3$ для гидратированного состояния. Более того, в области $230 \div 240$ К, как это следует из рис. 14.32, скорости спин-решеточной релаксации для сухого и гидратированного трансферрина сравниваются. Таким образом, гидратация трансферрина приводит к значительному изменению температурной зависимости низкочастотной компоненты скорости релаксации и отличается от $\sim T^2$, характерной для дебаевской модели твердого тела. Этот результат связывается с влиянием дополнительного фактора, ускоряющего спин-решеточную релаксацию иона Fe^{3+} в активном центре белка — появлением конформационной подвижности при гидратации образца. В то же время совпадение температурных зависимостей для высокочастотной компоненты релаксационного спектра в случае сухого и гидратированного состояний позволяет предположить существование определенных частот конформационных движений, которые влияют только на низкочастотную компоненту спин-решеточной релаксации ($10^7 \div 10^{10} \text{ с}^{-1}$).

Литература к главе 14

1. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 203.
2. Plachinda A. S., Sedov V. E., Khromov V. I., Suzdalev I. P., Goldanskii V. I., Nienhaus G. U., Parak F. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1991. Vol. 45. P. 7716.
3. Суздаев И. П., Буравцев В. Н., Имшенник В. К., Максимов Ю. В., Новичихин С. В., Шибанова М. А. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. С. 1832.
4. Imshennik V. K., Suzdalev I. P., Stavinskaya O. N., Shklovskaya N. I., Schunemann V., Trautwein A. X., Winkler H. // Microporous Materials. 1997. V. 10. P. 225.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998.
6. Cava R. J. et al // Progress in Solid State Chemistry. 2002. Vol. 30 P. 1–101.
7. Озерин А. Н. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. 2002. Т. 1 / Ред. В. А. Махлин. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. С. 185.
8. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
9. Mio M. J., Moor J. S. Supramolecular aufbau: folded polymers as building blocks for adaptive organic materials // MRS Buil. 2000. Vol. 25. P. 36–41.
10. White S. R. et al // Nature. 2001. Vol. 409. P. 794.

11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 576.
12. Tsai H. L., Schindler J. L., Kannewurf C. R., Kanatzidis M. G. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 875.
13. Ношей А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
14. Michaelis M., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 4719.
15. Волкеништейн М. В. Биофизика. М.: Наука, 1981.
16. Elghanian R., Storhoff J. J., Mucic C. R., Letsinger R. L., Mirkin C. A. // Science. 1997. Vol. 277. P. 1078.
17. Безруков М. Г., Белоусова А. М., Сергеев В. А. // Успехи Химии. 1982. Т. 51. 696.
18. Овчаренко Ф. Д., Ульберг Э. Р., Гарбара С. В., Козан Б. С., Перцов Н. В. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 711.
19. Starikaya M., Aksay I. A. (Eds). Biomimetics. Woodburg, N. Y.: AIP Press, 1995.
20. Mann S. // Chem. Brit. 1987. Vol. 23. P. 137.
21. Bauminger E. R., Cohen S. G., Nowik I., Ofer S., Yariv J. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1983. Vol. 80. P. 736.
22. Суздаев И. П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. М.: Наука, 1988.
23. Frauenfelder H., Petsko G. A., Tsernoglou D. // Nature. 1979. Vol. 280. P. 558–563.
24. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
25. Austin R. H., Beeson K. W., Eisenstein L., Frauenfelder H., Bunsalus I. G. // Biochemistry. 1975. Vol. 14. P. 5355–62.
26. Suzdalev I. P., Kurinov I. V., Tymbal Yu. E., Matveev V. V. // J. Phys. Chem. Sol. 1994. Vol. 55. P. 127–137.

Оптические и электронные свойства наносистем и наноматериалов. Оптические наноустройства

Восемь лет он разрабатывал проект извлечения солнечного света из огурцов, добытые таким образом лучи он собирался заключить в геометрически закупоренные склянки, чтобы затем пользоваться ими для согревания воздуха в случае холодного и дождливого лета.

Д. Свифт. Путешествия Гулливера

Нанокластеры и организованные на их основе наноматериалы обладают рядом особенностей, приводящих к изменению их оптических и электропроводящих свойств. Нанометровый размер и переход от массивного твердого тела с зонной структурой к отдельным электронным уровням и ограничение длины свободного пробега носителей за счет влияния поверхности кластера изменяют правила отбора и вызывают появление новых оптических переходов, изменение энергии переходов, изменение времени флуоресценции и люминесценции, увеличение силы осцилляторов. Другой важный фактор, определяющий свойства наноматериалов, это влияние матрицы и среды нахождения кластеров. На основе таких наноматериалов возможно получение светоперестраиваемых диодов и лазеров с изменением длины волны, получение ряда нелинейных оптических наносистем для оптических преобразователей. Упорядочение нанокластеров в матрице дает возможность создания фотонных кристаллов, имеющих постоянную решетки, сравнимую с длиной волны видимого света. Нанометровые размеры кластера приводят к появлению нового эффекта — одноэлектронной проводимости, — к синтезу нанопроволок, созданию новых наноустройств на основе нанодиодов и полевых транзисторов, нового типа аккумуляторных батарей, конденсаторов и т. д.

15.1. Оптические свойства наносистем

Оптические свойства металлов и полупроводников сильно отличаются, что характеризуется различным расположением зоны проводимости, валентной зоны и уровня Ферми. В связи с этим размерные эффекты

носят различный характер для нанокластеров металлов и полупроводников. В этом пункте мы рассмотрим наносистемы на основе металлов и полупроводников с учетом влияния матрицы и межкластерных взаимодействий. Представляют интерес наноматериалы, приводящие к разного рода нелинейным оптическим эффектам, и фотонные кристаллы. Наконец, в этом пункте будут рассмотрены наноустройства на примере оптических диодов и лазеров.

15.1.1. Наносистемы на основе металлических нанокластеров

Спектры поглощения нанокластеров характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у массивных материалов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости (поверхностными плазмонами) и приводит к замечательной цветовой гамме от красного цвета до синего для разбавленных коллоидов благородных, щелочных и редкоземельных металлов. Плазмонный эффект состоит в резонансном поглощении нанокластером падающего электромагнитного излучения. Под действием электромагнитного поля электроны проводимости в кластере смещаются относительно положительно заряженного остова. В результате смещения возникает возвращающая сила, пропорциональная величине смещения, подобно тому как это происходит для гармонического осциллятора. При совпадении собственной частоты колебаний электронов и частоты внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект, связанный с возбуждением собственных колебаний электронов. Описание коллективного движения электронов на языке квантовой механики приводит к понятию элементарных возбуждений — плазмонов, обладающих энергией $\hbar\omega_0$, где ω_0 — собственная частота плазмонов.

Оптические свойства нанокластеров, хотя и определяются квантовыми эффектами, тем не менее могут быть описаны в рамках классической теории Ми [1].

Свойства нанокластеров и матрицы в наносистеме характеризуются комплексной диэлектрической проницаемостью, которая появляется как следствие поглощения электромагнитного излучения с энергией E и частотой ω в виде $E = E_0 \exp\{i\omega t\}$. Поглощение для N нанокластеров на единицу объема можно записать в виде стандартного выражения

$$A = \frac{CNl}{2,3}, \quad (15.1)$$

где C и l — сечение поглощения и длина оптического поглощения. В приближении, когда размер кластера намного меньше длины волны, сечение поглощения записывается в виде [2]

$$C = \frac{18\pi V \epsilon_2(\omega) \epsilon_m^{3/2}}{\lambda [(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2]}, \quad (15.2)$$

где V и λ соответственно объем сферического кластера и длина волны падающего излучения с частотой ω . Комплексная диэлектрическая

проницаемость нанокластера равна

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (15.3)$$

При малых $\varepsilon_2(\omega)$ резонанс и положение максимума поглощения определяется $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, где ε_m — диэлектрическая постоянная среды (матрицы). Ширина и высота линии поглощения определяется $\varepsilon_2(\omega)$. Кроме того ширина резонанса определяется также величиной ε_m .

Профиль линии поглощения в области резонанса обладает лоренцевой формой и характеризуется энергией положения резонансного пика $\hbar\omega_0$ и его шириной. Для нанокластеров с размером намного меньше длины волны резонансная частота и положение линии соответствует выражению [1]

$$\omega_0 = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2} (2\varepsilon_m + 1 + \chi)^{-1/2}, \quad (15.4)$$

где n — плотность электронов, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, m_e — эффективная масса электронов проводимости, ε_m — действительная часть диэлектрической проницаемости среды (матрицы), χ — компонента ε_m , связанная с межзонными переходами в нанокластере.

Ширина резонанса определяется соотношением [3]

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\omega_0^2}{\omega^3 v_F} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{a}{R}, \quad (15.5)$$

где v_F — фермиевская скорость электронов, a — постоянная, R — радиус нанокластера.

Анализ формул (15.1)–(15.5) не дает прямой зависимости положения или сдвига линии плазмонного поглощения от размера нанокластера, но свидетельствует об уширении линии поглощения с уменьшением размера кластера, т. е. зависимости $\Gamma \sim a/R$, хотя простейшие оценки за счет возникновения поверхностных плазмонов приводят к выражению $\omega_0 = \omega_S = v_F/R$. С другой стороны, линия поглощения плазмонного резонанса уширяется с уменьшением размера кластера согласно зависимости $\Gamma \sim a/R$. Эксперимент подтверждает уширение линии для малых нанокластеров, но дает противоречивые данные относительно знака влияния размерного эффекта на изменение частоты плазмонного резонанса. Как показываю расчеты и экспериментальные данные, сдвиг частоты резонанса для нанокластеров металла в матрице в основном определяется диэлектрической проницаемостью окружения (матрицы). В этом отношении весьма поучительно рассмотреть расчет такого сдвига и опытные данные для наноструктур, которые организуются из кластеров серебра с размерами 2 ÷ 8 нм [4].

С учетом межзонных переходов для d -электронов и размерных эффектов, связанных с ограничением длины свободного пробега для свободных электронов, результаты расчета представлены на рис. 15.1 для слабо взаимодействующих кластеров.

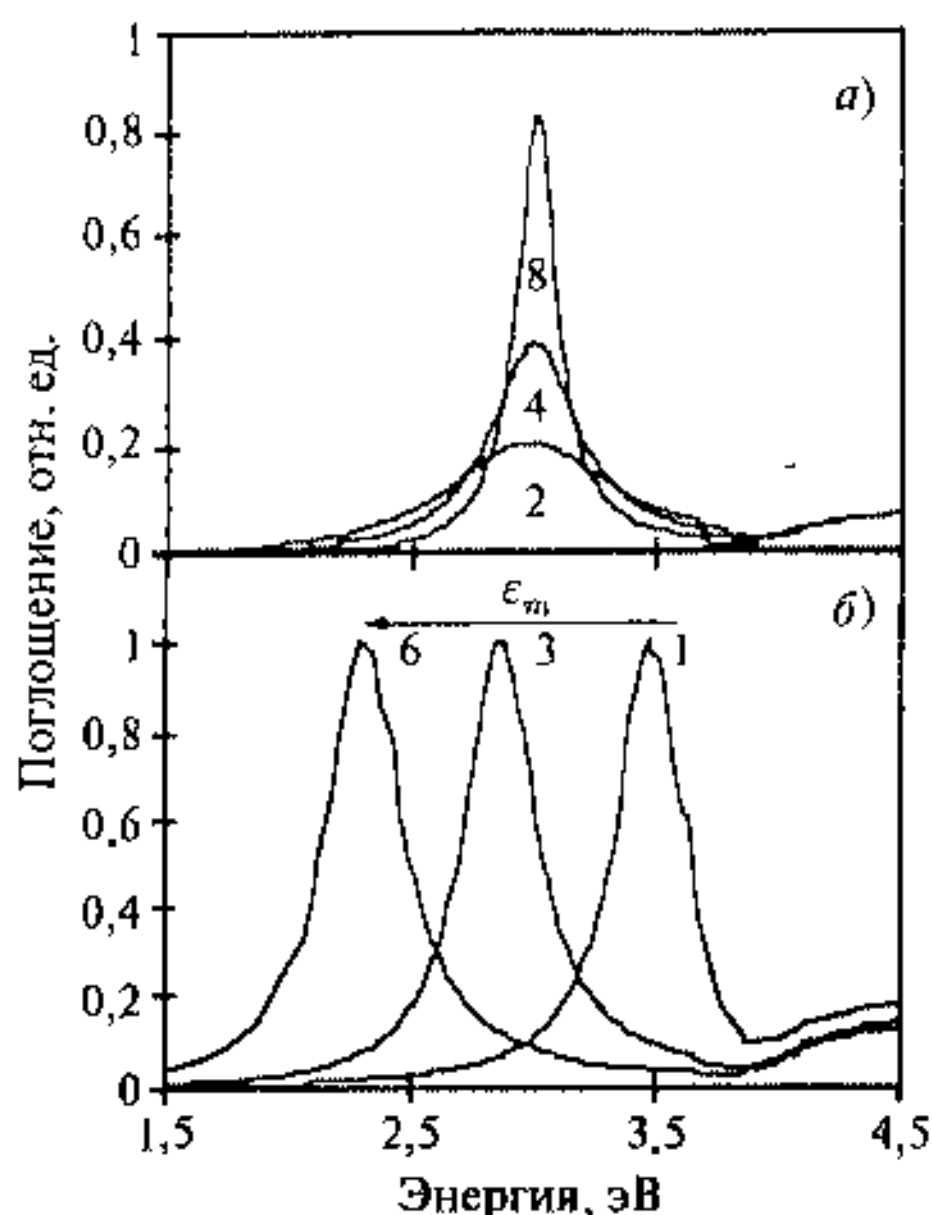


Рис. 15.1. *a)* расчетные спектры плазмонного поглощения кластеров серебра с размерами от 2 до 8 нм, цифрами указаны размеры кластеров; *б)* расчетные спектры кластеров серебра размером 4 нм окруженных средой с переменной диэлектрической постоянной. Каждый спектр нормализован по максимуму плазмонного пика. Наверху под стрелкой указаны значения $\epsilon_m = 1, 3, 6$ [4]

структура была получена после нанесения капель коллоидного раствора нанокластеров в гексане на графитовую подложку. Для двумерной наноструктуры было найдено, что организация нанокластеров серебра на углеродной подложке сказывается на их оптических свойствах: полоса поглощения плазмонного пика сдвигается в сторону более низких энергий (от 2,85 до 2,78 эВ), а ее ширина увеличивается (от 0,9 до 1,3 эВ) по сравнению с плазмонным поглощением в коллоидном растворе.

Для того чтобы проследить изменения в спектрах плазмонного резонанса при переходе от коллоидного раствора кластеров серебра к двумерной и трехмерной структуре, была применена следующая методика. На графитовую подложку высаживалось последовательно возрастающее количество нанокластеров серебра с помощью нанесения различного числа капель коллоидного раствора с последующим высушиванием. При этом было возможно формирование двумерной и трехмерной упорядоченной кластерной структуры. На рис. 15.2 представлены оптические спектры

Расчеты свидетельствуют о том, что для кластеров с размером 8 нм плазмонный пик имеет минимальную ширину. Уменьшение размера кластера приводит к уменьшению интенсивности резонансного поглощения и увеличению ширины пика. Уравнение (15.2) показывает, что поглощение зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ_m . Расчетные спектры для кластеров серебра с размерами 4 нм показывают низкочастотный сдвиг в полтора раза по энергии (с 3,46 эВ до 2,29 эВ) с увеличением величины ϵ_m от 1 до 6. Расчеты для взаимодействующих кластеров [1] приводят к расщеплению монолинии плазмонного резонанса на несколько линий, но не изменяют качественных предсказаний простой модели.

С помощью методики обратных мицелл были получены нанокластеры серебра с размерами 4,5, 5,2 и 6,1 нм, стабилизированные тиолами. Двумерная и трехмерная кластерная

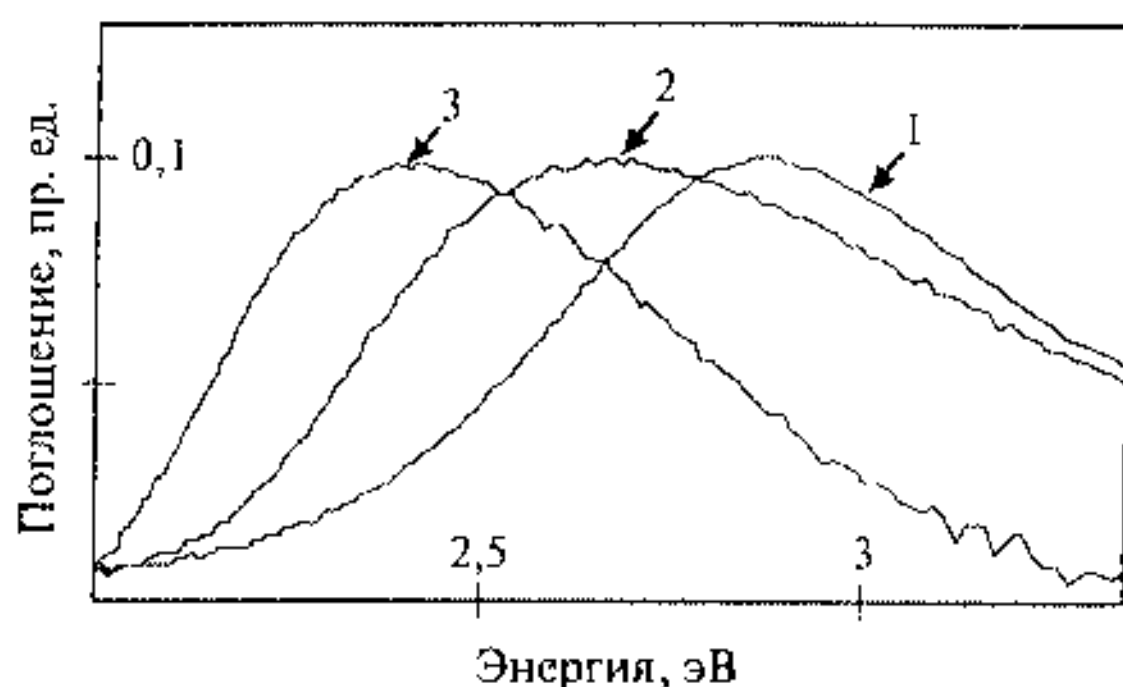


Рис. 15.2. Изменение ширины и сдвига пика плазмонного поглощения в коллоидном растворе серебра и в наноструктурах, образованных на графитовой подложке [4]: 1 — исходный коллоидный раствор с концентрацией $[Ag_n] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 2 — двумерная кластерная наноструктура, образовавшаяся на подложке после нанесения одной капли коллоидного раствора; 3 — трехмерная кластерная наноструктура, образовавшаяся после нанесения трех капель коллоидного раствора

первоначального коллоидного раствора, двумерной и трехмерной структур, полученных таким способом.

Нанесение на подложку одной капли коллоидного раствора приводит к образованию двумерной наноструктуры с гексагональной сеткой из нанокластеров серебра (рис. 15.2 (2)). Спектр поглощения такой структуры отличается от спектра поглощения в коллоидном растворе: положение плазмонной полосы поглощения сдвигается на 0,27 эВ, а ее ширина увеличивается от 0,8 эВ (в растворе) до 1,0 эВ (в наноструктуре). Сдвиг линии в сторону меньших энергий и увеличение ширины линии поглощения однозначно связываются с возрастанием диэлектрической проницаемости среды.

Увеличение концентрации нанокластеров в коллоидном растворе, а также нанесение нескольких капель коллоида на графитовую подложку приводят к образованию трехмерной гранецентрированной кубической структуры. Для трехмерной наноструктуры (рис. 15.2 (3)) наблюдается дальнейший сдвиг (на 0,47 эВ по сравнению с раствором) полосы поглощения в сторону меньших энергий, однако ширина плазмонного пика сужается. Сужение полосы поглощения является следствием увеличения длины свободного пробега электрона. Это предполагает прохождение электрона через барьер между нанокластерами (через тиоловое покрытие толщиной около 2 нм).

Эти данные позволяют формировать наноматериалы с возможным изменением длины волны плазмонного поглощения, цвета наноструктуры за счет варьирования межкластерного взаимодействия и диэлектрической проницаемости. Кроме того, возможность туннелирования электрона на такие большие расстояния играет важную роль при создании новых наноматериалов для лазеров, оптики и электроники.

Полимерные нанокомпозиты, включающие металлические кластеры, позволяют создавать нелинейные оптические материалы. Нелинейность системы характеризуется с помощью ее поляризации под действием электрического поля световой волны — E . Дипольный момент единицы объема — P — для системы можно записать в виде

$$P = \epsilon_m (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots), \quad (15.6)$$

где ϵ_m — диэлектрическая постоянная среды.

В случае применения обычных источников света при напряженности поля $E < 10^8 \div 10^9$ В/м поляризация линейна и основной вклад вносит первый член разложения с коэффициентом (поляризуемостью) $\chi^{(1)}$, при этом последующие члены разложения малы и составляют 10^{-10} от интенсивности линейного члена. В этих условиях все такие широко распространенные явления, как преломление, отражение, интерференция, дифракция света связаны с линейной оптикой. Однако в случае лазерных источников света при напряженности поля более 10^9 В/м начинают вносить вклад нелинейные члены, что может приводить к резким скачкам в поляризуемости материала. В частности, различного рода резонансные эффекты в металлических кластерах позволяют создавать электронно-оптические преобразователи со значительным усилением при определенных условиях первоначального электрического поля. Так, например, для наноматериалов, включающих нанокластеры золота, серебра и др. [5], плазмонный резонанс возникает при совпадении частоты излучения лазера с частотой колебаний свободных электронов в нанокластерах металлов.

Это ведет к локализации возбуждения в нанокластерах и к резкому усилению локального поля, которое генерируется первичным излучением. Размер области локализации возбуждения зависит от морфологии структуры нанокомпозита и длины волны света. В качестве примера можно привести нанокомпозиты на основе диэтиленового мономера или полимера, включающих кластеры золота с размерами около 2 нм [6]. Нанокомпозитный материал включал 7 ÷ 16 % металла и позволял увеличивать в 200 раз оптическую поляризуемость третьего порядка $\chi^{(3)}$.

15.1.2. Наносистемы на основе полупроводниковых кластеров

В полупроводниковых нанокластерах вплоть до нескольких атомов в кластере, как и для массивных материалов, существует энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости, которая обуславливает поглощение и испускание света. В полупроводниках процесс возбуждения светом кристалла или кластера принято рассматривать в рамках возбуждения экситона, который представляет собой слабо связанную пару электрон-дырка, при этом электрон появляется в зоне проводимости, а дырка в валентной зоне. Область делокализации экситона может значительно превосходить период кристаллической решетки массивного тела. В случае нанокластера размер экситона может быть сравним или превосходить размер кластера, что на языке длины волны носителей

(электрона или дырки) означает квантовое ограничение. Для макроскопического кристалла боровский радиус экситона равен $R_{\text{ex}} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon_m / (\mu e^2)$, где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса экситона, m_e , m_h — эффективные массы электрона и дырки, $n = 1, 2, 3, \dots$. Оценки дают значения R_{ex} от 0,7 нм для массивного CuCl до 10 нм для GaAs, откуда сразу следуют квантовые ограничения при уменьшении размера кластера менее 10 нм. Энергетическую зависимость щели между валентной зоной и зоной проводимости от размера кластера с учетом квантового ограничения можно оценить из соотношения неопределенности импульса электрона (или дырки) и его координаты $\Delta p \Delta x \geq \hbar$. Тогда принимая, что размер кластера $d = \Delta x$, а энергия электрона $E = \Delta p^2 / (2\mu)$, получаем оценку $E \geq \hbar^2 / (2\mu R^2)$. Таким образом, ширина запрещенной зоны должна возрастать с уменьшением размера нанокластера как $E_g^{(1)} \sim 1/R^2$ и энергия перехода возрастает, что приводит к голубому сдвигу в оптических спектрах поглощения и люминесценции для нанокластеров по сравнению с массивными телами.

Кроме влияния размера на энергию перехода через запрещенную зону, размер кластера влияет на кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой [7] в виде $E_g^{(2)} \sim 1,78e^2 / (\epsilon_m R)$.

Общее выражение для энергии экситонного возбуждения можно записать в виде четырех членов

$$E = E_g + E_g^{(1)} - E_g^{(2)} - E_{Ry}, \quad (15.7)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны массивного кристалла полупроводника, $E_g^{(1)} = \hbar^2 n^2 / (2\mu R^2)$ (n — целые числа), $E_{Ry} = 0,248 \mu e^4 / (2n^2 \hbar^2)$ — энергия связи электрона и дырки (эффективная энергия Ридберга). Таким образом, от размера кластера зависят второй и третий члены, кроме того, кулоновское взаимодействие может заметно сказываться на оптических характеристиках, когда на основе нанокластеров формируется наноматериал, свойства которого зависят от диэлектрической проницаемости среды.

Аналогичный сдвиг в сторону больших энергий с уменьшением размера кластера должен наблюдаться и в спектрах люминесценции, возникающих после рекомбинации генерируемых излучением электрона и дырки. Эта энергия зависит от кулоновского взаимодействия электрона и дырки

$$E = E_{\text{min}} - (D_h - D_e) + \frac{e^2}{\epsilon_m} \cdot \frac{1}{r_{eh}}, \quad (15.8)$$

где $E = 2\pi \hbar c / \lambda$, λ — длина волны излучения люминесценции, E_{min} — минимальная энергия, необходимая для возбуждения нанокластера, D_h , D_e — глубины ловушек дырки и электрона, r_{eh} — расстояние между электроном и дыркой. Выражение (15.8) опять свидетельствует о зависимости длины волны люминесценции от диэлектрической постоянной среды, т. е. от матрицы и компоновки наноматериала.

Ширина линии поглощения и люминесценции также зависит от размера кластера, причем при уменьшении размера кластера время релакса-

ции электронного возбуждения возрастает в связи с ослаблением электрон-фононного взаимодействия (из-за убывания числа фононов в кластере). С другой стороны, можно предсказать убыстрение электронной релаксации благодаря рассеянию электрона на поверхности кластера, причем доля этого рассеяния должна возрастать пропорционально отношению поверхности кластера к его объему, т. е., как $1/R$. Время релаксации τ можно описать приближенной формулой [8]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{aR^\alpha}{\tau_b} + \frac{bv_F}{R}, \quad (15.9)$$

где a , b — константы, τ_b — время релаксации массивного материала, v_F — скорость электрона на поверхности Ферми, α — целое число.

Согласно (15.9), уменьшение размера кластера сначала приводит к возрастанию времени релаксации, поскольку первое слагаемое — электрон-фононное взаимодействие — доминирует; дальнейшее уменьшение размера кластера уже сопровождается уменьшением времени релаксации из-за второго члена уравнения (15.9).

Эти рассуждения, предсказывающие энергетические сдвиги в область больших энергий или уширение линий поглощений или люминесценции с уменьшением размеров нанокластеров, действительно выполняются для многих полупроводников, например для халькогенидов металлов, галогенидов металлов и т. д. [9].

В качестве примера приведем результаты исследования поглощения и люминесценции наноматериалов на основе полимерных пленок, включающих нанокластеры CdSe с размерами $2 \div 5$ нм [10].

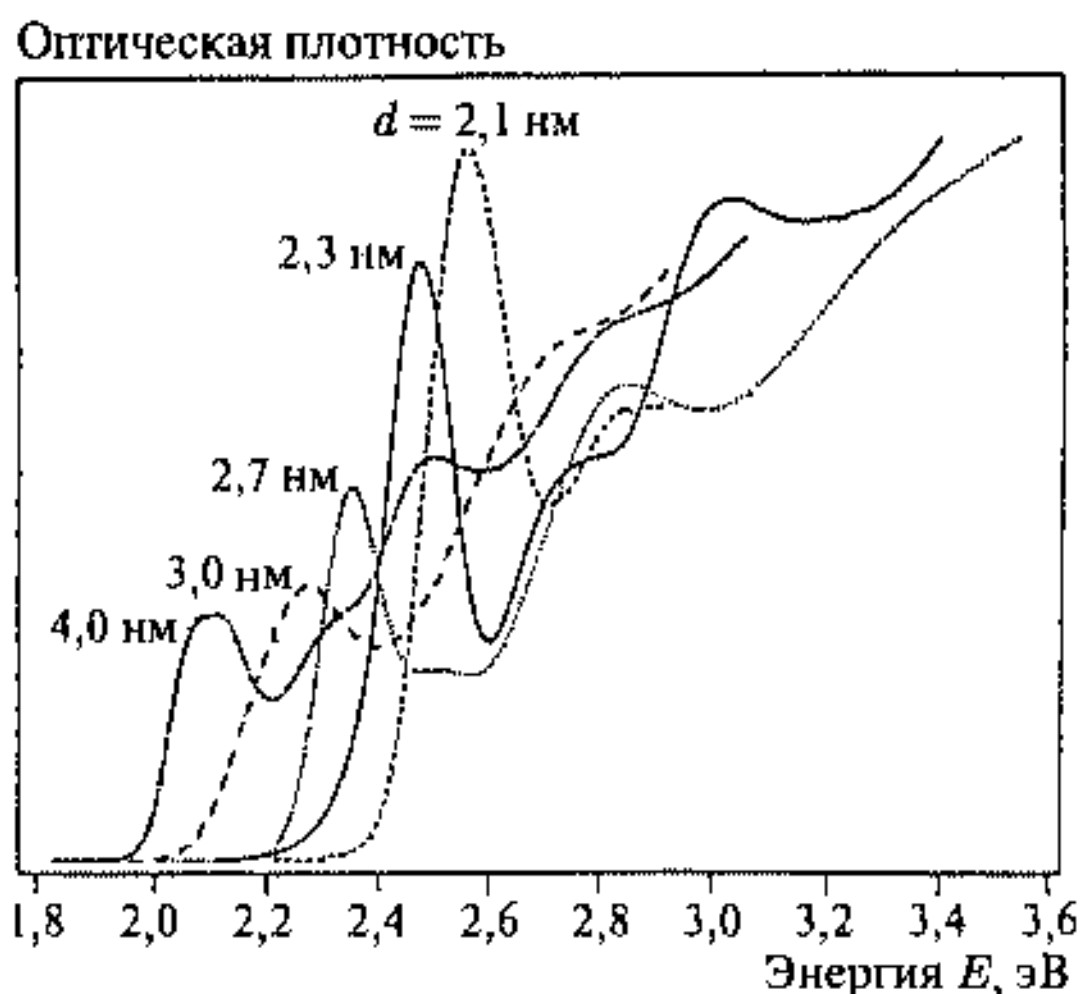
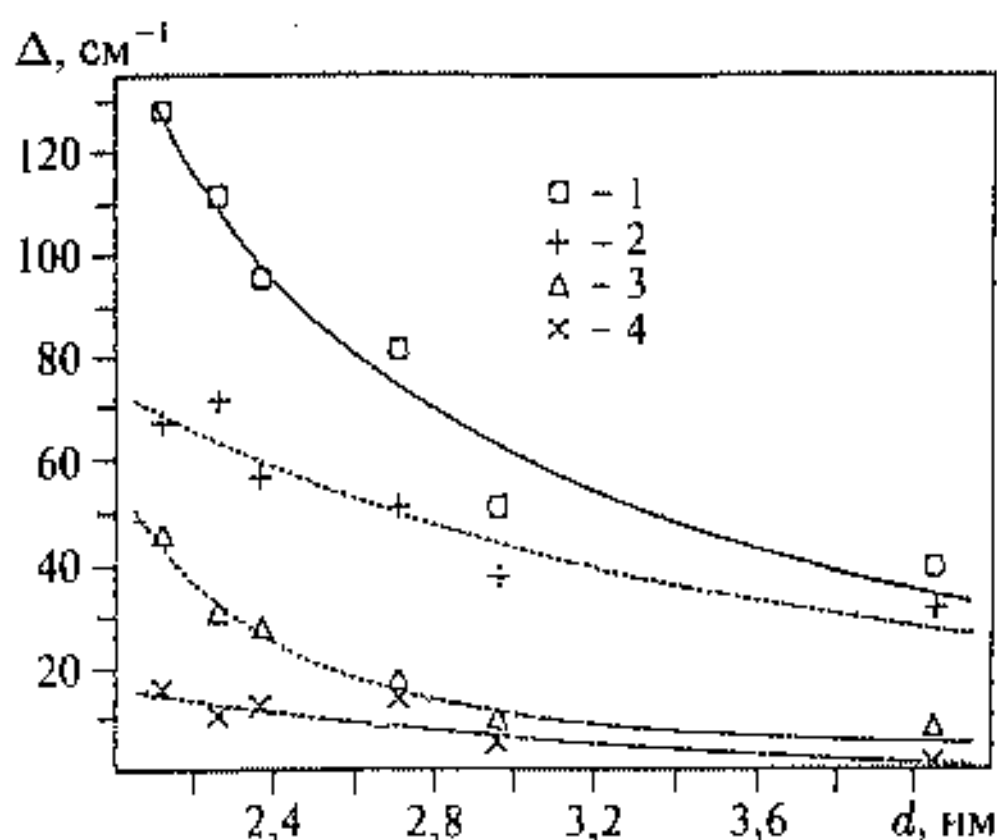


Рис. 15.3. Спектры поглощения нанокластеров CdSe с размерами $2,1 \div 4$ нм при $T = 10$ К [10]

Рис. 15.4. Зависимость суммарной ширины линии поглощения Δ и вкладов в нее от различных процессов для нанокластеров CdSe при 15 К [10]: 1 — суммарная экспериментальная ширина линии; 2 — вклад, обусловленный упругим рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки, например поверхности; 3 — вклад за счет электрон-фононного рассеяния; 4 — вклад, обусловленный изменением времени жизни экситона



На рис. 15.3 представлены спектры поглощения такого наноматериала для различного размера кластеров при $T = 10$ К.

Результаты свидетельствуют о том, что с уменьшением размера кластера полоса поглощения сдвигается в область больших энергий (наблюдается голубое смещение). Это смещение может быть приближенно описано зависимостью $\sim 1/R^2$, т. е. слабо чувствительно к влиянию матрицы. Гораздо более чувствительна к влиянию материала зависимость ширины линии поглощения от размеров кластера при низких температурах. На рис. 15.4 приведены изменения ширины линии поглощения кластеров CdSe и ее составляющих при $T = 15$ К.

Суммарная ширина линии обуславливается тремя вкладками (кривые 2–4): основной вклад (кривая 2) обусловлен рассеянием электрона на дефектах кристаллической решетки кластера, из которых определяющим является поверхность кластера. Размерная зависимость такого вклада определяется долей поверхности, т. е. $\sim 1/R$, следующий вклад (кривая 3) зависит от электрон-фононного взаимодействия и соответствует $\sim 1/R^2$ и последний вклад (кривая 4) учитывает изменение времени жизни экситона, которое также определяется локализованными поверхностными состояниями и соответствует $\sim 1/R$. Естественно, что состояние поверхности изолированного кластера или встраивенного в матрицу существенно различаются, что дает возможность оценивать влияние матрицы и выбора того или иного наноматериала.

Кроме голубого сдвига в нанокластерных материалах наблюдается красный сдвиг. Подобный сдвиг характерен для нанокластеров полупроводников с большой запрещенной зоной. Так, для кластеров $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ с размерами 8,5 нм в полимерной матрице с помощью измерения оптического края поглощения при 595 нм наблюдался сдвиг в сторону низких энергий на величину 0,2 эВ по сравнению с эпитаксиально выращенной пленкой $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ [11]

Основной причиной, приводящей к уменьшению энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости, представляется сжатие нанокластера оксида железа, обусловленное поверхностным натяжением. Напомним, что для кластера радиуса R давление, создаваемое поверхностным натяжением, составляет величину $P = 2\alpha/R$, где α — коэффициент поверхностного натяжения кластера, что дает при $\alpha = 1$ Н/м и $R = 5$ нм давление 0,4 ГПа. Результаты рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения позволяют вычислить объем элементарной ячейки $173,5$ нм³, что соответствует ее сжатию, $\Delta V/V$, на 0,35 % по сравнению с массивными образцами. Это сжатие с использованием данных по сжимаемости для изоструктурного Fe₃O₄ дает давление 0,35 ГПа, что находится в согласии с оценкой действия поверхностного натяжения.

Действие давления на зонную структуру хорошо известно и сводится к увеличению перекрытия волновых функций материала. Для некоторых полупроводников энергетическая щель уменьшается с увеличением давления и может схлопнуться. При таких критических давлениях материал переходит из полупроводникового в металлическое состояние. В частности, для магнетита известна величина щели для низкотемпературной фазы полупроводника — $E_g = 2$ эВ, причем при T_V больше 200 К (переход Вервея) происходит переход в металлическую фазу. Действие давления приводит к уменьшению T_V и при давлении 5 ГПа щель схлопывается, $E_g = 0$ и материал становится проводником при всех температурах. Изоструктурная магнетиту фаза γ -Fe₂O₃ обладает $E_g = 2,1$ эВ и если предположить одинаковую с магнетитом зависимость щели от давления, то сжатие за счет поверхностного натяжения должно приводить к ее уменьшению на 0,15 эВ, что находится в согласии с данными по оптическому «красному сдвигу».

Кроме энергетических сдвигов в спектрах поглощения и испускания, изменения ширины линий и времени испускания для нанокластеров увеличивается интенсивность излучения, выражающаяся как увеличение силы осцилляторов (произведение интенсивности полосы поглощения или излучения на ее ширину).

Для массивного тела энергия излучения от 0,15 до 0,3 эВ рассеивается по множеству состояний, в нанокластере же она концентрируется на нескольких модах с шириной линий от 0,1 мэВ до 0,5 мэВ. Такое свойство важно для конструирования материалов с нелинейными оптическими свойствами. Поляризуемость кластера зависит от его объема, поэтому интенсивность узких линий в нанокластерах со временем несколько пикосекунд может быть изменена слабыми нерезонансными электрическими полями, например, для управления мощным лазером.

15.1.3. Фононные нанокристаллы и пористый кремний

Наноматериалы приобретают новые свойства, связанные как квантовым ограничением длины пробега носителей, так и организацией нанокластеров в нанокристаллы. В качестве примера наноматериалов, при-

обретающих новые свойства, приведем пористый кремний и фотонные нанокристаллы.

Пористый кремний представляет собой пример появления новых оптических свойств, связанных с квантовым ограничением [12].

Он представляет из себя материал, состоящий из изогнутых кремниевых нитей нанометрового диаметра. Для кристаллического кремния радиационные переходы между валентной зоной и зоной проводимости формально запрещены по условиям симметрии. Переходы, однако, происходят, но только с участием фононов, и поэтому скорость радиационных переходов мала. Это является причиной того, что кремний не используется для генерации оптических сигналов.

В пористом кремнии наблюдается интенсивная фотолюминесценция, что вначале связывалось с возможным нарушением правила отбора в наносистеме, которая не удовлетворяет трансляционной симметрии. Квантовые ограничения действительно играют основную роль в появлении фотолюминесценции путем изменения соотношения интенсивности радиационных и не радиационных переходов. Интенсивность радиационных переходов несколько возрастает, но, главным образом, уменьшается интенсивность нерадиационных переходов, в частности, резко убывает вероятность трехчастичных Оже-процессов, связанных с испусканием электронов после поглощения светового излучения, по сравнению с кристаллическим кремнием.

Фотонные кристаллы образуются из нанокластеров с размерами, сравнимыми с длиной волны фотонов, например, для видимого диапазона света это сотни нанометров. Благодаря этому, для таких наноструктур наблюдаются дифракционные процессы и выполняются условия Брэгга, подобно рассеянию рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Это в свою очередь приводит к возникновению когерентных эффектов при рассеянии и поглощении света, весьма чувствительных к энергии фотонов и направлению их распространения.

Так, фотонные кристаллы имеют периодически меняющийся коэффициент отражения, что позволяет изменять оптические свойства материалов. Одномерные наноструктуры используются как интерференционные фильтры, однако большой интерес представляют трехмерные нанокристаллы. Для таких наносистем было получено существование щелей фотонных состояний в энергетических и дисперсионных спектрах подобно запрещенным зонам в энергетических и дисперсионных спектрах электронов в атомных кристаллах. Это предсказывает существование фотонной щели с частотами, при которых фотон не может распространяться внутри кристалла и происходит его упругое отражение от нанокристаллического слоя. Такие возможности позволяют создавать наноматериалы с изменяющимися оптическими свойствами.

Создание фотонных кристаллов с фотонной щелью включает разнообразные приемы синтеза. Один из таких приемов состоит в использовании свойства сфер субмикронного (несколько сотен нанометров) размера произвольно организовываться в гранецентрированную решетку.

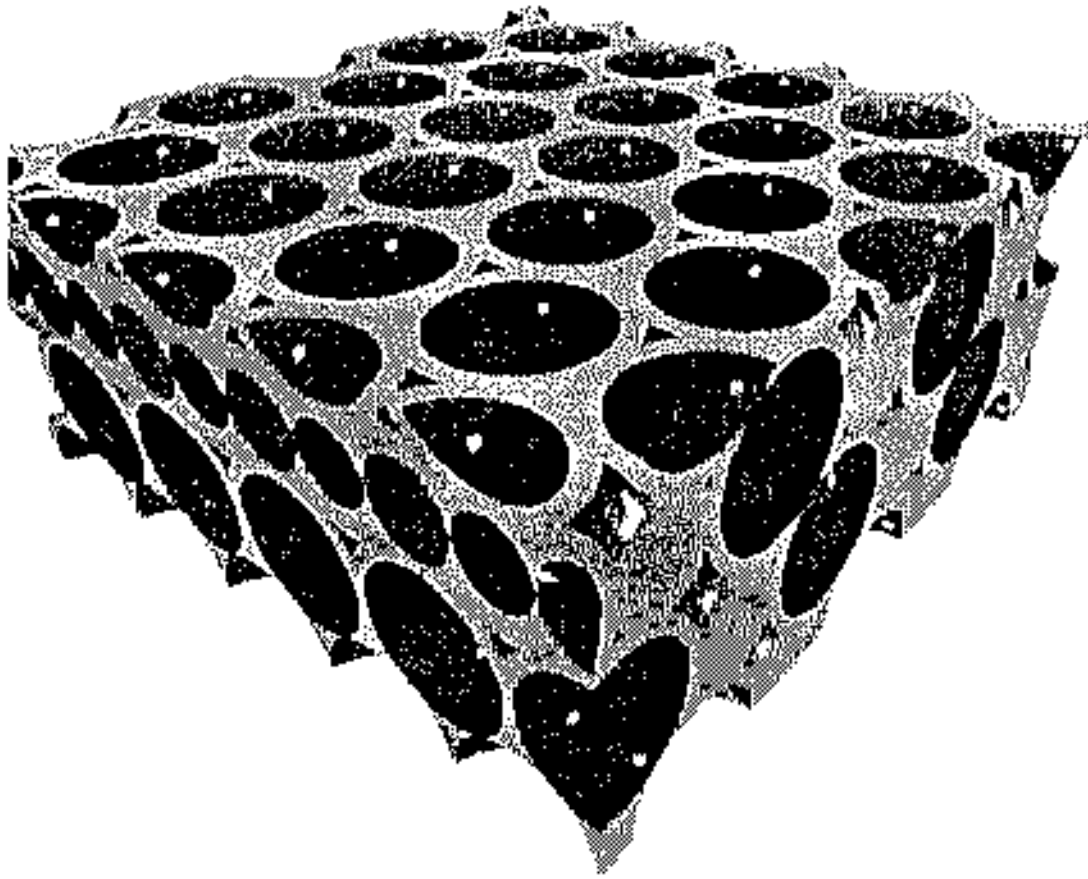


Рис. 15.5. Сечение нанокристалла, образованного после фильтрации кремния (серое поле) в структуру опала и выщелачивания сфер SiO_2 . Неполная фильтрация приводит к появлению дополнительных треугольного типа (или алмазного типа) пор

В результате получается наноматериал — синтетический опал, включающий монодисперсные сферы окиси кремния. Однако такой нанокристалл не обладает устойчивой фотонной щелью, которая легко разрушается различного рода дефектами и несовершенством нанокристалла. Такой синтетический опал далее используется как матрица для получения полупроводникового материала путем его фильтрации в поры нанокристаллического опала (рис. 15.5). Удаление матрицы опала позволяет получать нанокристаллический обращенный опал, в котором кремний включает упорядоченную структуру пустот [13].

Было рассчитано, что если полупроводник обладает достаточно высоким коэффициентом отражения $> 2,85$, то такая структура будет иметь фотонную щель, что экспериментально было обнаружено для фотонного кристалла, сделанного из кремния [14].

В этой области большой интерес вызывает создание фотонных кристаллов, которые способны к интенсивному испусканию света, например на основе GaS, InS, GaP, или созданию упорядоченных полостей на основе алмазной структуры, которая по расчетам может иметь еще большую фотонную щель и меньше зависеть от дефектов и разупорядоченности.

15.1.4. Полупроводниковые наноструктуры и наностройства

Как отмечалось в предыдущих пунктах, изменение размера кластера приводит к сдвигу энергии поглощения и люминесценции оптического излучения полупроводниковых нанокластеров. Это свойство используется в таких оптических наностройствах, как светоперестраиваемые диоды. В качестве примера приведем светоперестраиваемые диоды на основе CdSe [15].

Светоизлучающая ячейка была организована следующим образом: нанокластеры CdSe находились в тонком слое на поверхности люминесцирующего полимера (поли-*n*-фениленвинилена), сам полимер был выращен на слое оксида индия и олова, способном пропускать носители

в виде дырок, с другой стороны нанокластеры CdSe покрывались пленкой магния и алюминия для инжекции в нанокластеры CdSe электронов. Приложение напряжения к такой системе вызывает электролюминесценцию, длина волны которой изменяется путем изменения размера кластера.

Нанокластеры (или, как называют их физики, квантовые точки) позволяют создавать лазерные устройства с регулируемой длиной волны за счет размера нанокластера. Как известно, в массивном твердом теле со свойствами полупроводника электроны могут находиться на энергетических уровнях, образующих зоны. Возбуждение электрона за счет наложения электрического напряжения или светового воздействия может перенести электрон с нижней по энергии валентной зоны через запрещенную зону в зону проводимости. Такой перенос должен сопровождаться возникновением дырки в валентной зоне. Через некоторое время, определяемое временем люминесценции, возбужденный электрон может упасть в соответствующую дырку, выделяя энергию, равную разности энергий между зоной проводимости и валентной зоной. Эта энергия может выделиться радиационным способом в виде фотона или нерадиационным способом, например за счет взаимодействия с фононами в твердом теле. Для массивного твердого тела эта энергия неизменна, в случае же нанокластера эта энергия может изменяться, что дает возможность создания лазера с различной цветовой гаммой излучения. Кроме того, в нанокластере из-за квантового ограничения энергия концентрируется на малом числе уровней и соответственно на малом числе переходов, и, таким образом, за счет рекомбинации дырки и электрона высвобождается большая энергия.

Для создания лазера, использующего для генерации излучения нанокластеры (квантовые точки), необходимо создание упорядоченных наноструктур, включающих кластеры одного размера, окруженных полупроводниковыми твердыми растворами, которые могут инициировать заселение электронами высших энергетических состояний, инжектируя электроны и дырки в нанокластеры. Переход нанокластеров в низшее энергетическое состояние должен приводить к генерации фотонов с одинаковой длиной волны, которые фокусируются в когерентный лазерный пучок света. На рис. 15.6 приведена принципиальная схема такого лазерного устройства.

Наложение электрического поля вызывает инжекцию электронов и дырок и заселение уровней узкозонного полупроводника арсенида индия, что затем генерирует лазерное излучение в видимом диапазоне.

Все предыдущее рассмотрение должно заканчиваться возможностью формирования таких упорядоченных гетероструктур, включающих моно-размерные нанокластеры. Прогресс в этой области оказался возможным благодаря разработкам и применениям методов формирования полупроводниковых гетероструктур Алферовым, работы которого в этой области были отмечены Нобелевской премией [16].

Оптические свойства наноструктур целесообразно рассмотреть вместе с условиями их самоорганизации и применения метода для их органи-

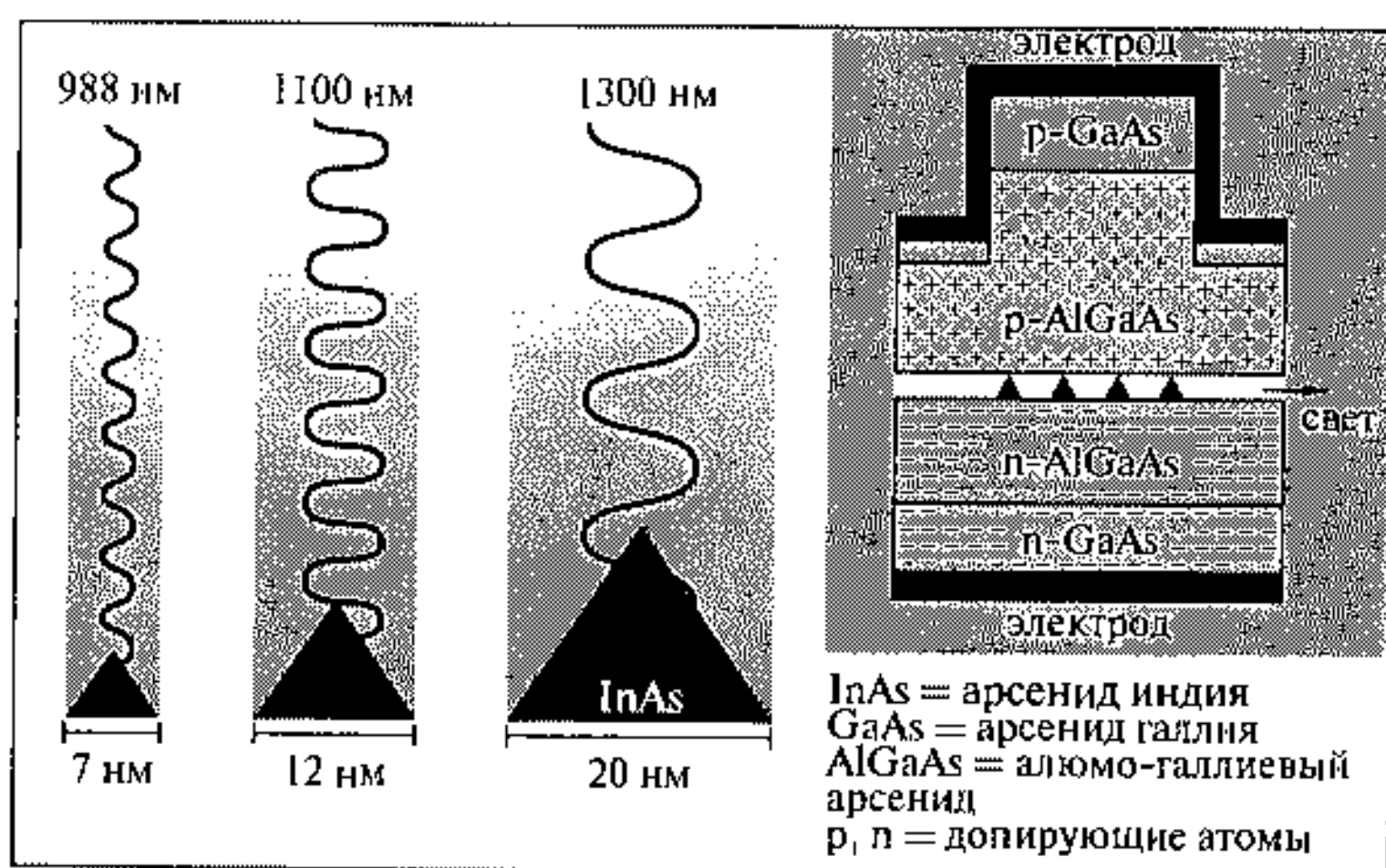


Рис. 15.6. Схема лазера на основе нанокластеров InAs. В левой части показано изменение длины волны фотона в соответствии с размерами нанокластера, в правой части схема устройства, включающего нанокластеры InAs (треугольники), среду, состоящую из электронного инжектора n-AlGaAs/n-GaAs, дырочного инжектора p-AlGaAs/p-GaAs и электродов. Стрелкой показан выход светового излучения

зации — молекулярно-пучковой эпитаксии. Спонтанное возникновение периодически упорядоченных наноструктур на поверхности твердых тел и в эпитаксиальных пленках активно используется для создания наноструктурных объектов — нанокластеров (квантовых точек) и квантовых проволок, которые составят основу технологии опто- и микроэлектроники нового поколения. Выделяются четыре основных группы упорядоченных наноструктур, представленные на рис. 15.7 [17]. Сюда включены: 1) наноструктуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников, 2) периодически фасетированные поверхности, 3) периодические структуры плоских поверхностных доменов, 4) упорядоченные структуры трехмерных когерентно напряженных островков (нанокластеров) в гетероэпитаксиальных наноструктурах на поверхности подложки.

Причина упорядочения в таких наноструктурах возникает, в той или иной степени, как следствие влияния далекодействующих упругих напряжений.

Для первой группы упорядоченных наноструктур возможность спонтанного возникновения структур с модуляцией состава связана с неустойчивостью однородного твердого раствора относительно уже упоминавшегося ранее спинодального распада. Твердый раствор типа $A_{1-x}B_xC$ с неоднородным составом типа $c(r) = \bar{c} + \delta c(r)$ имеет меньшую свободную энергию, чем однородный раствор $c(r) = \bar{c}$, а следовательно, более устойчив. Это связано с минимизацией свободной энергии Гельмгольца,

которая определяется составом и упругими напряжениями типа

$$\delta F = \int \{ [H(\bar{c} + \delta c(r)) - TS_{\text{mix}}(\bar{c} + \delta c(r))] - [H(\bar{c}) - TS(\bar{c})] \} dV + E_{\text{elastic}}, \quad (15.10)$$

где H — энтальпия, S_{mix} — энтропия смешивания, T — температура, E_{elastic} — упругая энергия. Неустойчивость однородного твердого раствора относительно изменения состава возникает в случае, когда энтальпия образования твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ из бинарных компонентов AC и BC положительна ($\Delta H = H(A_{1-x}B_xC) - (1-x)H(AC) - xH(BC) > 0$), что выполняется для полупроводниковых составов типа AIII BV. Тогда при $T = 0$ двухфазная смесь AC и BC имеет меньшую свободную энергию, чем однородный твердый раствор $A_{1-x}B_xC$, и последний оказывается неустойчивым. Повышение температуры приводит к увеличению энтропийного вклада, что способствует перемешиванию компонентов и стабилизирует однородный твердый раствор. Упругая энергия зависит от соотношения равновесного параметра решетки твердого раствора — a и состава раствора — c . Сопряжение, например, двух областей с разными величинами a происходит путем упругой деформации, с которой связана упругая энергия. Поскольку $E_{\text{elastic}} = 0$ в однородном твердом растворе и $E_{\text{elastic}} > 0$ в неоднородном массивном твердом растворе, получается, что упругая энергия стабилизирует однородный твердый раствор.

Для эпитаксиальных пленок твердых растворов происходит уменьшение упругих напряжений вблизи поверхности по сравнению с массивными образцами и многие твердые растворы становятся неустойчивыми относительно спинодального распада уже при $450 \div 500^\circ \text{C}$. В результате была найдена равновесная структура с модуляцией состава в плоскости вдоль направления $[100]$ и $[010]$, а амплитуда модуляции максимальна на свободной поверхности и уменьшается вглубь пленки. Релаксация упругих напряжений вблизи поверхности способствует спонтанному образованию наноструктуры, а упругая анизотропия определяет ориентацию наноструктуры (рис. 15.7 а).

Для второй группы наноструктур (рис. 15.7 б) причиной спонтанного фасетирования поверхности является ориентационная зависимость поверхностной энергии. Плоская поверхность имеет тенденцию самопроизвольно трансформироваться в систему впадин и гребней. Поверхностное натяжение на поверхности кристалла приводит к действию, аналогичному поверхностному натяжению над искривленной поверхностью жидкости. При этом скачок тензора поверхностных натяжений на кристаллическом ребре приводит к возникновению полей упругих деформаций в кристалле. Если рассмотреть полную энергию периодически фасетированной поверхности с периодом D в виде суммы [18]

$$E = E_{\text{facet}} + E_{\text{edges}} + \Delta E_{\text{elastic}}, \quad (15.11)$$

то с учетом $E_{\text{facet}} = \text{const}(D)$ для граней, $E_{\text{edges}} = c_1 D^{-1}$ для ребер и $\Delta E_{\text{elastic}} = -c_2 D^{-1} \ln(D/a)$ для энергии упругой деформации (см. также

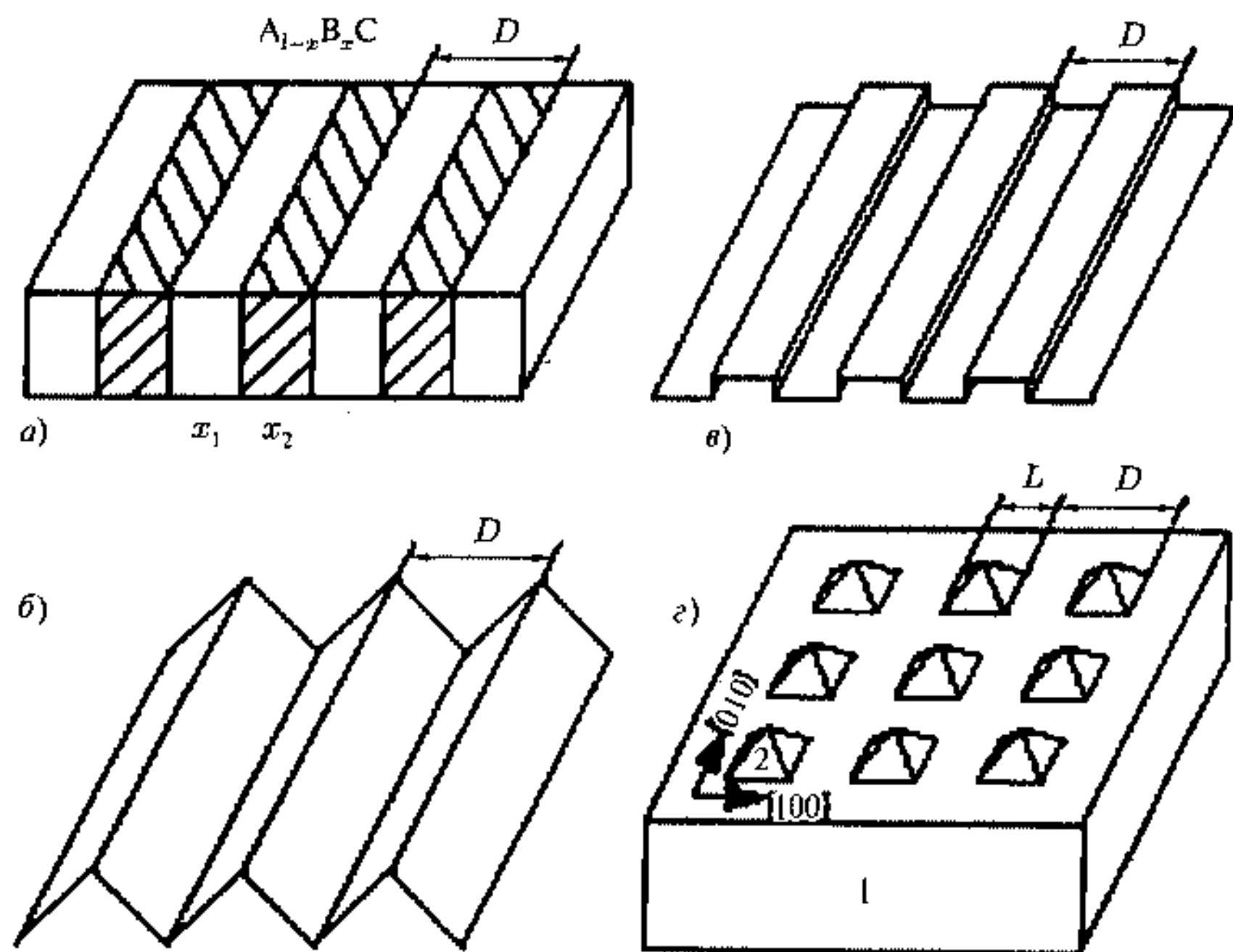


Рис. 15.7. Четыре типа спонтанного упорядочения наноструктур: а) наноструктуры, обладающие модуляцией состава твердого раствора; б) фасетированные поверхности с периодом D ; в) периодические структуры с участием плоских упругих доменов; г) упорядоченные структуры нанокластерных напряженных островков (2) на подложке (1), L — размер основания пирамиды, D — период чередования островков.

(13.9) и (13.10)), получается минимум энергии для некоторого значения D^* .

Периодически фасетированные поверхности дают возможность получения массивов изолированных квантовых проволок и сверхрешеток квантовых проволок.

Третья группа наноструктур на поверхности подложки — структуры плоских доменов (рис. 15.7 в) — возникает, когда на поверхности могут сосуществовать различные фазы, островки монослойной высоты и т. д. Соседние домены имеют различные значения тензора поверхностных натяжений, что вызывает упругие деформации на поверхности. Выражение для полной энергии в этом случае подобно (15.11) и включает

$$E = E_{\text{surface}} + E_{\text{boundaries}} + \Delta E_{\text{elastic}}, \quad (15.12)$$

где E_{surface} не зависит от периода структуры, $E_{\text{boundaries}} = c_1 D^{-1}$, а $\Delta E_{\text{elastic}} = -c_2 D^{-1} \ln(D/a)$, что опять даст минимум энергии при некотором D^{**} .

Такой способ синтеза также приводит к созданию квантовых проволок, например, для InAs/GaAs.

Упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков (рис. 15.7 г) представляют собой четвертую группу спонтанно-упорядоченных наноструктур [19].

Изменение энергии за счет образования островка можно представить как сумму вкладов [20]

$$E_{\text{island}} = \Delta E_{\text{elastic}} + \Delta E_{\text{surface}} + E_{\text{edges}}. \quad (15.13)$$

В отличие от предыдущих наноструктур система напряженных островков обладает двумя особенностями. Первая — это наличие двух источников полей упругих напряжений: рассогласование по постоянной решетки между осаждаемым материалом и подложкой и скачок тензора поверхностных натяжений на ребрах островков, что приводит к суммированию объемной упругой энергии, упругой энергии на ребрах и энергии взаимодействия двух упругих полей. Вторая — это зависимость поверхностной энергии от деформации, обусловленной капиллярными эффектами. Соотношение изменения поверхностной энергии при образовании островка и вклада энергии ребер определяет оптимальный размер и условие получения отдельных нанокластеров-островков на поверхности, при нарушении которого происходит коагесценция островков в один массив.

Такие массивы когерентно напряженных островков InAs/GaAs (001) были получены методом молекулярно пучковой эпитаксии. Морфология поверхности контролировалась *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов.

Для получения упорядоченной наноструктуры на основе кластеро-наноостровков на поверхности и возможности использования этих материалов в оптоэлектронике и лазерах была разработана нанотехнология получения массивов электронно-связанных квантовых точек [21].

С этой целью применялось поочередное осаждение InAs и GaAs, причем количество GaAs выбиралось таким образом, чтобы пирамида InAs была выращена лишь частично. Тогда в следующем цикле осаждения нанокластеры InAs, вырастающие над кластерами первого слоя, должны быть электронно связаны с точками первого слоя. На рис. 15.8 приведены изображения вертикально связанных квантовых точек-нанокластеров InAs в матрице GaAs.

Изображения были получены методом просвечивающей электронной микроскопии в плоскости поверхности и в поперечном сечении. Вертикальный рост наноструктуры осуществлялся при поочередном осаждении 0,55 нм InAs и 1,5 нм GaAs. Поперечное сечение структуры показывает, что вертикально связанная наноструктура состоит из трех областей InAs, разделенных тонкими (3 ÷ 4 монослоя) областями GaAs. Изображение в плоскости поверхности показывает, что точки имеют квадратное основание, ориентированное по направлениям [100] и [010].

Для использования нанокластеров в оптических устройствах необходим ряд условий, связанных с их размерами. Минимальный размер нанокластера определяется условием существования в нем хотя бы одного

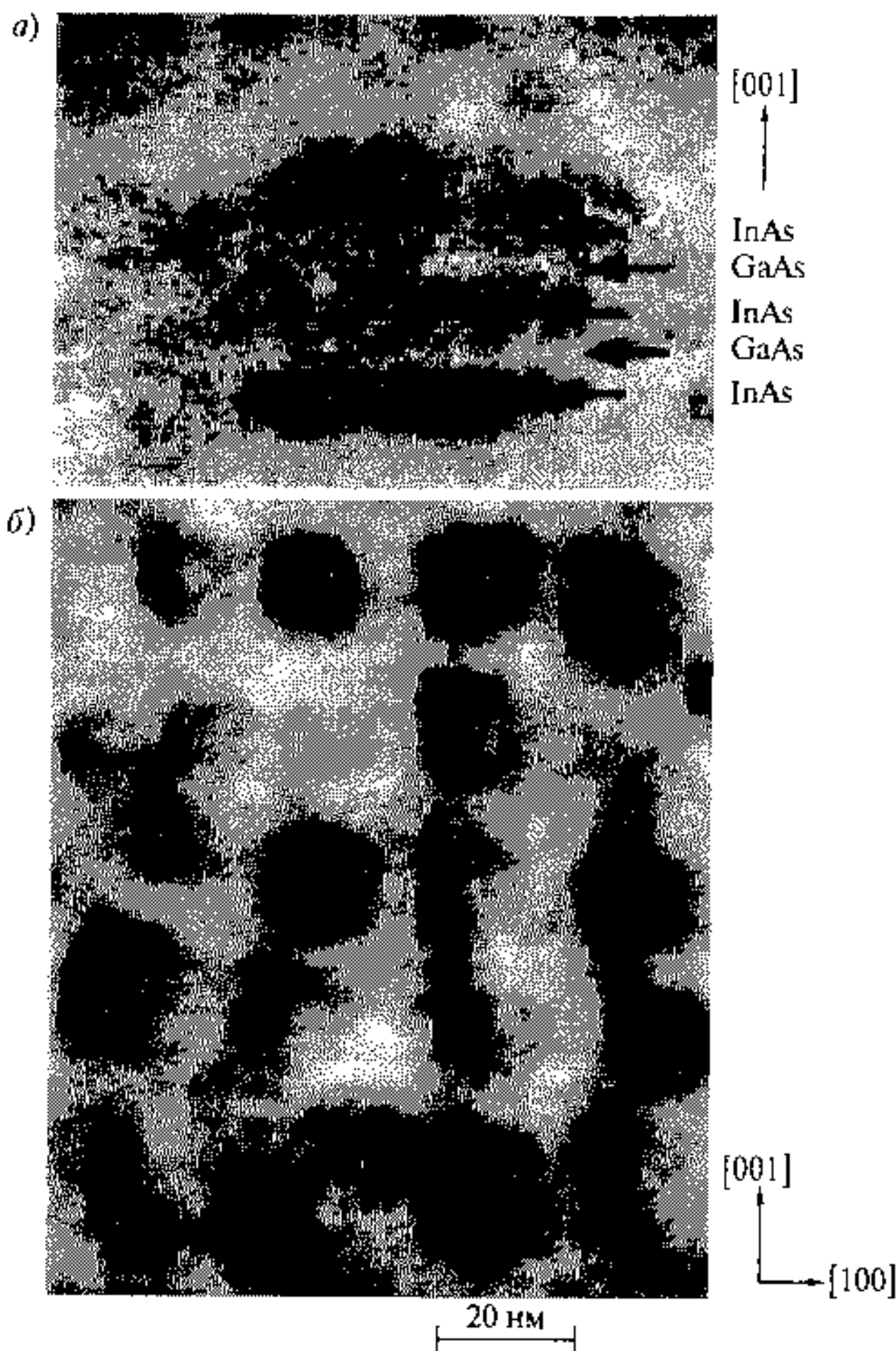


Рис. 15.8. Электронно-микроскопические изображения вертикально связанных нанокластеров InAs в матрице GaAs перпендикулярно (а) и параллельно (б) слою нанокластеров

электронного уровня и характеризует щель ΔE_c в зоне проводимости, отвечающую оптическому излучению. Этот электронный уровень для прямоугольной потенциальной ямы существует, если ΔE_c превышает величину

$$\Delta E_c^* = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \cdot \left(\frac{\pi}{D_{\min}} \right)^2 \equiv \Delta E_1, \quad (15.14)$$

где m_e^* — эффективная масса электрона, ΔE_1 — энергия первого уровня в прямоугольной яме шириной D . Если взять величину щели подобных

полупроводников 0,3 эВ, то диаметр нанокластера должен быть не меньше 4 нм.

Максимальный размер нанокластера определяется из соображений, когда расстояние между энергетическими уровнями кластера становится сопоставимым с тепловой энергией, что приводит к возрастанию заселенности высоколежащих уровней

$$kT \leq E_2 - E_1, \quad (15.15)$$

где E_2 , E_1 — энергии первого и второго энергетических уровней размерного квантования нанокластера. В действительности достаточно условия

$$kT \leq E_1. \quad (15.16)$$

Это условие устанавливает верхний предел размера кластера 12–20 нм для различных композиций GaAs и InAs.

Представляет интерес проследить влияние числа слоев нанокластеров, размеров кластера, наличия дефектности структуры на спектры фотолюминесценции. Увеличение числа слоев InAs вплоть до 4 приводит к смещению спектров в длинноволновую часть, что связано с увеличением размеров нанокластеров арсенида индия. Дальнейшее увеличение числа слоев не сопровождается ростом размеров кластеров, однако вызывает увеличение плотности дислокаций, что сопровождается уменьшением интенсивности спектральных линий. Это подтверждает существование оптимального размера кластера для данной композиции. Интересно также проследить влияние концентрации мышьяка на технологический процесс получения оптимальных для использования в оптических устройствах наноструктур. На рис. 15.9 приводятся спектры фотолюминесценции для разных давлений мышьяка и электронно-микроскопические изображения нанокластеров InAs в матрице GaAs [17].

Оптимальное давление мышьяка $P_{As} = 2 \cdot 10^{-6}$ Торр приводит к формированию упорядоченной наноструктуры, включающей нанокластеры — квантовые точки. Такая упорядоченная структура обеспечивает максимальную интенсивность и узость линии в спектре фотолюминесценции. Уменьшение давления мышьяка подавляет образование нанокластеров и приводит к двумерной структуре, что сопровождается уширением линии и падением интенсивности линии спектра. Увеличение давления приводит к коалесценции и образованию больших нанокластеров, уширению спектральной линии и падению ее интенсивности.

Упорядоченные наноструктуры на основе вертикально связанных InGaAs позволяют создавать уже реальные лазерные устройства. На рис. 15.10 приведена схема лазера, излучающего с поверхности на вертикально связанных нанокластерах InGaAs в матрице GaAs [22].

Лазер включает активную зону на основе упорядоченной наноструктуры InGaAs/GaAs, среду для инжектирования электронов и дырок, распределенные AlGaAs/AlO брэгговские рефлекторы в качестве зеркал и электроды. На рис. 15.11 представлены некоторые технические данные такого лазера.

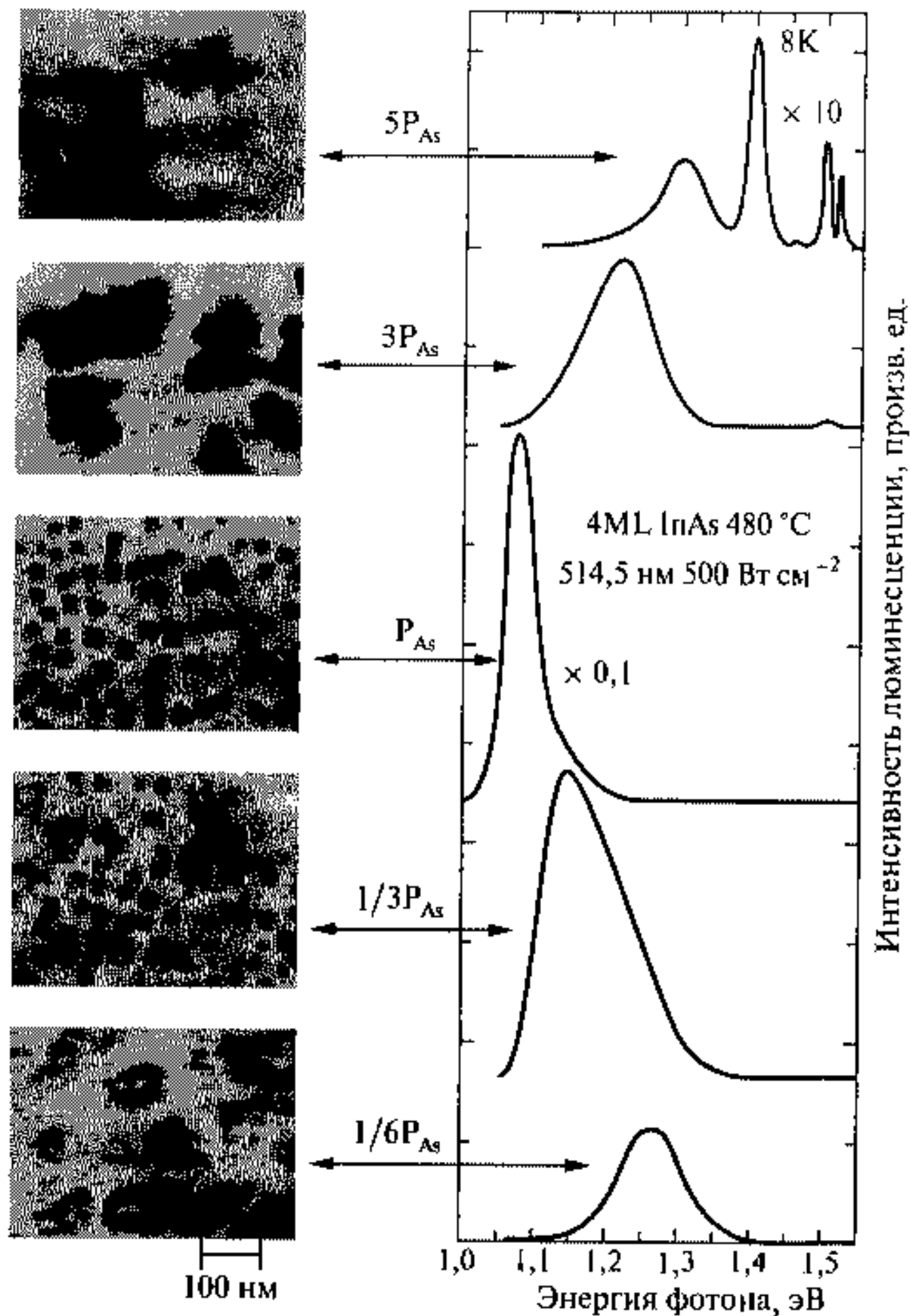


Рис. 15.9. Электронно-микроскопические изображения и спектры фотолюминесценции наноструктур InAs в матрице GaAs; 4ML — 4 монослоя InAs, P — стандартное давление мышьяка $2 \cdot 10^{-6}$ Торр, формирующее трехмерные напряженные островки InAs [17]

При комнатной температуре в случае оптимального количества слоев верхнего брегговского рефлектора максимальная эффективность составила 16%, а минимальный пороговый ток 68 мкА.

Полупроводниковые вертикально излучающие лазеры находят широкое применение в быстродействующих оптоволоконных системах для передачи информации. Подобные лазеры работают в диапазонах длин волн 850 и 980 нм и разработаны наноустройства для генерации длин волн $1,2 \div 1,5$ мкм.

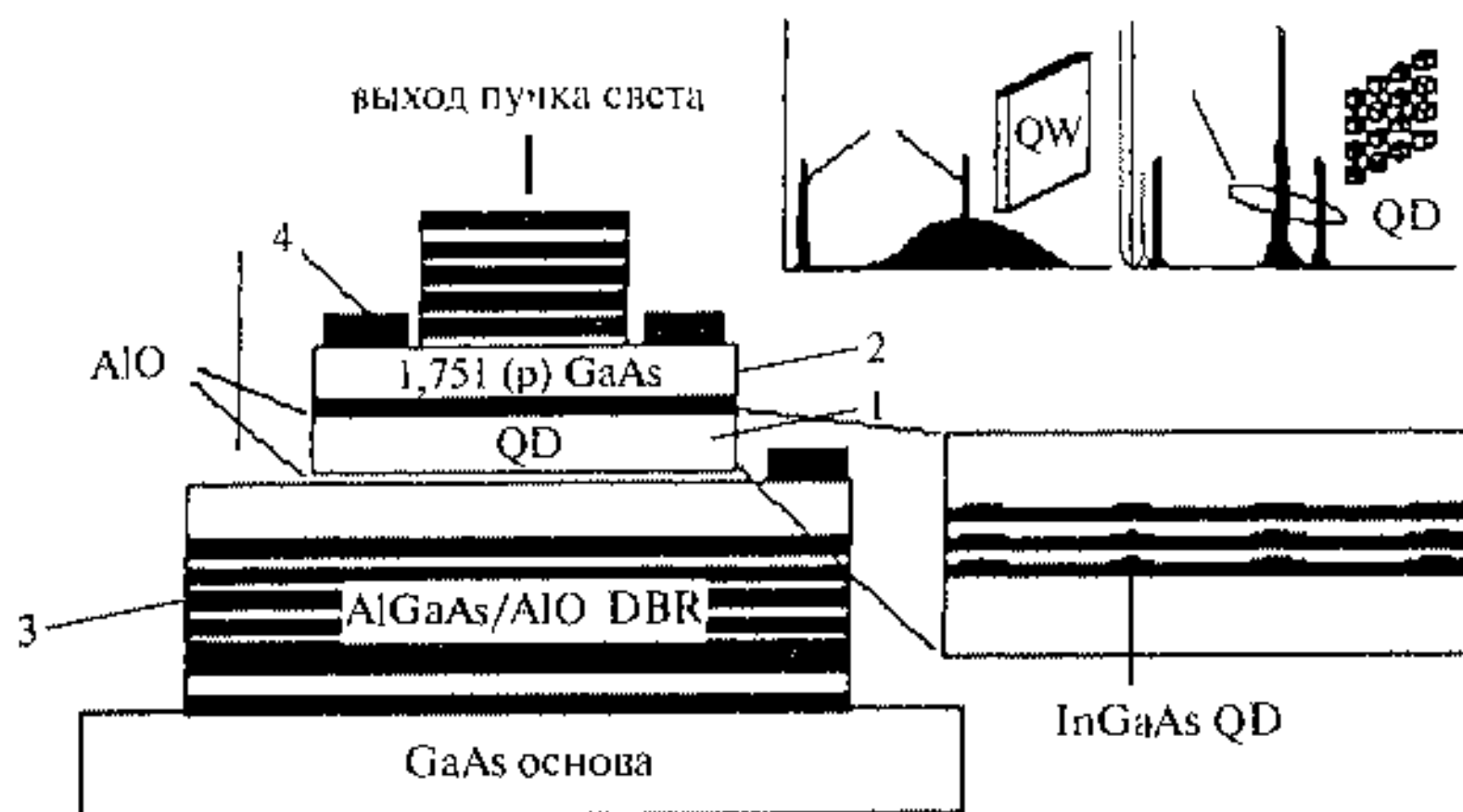


Рис. 15.10. Схема лазера на вертикально связанных нанокластерах InGaAs в матрице GaAs. На вставке справа приведено поперечное сечение активной области лазера. 1 — нанокластерная полость, 2 — (p)GaAs спейсер, 3 — брегговские рефлекторы, 4 — электроды; QW — квантовые ямы, QD — квантовые точки

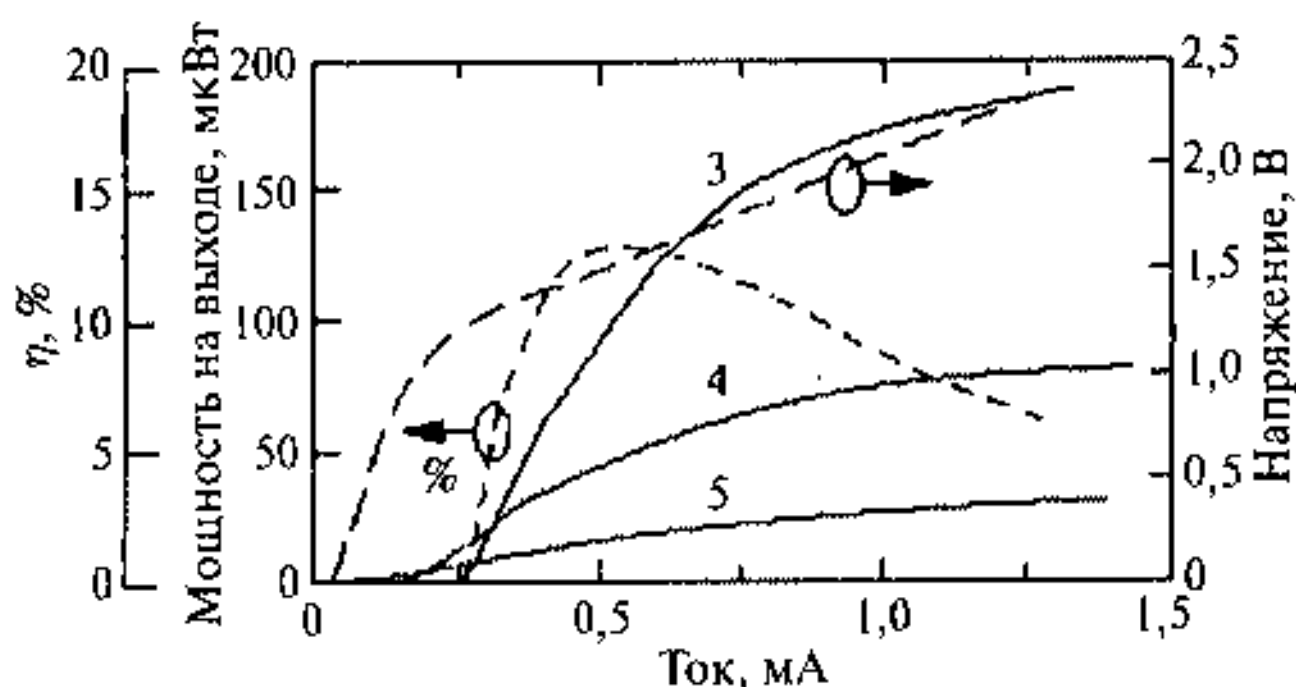


Рис. 15.11. Зависимость выходной мощности и КПД лазера на вертикально связанных нанокластерах квантовых точек InGaAs в матрице GaAs от тока инжекции. Сплошные линии — мощность лазера, короткий пунктир — КПД лазера, длинный пунктир — вольт-амперная характеристика. Кривые мощности приведены в зависимости от числа отражающих слоев брегговских рефлекторов (3, 4, 5)

Для создания лазеров, генерирующих излучение в оптическом или ультрафиолетовом диапазоне, на основе нанокластеров полупроводников необходимо использование широкозонных материалов. В качестве примера приведем результаты по синтезу и свойствам лазера на основе ZnO. Окись цинка представляет собой широкозонный (3,37 эВ) полупроводник, оптические переходы которого лежат в ультрафиолетовой области. Лазерное экситонное излучение было получено для нанопроволок ZnO на подложке под действием оптического возбуждения [23].

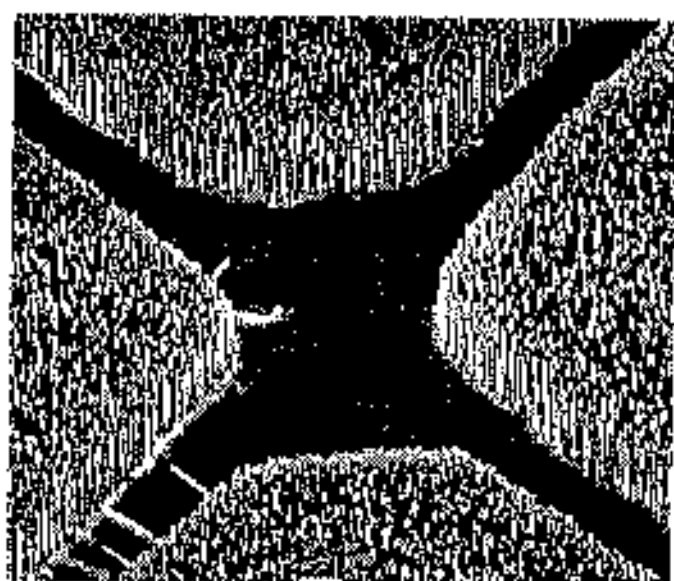


Рис. 15.12. Изображение с помощью сканирующего электронного микроскопа нанопроволок ZnO, выращенных вертикально по отношению к подложке из сапфира [23]

Нанопроволоки ZnO были синтезированы из газовой фазы с помощью эпитаксиального роста на сапфировой подложке (110). В качестве катализатора использовались нанокластеры Au, которые входили в тонкую пленку на поверхности сапфира. Процесс получения таких нанопроволок подобен каталитическому синтезу углеродных нанотрубок. Изображение нанопроволок ZnO с помощью сканирующей электронной микроскопии показано на рис. 15.12.

Нанопроволоки растут перпендикулярно подложке в местах катализируемых нанокластерами золота. Диаметр проволок изменяется от 20 до 150 нм (95 % размеров находится в промежутке от 70 до 100 нм)

и связан с дисперсностью нанокластеров золота. Длина нанопроволок может меняться от 2 до 10 мкм с помощью увеличения времени роста. Это позволяет изменять частотный спектр испускаемого лазером излучения. Вертикальный рост проволок ZnO обеспечивается эпитаксиальным взаимодействием между плоскостью (0001) гексагональных по форме проволок ZnO и плоскостью (110) подложки. Данные сканирующего микроскопа свидетельствуют о том, что концы проволок имеют форму правильного шестиугольника, что подтверждает рост таких проволок по направлению (0001). Правильная форма поверхностей таких проволок необходима для создания концентрированного лазерного излучения.

Под влиянием оптического возбуждения достаточной мощности в нанопроволоках генерируются лазерные моды с длинами волн между 370 и 400 нм при ширине линии 0,3 нм. Отметим, что наблюдение лазерной генерации осуществляется без привлечения какой-либо системы зеркал, что позволяет рассматривать нанопроволоки ZnO в виде монокристаллических резонансных полостей, а торцевые поверхности в виде зеркал, концентрирующих генерированное излучение. Возможность управлять процессом синтеза и варьированием размеров нанопроволок делает эти наноустройства весьма перспективными для применения коротковолновых лазеров в вычислительной технике, хранении информации, микроанализе и т. д.

15.2. Электропроводимость наноструктур

Нанометровый размер кластера приводит к изменению электронных состояний. Переход от массивного материала к наноматериалу происходит с разделением электронных зон на подзоны и отдельные электронные

уровни, а переход от отдельных атомов и молекул сопровождается расширением отдельных уровней до зон, хотя эти переходы не носят резко выраженного характера. Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризует эффекты квантового ограничения в нанокластерах. Это приводит к уменьшению электропроводности с уменьшением размера кластера и появлению кулоновского барьера для одноэлектронного перехода между уровнями, разделенными на энергию больше kT . Этот барьер определяется электростатической энергией $e^2/(2C)$ (где $C \sim R$ кластера — емкость комбинации кластер—игла туннельного микроскопа, которая используется для исследования одноэлектронной проводимости кластеров). Полученные таким образом вольт-амперные характеристики проводимости для кластеров с размерами несколько нанометров обладают ступенчатыми зависимостями, причем количество ступеней и их величина возрастают с уменьшением размера кластера и температуры. Уменьшение размера кластера сопровождается, таким образом, потерей его металлических свойств и переходом его в непроводящее молекулярное состояние. Ослабление проводящих свойств кластеров связывается также с рассеянием электронов проводимости на поверхности кластера, которое также увеличивается с уменьшением размера кластера. При объединении нанокластеров в наноструктуры сохраняются факторы уменьшения числа носителей электропроводности и рассеяния на межкластерных границах, однако появляются новые факторы, связанные с возможными туннельными электронными переходами между соседними нанокластерами, наличием диэлектрических зарядов и т. д. Заметное уменьшение проводимости по сравнению с массивными материалами легко наблюдается для наноматериалов, полученных после компактирования нанокластеров соответствующих металлов. Однако такой способ получения наноструктурированных электропроводящих материалов не указывает пути создания наноматериалов с управляемыми электрофизическими свойствами. Для создания таких наноматериалов необходимо привлечение методов химии твердого тела и кластерной химии.

15.2.1. Электропроводимость трехмерных, двумерных и одномерных наноструктур

Для применения нанокластерных структур в качестве проводящих материалов перспективны подходы, позволяющие организовывать наноструктуры различной мерности с контролем проводимости на молекулярном уровне.

Начнем с трехмерных организованных наноструктур. Для атомных или молекулярных кристаллов хорошо известны организованные структуры, представляющие собой проводники или полупроводники. Однако в обычных условиях нанокластеры не просто заставить образовывать нанокристаллы. Предыдущее рассмотрение показало возможность организации нанокристаллов из серебра, сульфида серебра и т. д., полученных методом обратных мицелл или упорядоченных наноструктур на основе

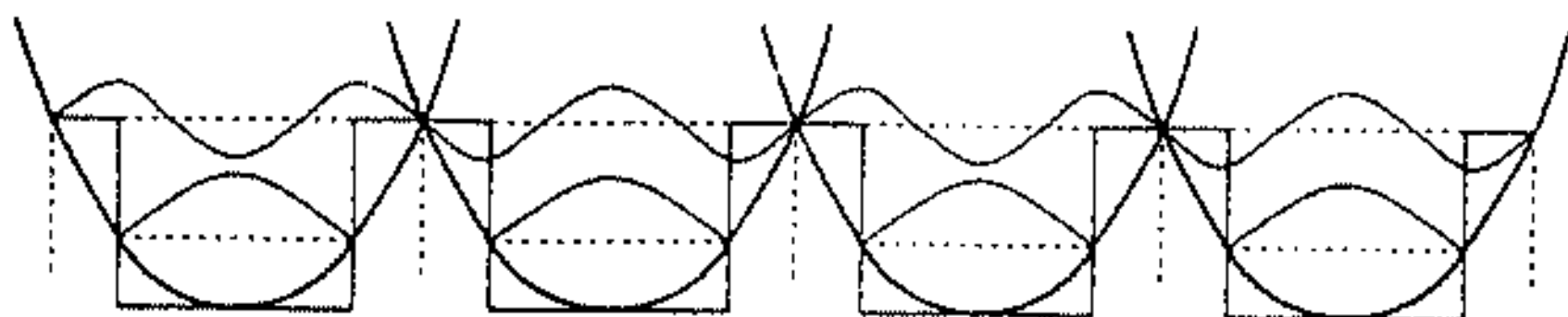


Рис. 15.13. Схема потенциальных ям для ряда кластеров, отделенных лигандными оболочками (энергетическим барьером или величиной емкости C). Пунктиром показаны уровни, соответствующие основному и первому возбужденному состояниям, сплошными линиями — волновые функции электронов

полупроводниковых наностроек или нанопроволок на эпитаксиальной поверхности. Эффективным способом создания кластерной организации для проводящих трехмерных структур может служить кристаллизация стабилизированных лигандами халькогенидных кластеров, обладающих полу-

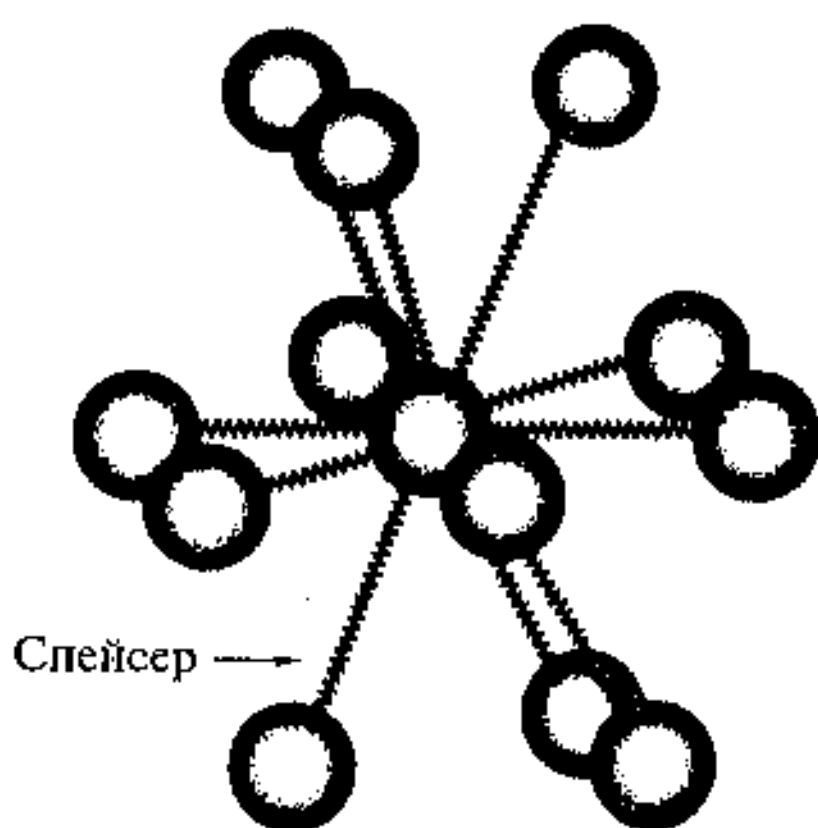


Рис. 15.14. Трехмерное изображение организации кластеров в кластерный кристалл с помощью спейсеров

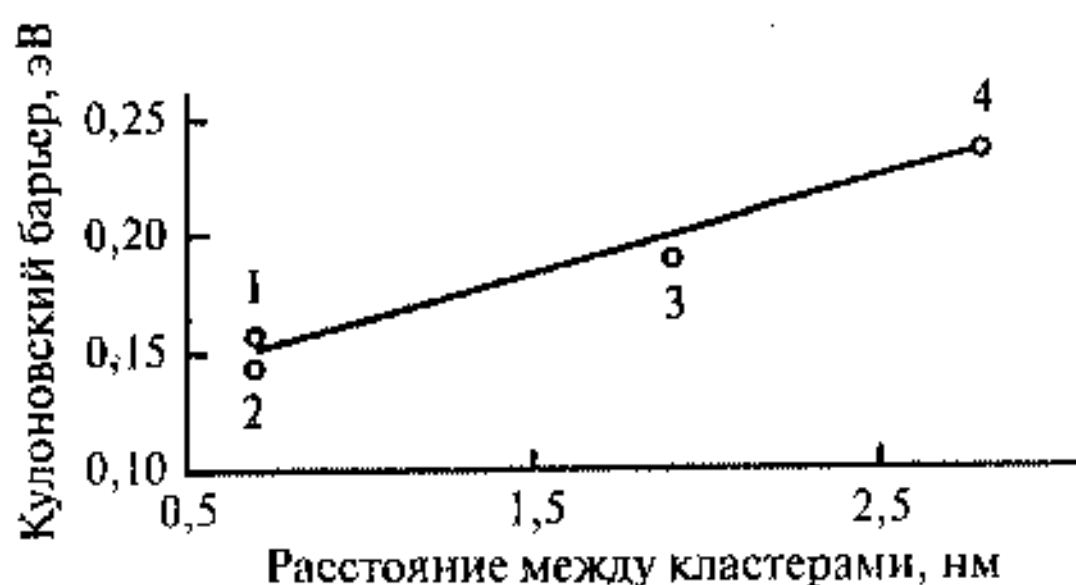
проводниковыми свойствами. Ряд кластеров, отделенных друг от друга лигандной оболочкой, можно представить в виде ряда потенциальных ям, содержащих электронные уровни основного и возбужденного состояний (рис. 15.13).

В основном состоянии валентные электроны локализованы, что соответствует положению волновой функции электрона на рисунке. В возбужденном состоянии возможно туннелирование через непроводящую среду. Эта схема показывает, что электропроводимость можно менять, изменяя расстояние между кластерами за счет лигандов, которые в этом случае получили название спейсеров (рис. 15.14).

В качестве примера рассмотрим изменение проводимости (кулоновского барьера) для молекулярных кластерных кристаллов на основе Au_{55} со спейсерами различной длины [24] (рис. 15.15).

Синтезированные по методике спейсеров кристаллы показали отчетливое уменьшение проводимости (увеличение кулоновского барьера) с увеличением длины спейсера. Эти данные подтверждают эффективность концепции направленного изменения проводимости в кластерном молекулярном кристалле за счет варьирования спейсера.

Проводящие материалы могут быть созданы и на основе двумерных организованных наноструктур. Если исходить из того факта, что исходным материалом для построения служат молекулярные или коллоидные кластеры то принципиально прослеживаются два пути для создания двух-



Точки на прямой отвечают кластерам $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6(\text{Au}_{55}^+)$ (1) и $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_6(\text{Au}_{55}^+)$ (2), а также системам

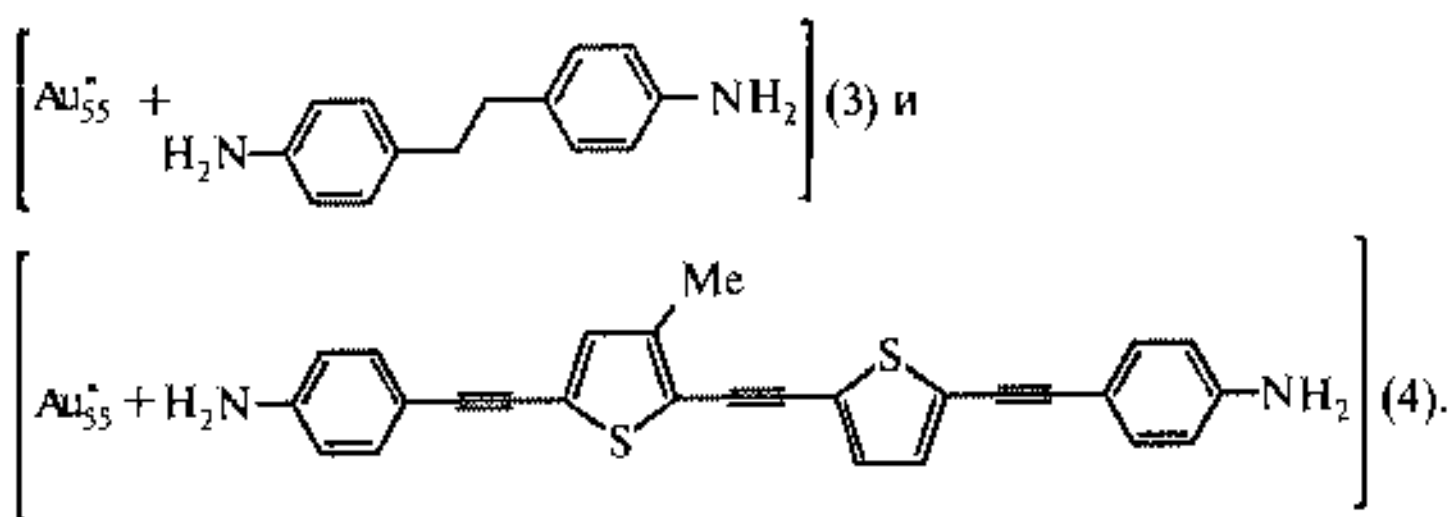


Рис. 15.15. Изменение кулоновского барьера проводимости в молекулярных кристаллах с помощью варьирования расстояния между кластерами за счет длины спейсера [24]

мерных наноструктур: нанесение на подложку слабо взаимодействующих друг с другом и с подложкой нанокластеров и получение монослоев с сильным межкластерным взаимодействием. Первый путь ведет к высокоорганизованным слоям кластеров, стабилизированных лигандами, например, кластеров золота, имеющих алкилтиоловые лиганды. В этом случае, чем больше мобильность кластеров в процессе самоорганизации, тем выше упорядоченность двумерной наноструктуры. Так, замена монотиолов на дитиолы укрепляет межкластерную связь, но ухудшает порядок двумерной наноструктуры. Здесь необходимо отметить, что для создания устройств или даже просто исследования двумерных наноструктур с помощью туннельного или атомносилового микроскопов требуются достаточно прочные для эксплуатации материалы. Таким образом, надо устранить противоречие — увеличение прочности связи приводит к нежелательному разупорядочению двумерной наноструктуры.

В качестве примеров, отражающих прогресс на этом пути, сравним два способа нанесения кластеров на подложку [24]. На рис. 15.16 показано изображение двумерной наноструктуры из нанокластеров золота

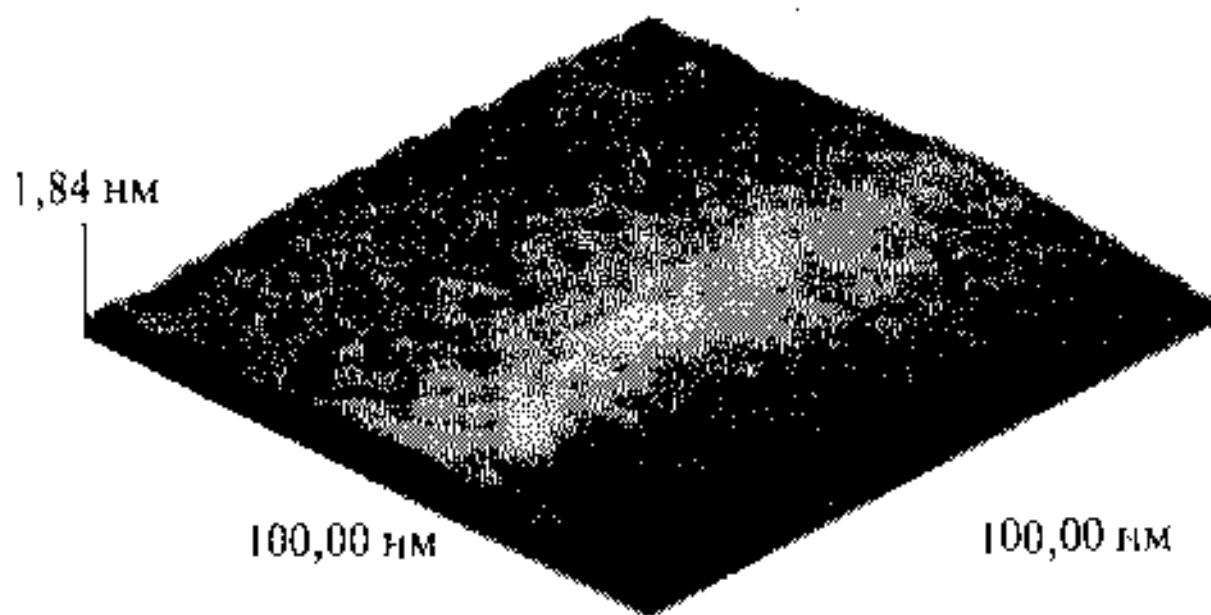


Рис. 15.17. Изображение (СТМ) монослоя кластеров Au_{55} $(Ph_2(Ph_2PC_6H_4SO_3H)_2Cl_6)$ на поверхности, модифицированной по схеме рис. 15.16 б [24]

Подобный способ, но с применением значительно меньших по размеру молекулярных кластеров Au_{55} привел к более упорядоченной наноструктуре (рис. 15.17).

Хотя методика подготовки поверхности Au (111) несколько отличалась от случая организации коллоидных кластеров, все же следует сделать вывод о том, что более мелкие кластеры способны более успешно организовывать двумерные упорядоченные наноструктуры, чем крупные нанокластеры.

Еще один путь связан опять с проблемой варьирования расстояния между кластерами для изменения электропроводности наноструктуры и требует спейсеров, способных функционировать в плоскости монослоя. В этом случае используются пленки и методики Ленгмюра—Блоджетт. В такие пленки вводятся нанокластеры, стабилизированные лигандами и разделенные соответствующими спейсерами (рис. 15.18).

Для этого кластерные лиганды и спейсеры должны быть комплементарны.

Если необходимо сопряжение кластеров различных металлов и различных размеров, то здесь также нужны спейсеры, но уже другого типа и с двумя различными функциями (рис. 15.19).

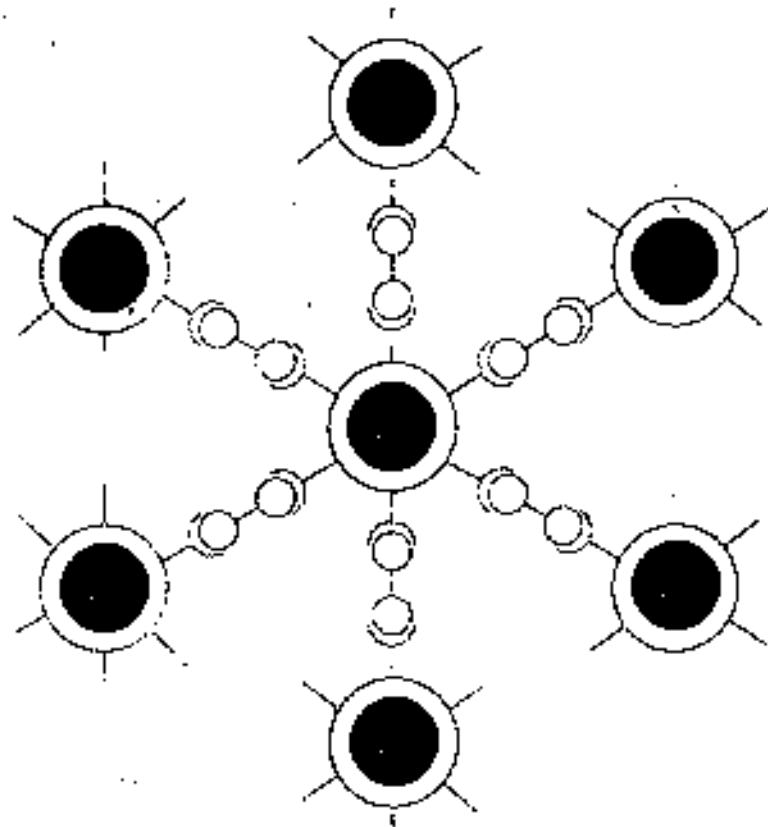


Рис. 15.18. Схема нанокластеров в двух измерениях, связанных через спейсеры с функциональными группами кластеров

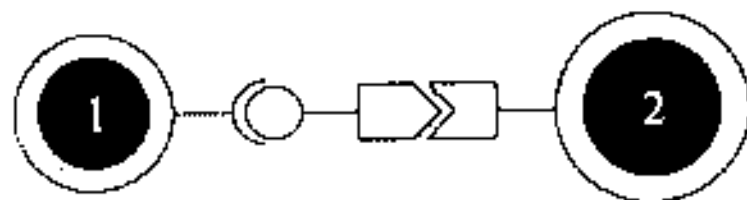


Рис. 15.19. Схема сопряжения двух различных кластеров через спейсер с двумя различными функциями

Одномерные кластерные наноструктуры призваны выполнять роль квантовых проволок. Ранее в роли квантовых проволок были рассмотрены углеродные нанотрубки, квантовые проволоки из окиси цинка и квантовые проволоки на поверхности полупроводников АПВVI. Весьма перспективна методика создания квантовых проволок на основе нанопористого анодированного оксида алюминия. Технически возможно контролировать как размер, так и длину пор на уровне нанометров [26].

Пропитка пор кластерами дает плотность нанопроволок $10^9 \div 10^{10}$ на см^2 , разделенных друг от друга непроводящей матрицей оксида алю-

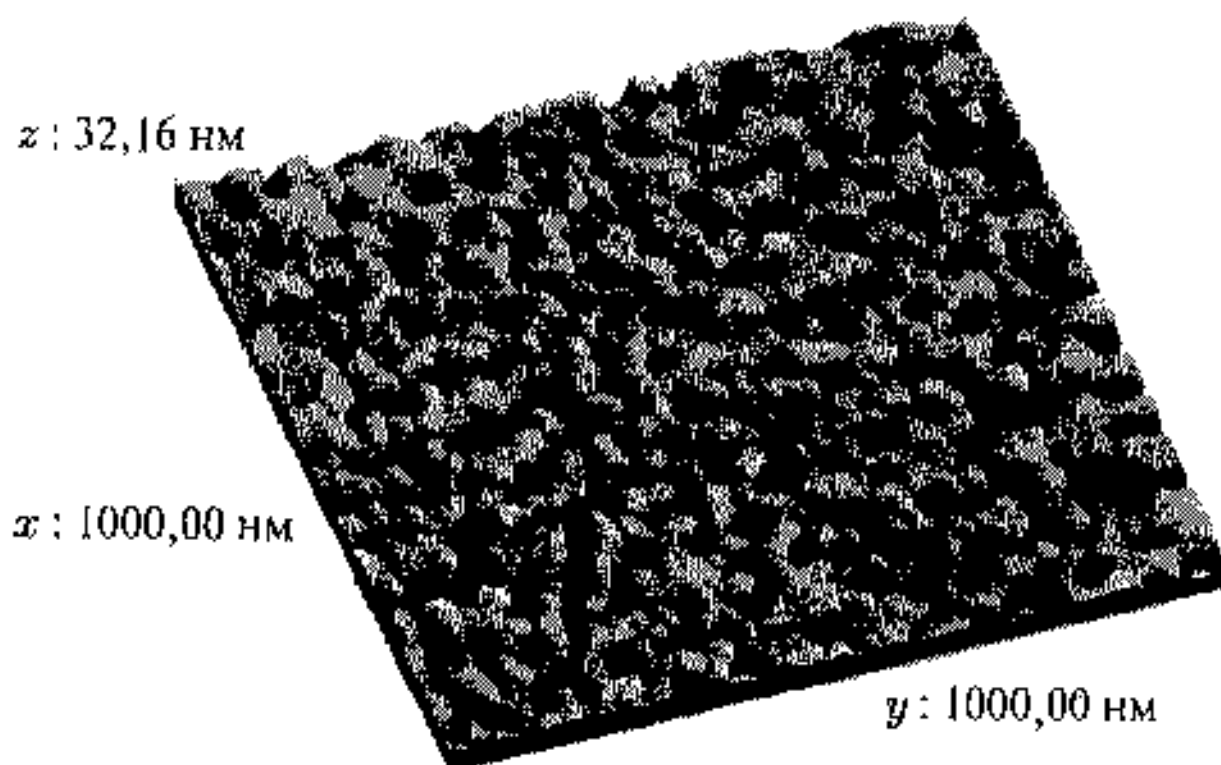


Рис. 15.20. АСМ-изображение поверхности мембраны из пористого оксида алюминия. Размер поры 67 ± 9 нм

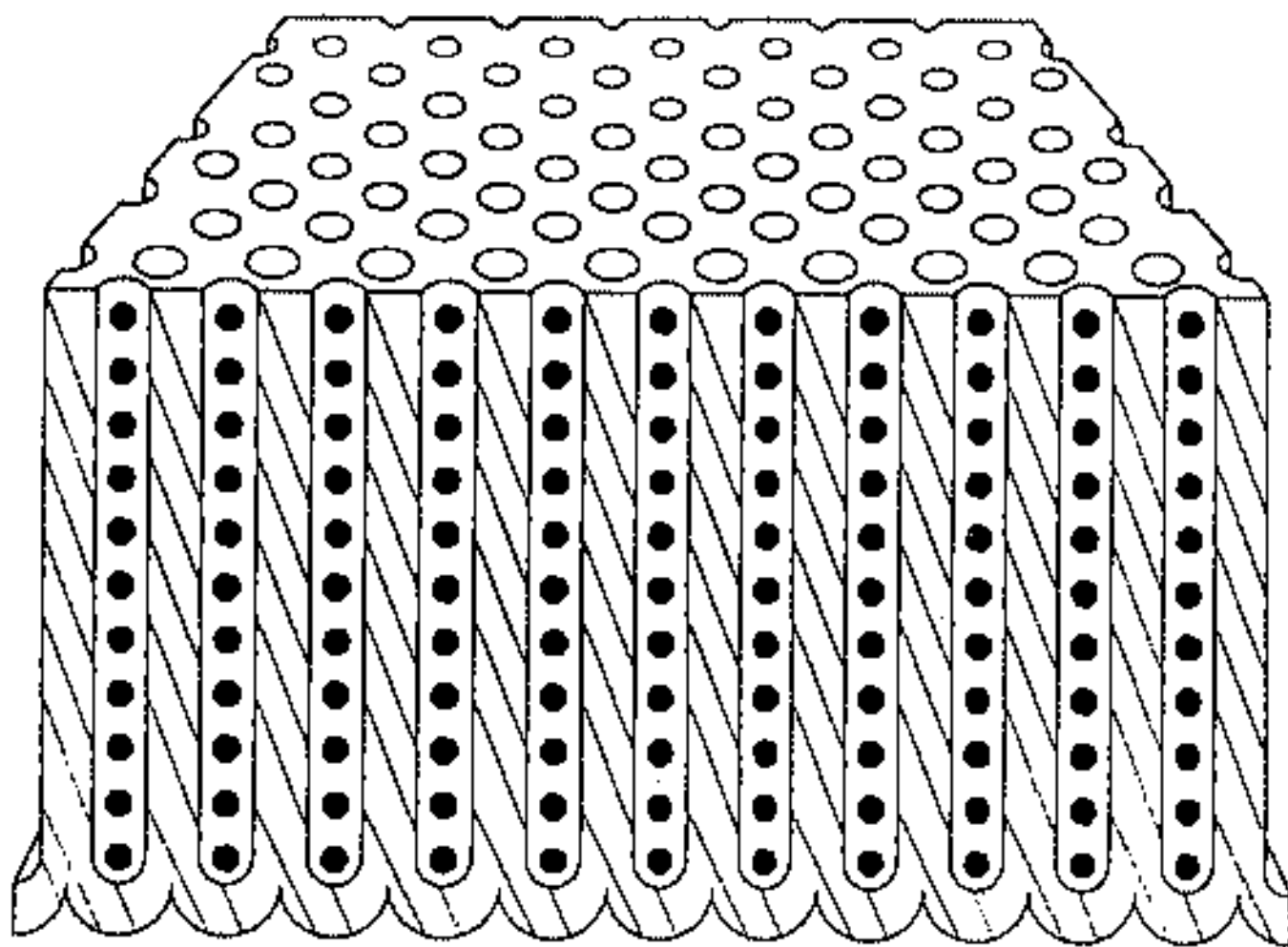


Рис. 15.21. Изображение идеально заполненной нанокластерами мембраны оксида алюминия

миния. На рис. 15.20 показано изображение пористой мембраны Al_2O_3 , полученное с помощью атомно-силового микроскопа, на рис. 15.21 — схема идеально заполненной нанокластерами мембраны.

Основная проблема нанопроволок из кластеров, которая требует решения для использования для электропроводности, это проблема разрывов проволок в процессе роста. Эта проблема решается с помощью проведения пропитки мембраны в вакууме или с помощью электрофореза. Вакуумный способ имеет недостаток, связанный с испарением раствора, содержащего кластеры, что приводит к возникновению пустот в каналах мембраны. В случае электрофореза одна из сторон мембраны находится в контакте с металлом, например золотом или алюминием, и используется в виде катода, к которому движутся кластеры в процессе электрофореза. Таким образом, можно заполнить весь канал, однако прерывания и здесь возможны из-за большой толщины мембраны. Так, мембрана 10 мкм толщиной и имеющая такой же длины каналы должна максимально содержать около 4 000 кластеров с диаметром 2,5 нм, что трудно достижимо. С другой стороны, мембрана толщиной несколько микрон будет слишком хрупкой, чтобы с ней работать. Все же, если подвергнуть толстую мембрану ионному воздействию, то в области взаимодействия она утоньшается до 100 нм и возможно получение непрерывных нанопроволок, показанных на рис. 15.22 [26].

15.2.2. Электропроводящие устройства

Ранее уже рассматривались наноустройства на основе нанотрубок, которые позволяют менять их проводящие свойства от металлов до полупроводников. Эти устройства включали диоды, полевые транзисторы и холодные катоды (эмиттеры).

В этом пункте будут обсуждены наноструктуры, которые повышают показатели и эффективность таких важных электронных устройств, как термоэлектрики, аккумуляторные батареи и электрические конденсаторы (емкости).

Термоэлектрики

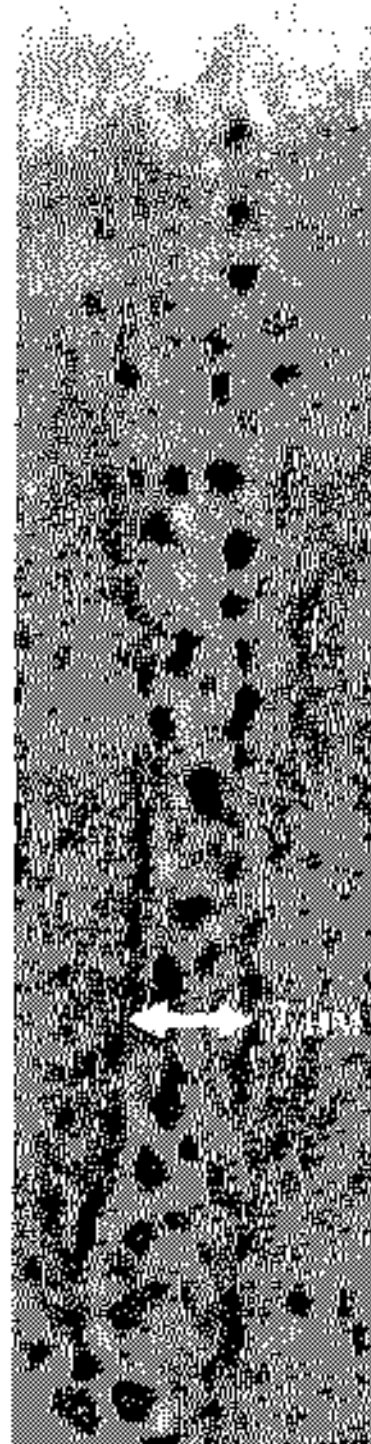
Основную часть термоэлектрика составляет материал с уникальной комбинацией свойств: высокой термоэлектрической мощностью, высокой электрической проводимостью и низкой теплопроводностью. Эти свойства определяются термоэлектрическим показателем

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T, \quad (15.17)$$

где S — термоэдс (коэффициент Зеебека), σ — электрическая проводимость, k — теплопроводность, T — температура. Более подробно коэффициент Зеебека записывается в следующей форме [27]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k_L + k_e} = \frac{\sigma^2}{[k_L / (\mu \rho q) + L_0 T]}. \quad (15.18)$$

а)



б)

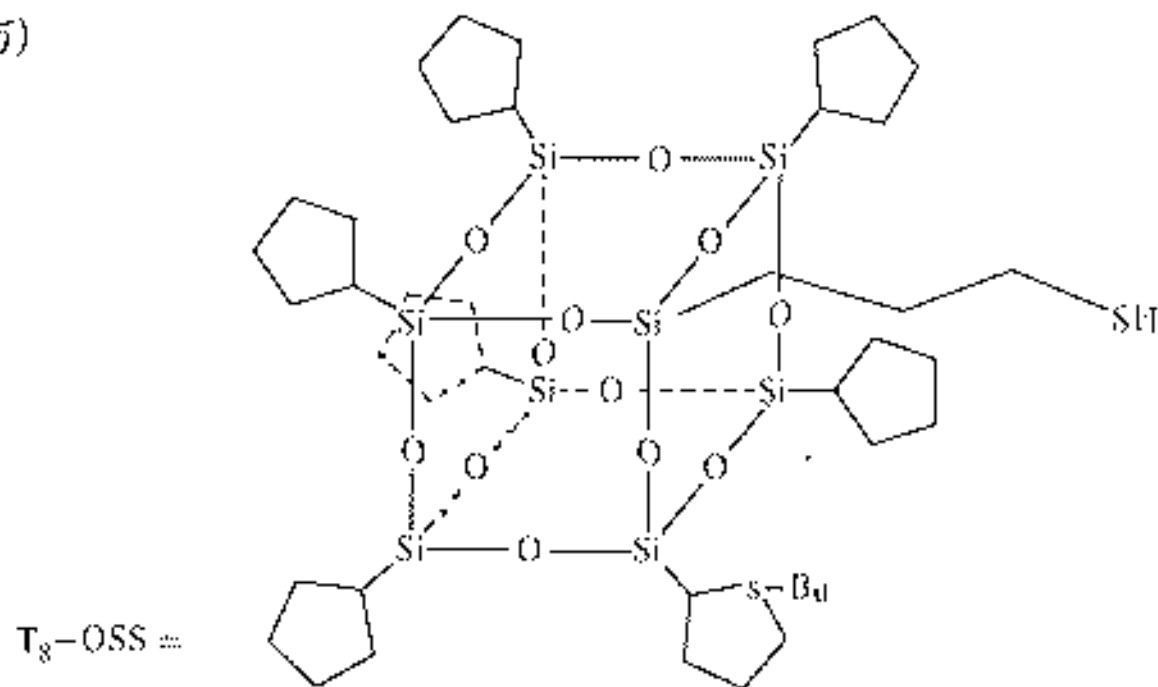


Рис. 15.22. Изображение электронной микроскопии на просвет для класталов 7 нм в мембране оксида алюминия, наполненного кластерами $Au_{55}(T_8-OSS)_{12}Cl_{12}Cl_6$ (а) и структура кластера (б)

Здесь k_L , k_e — решеточная и электронная части теплопроводности, μ , ρ , q — подвижность носителей, плотность носителей и заряд электрона, $L_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ В/К⁻² — число Лоренца в полупроводниках. Такую

комбинацию электропроводящих и теплопроводящих свойств для получения высокой эффективности устройства весьма трудно достичь в одном материале, как в области создания термоэлектрических генераторов, так и в области тепловых эффектов.

Схема термоэлектрического генератора приведена на рис. 15.23.

После создания температурного градиента на термоэлектрическом материале носители заряда будут двигаться от горячего к холодному концу, индуцируя появление напряжения на нагрузке (эффект Зеебека). Знак коэффициента S зависит от знака носителей заряда. Следовательно, пара n - и p -типа модулей, помещенная параллельно температурному градиенту, но наполовину развернутая относительно потока электронов, будет генерировать ток с учетом сложения вкладов от обоих модулей. Подобно этому принципу действуют термоэлектронные устройства, рассчитанные на нагрев или охлаждение. Термоэлектронные материалы должны не только обладать высокой величиной ZT и широком температурном интервале, но и быть согласованными по степени n - и p -допирования. Кроме того, материалы n - и p -модулей должны быть согласованы по температурному расширению, изменению температурной и электропроводности с температурой и т. д.

Необходимо отметить преимущества термоэлектронных устройств по сравнению с традиционными источниками охлаждения или эдс. Эти источники мобильны, высоконадежны, например они работали на космических аппаратах Вояджер, запущенных в 1977 г.

Размер и вес таких устройств может быть весьма мал, работа их не зависит от ориентации, что делает их привлекательными в космических исследованиях и самолетостроении. Охлаждение с помощью таких устройств локально и может поддерживаться с точностью до $0,1^\circ\text{C}$. Кроме того, такое охлаждение не требует вредных для окружающей среды хлор- и фторсодержащих углеводородов. В области генерации тока термоэлектронные модули могут преобразовывать расходуемое впустую тепло, например при взрывах, в автомобильных моторах внутреннего сгорания и т. д., что может решить энергетические проблемы при нехватке энергии. Несмотря на большие преимущества термоэлектрических модулей эффективность их недостаточна и для массивных материалов величина ZT не превышает 1 [28].

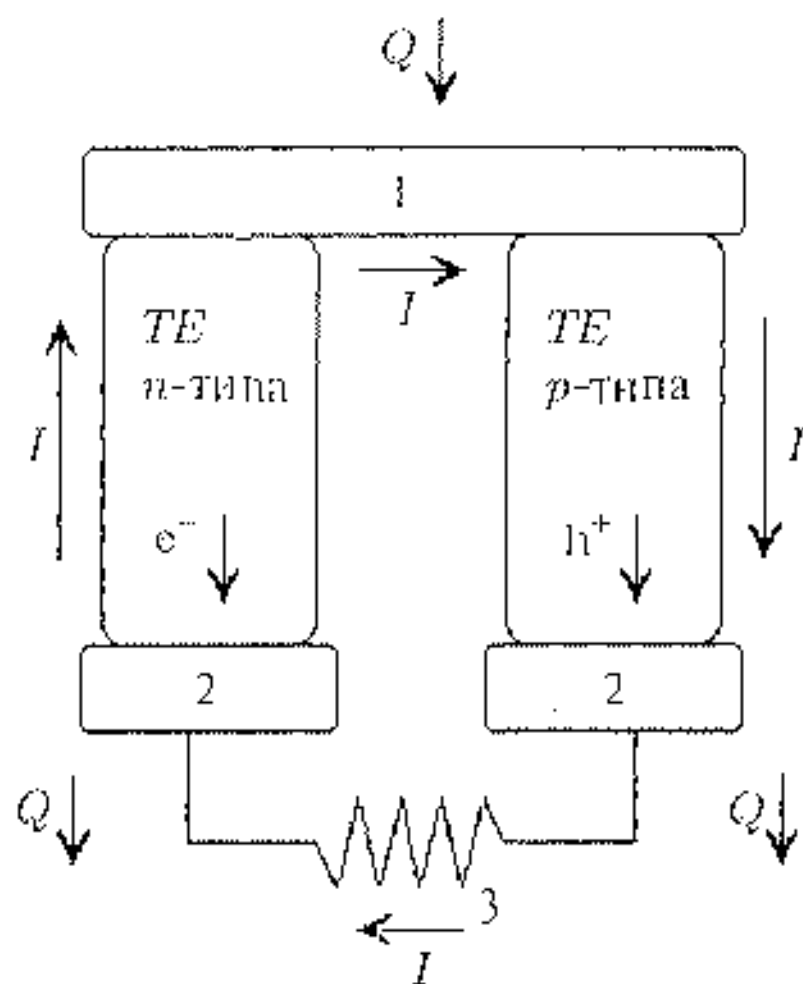


Рис. 15.23. Схема термоэлектрического генератора: ТЕ — термоэлектрический элемент n - и p -типа; 1, 2 — электрод сопряжения и конечный электрод, 3 — нагрузочное сопротивление, I — направление электрического тока, Q — направление потока тепла

Эти материалы включают композиции полупроводников с оптимальной концентрацией носителей, большой эффективной массой, высокой подвижностью носителей, узкой запрещенной зоной и низкой решеточной теплопроводностью [29].

В качестве примера приведем материалы Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, Zn_4Sb_3 .

В отличие от других материалов для электроники, требующих простоты структуры, а иногда и монокристалличности, в термоэлектриках используется эффект соединения материалов и структур, например, в халькогенидах, интерметаллидах, оксидах и т. д. В этом отношении весьма перспективны наноматериалы. Теоретические рассуждения позволяют предположить, что в связи с квантовыми ограничениями в нанокластерах может возникать ситуация, когда возрастает плотность электронных состояний на уровне Ферми, что ведет к увеличению ZT . Другой путь лежит в уменьшении теплопроводности также за счет квантового ограничения, но уже длинноволновых фононов. С этой целью на поверхности синтезируются сверхрешетки нанометровых размеров. Такая сверхрешетка на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ дала существенное возрастание величины $ZT = 2,4$ при комнатной температуре [27], что подтверждает перспективность использования наноструктур для термоэлектрических модулей.

Аккумуляторные батареи

Аккумуляторные батареи напрямую преобразуют химическую энергию в электрическую. Возможность иметь небольшие размеры и вес таких батарей позволяют использовать их во многих переносных и компактных устройствах, например, таких как мобильный телефон или переносной компьютер — ноутбук. Среди заряжаемых аккумуляторов, например свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, никель-металлогидридных, наиболее эффективны литиевые батареи, обладающие высокой энергетической плотностью. Более высокая емкость в них достигается из-за использования более высокого напряжения на ячейку — 4 В, — характерного для неводных растворителей, в то время как в водных растворителях достигается всего 1 ÷ 2 В на ячейку. Практически используются литиевые ячейки, содержащие многослойные катоды из лития и оксида кобальта и углеродные аноды [30].

Недостатком такой системы является тот факт, что только 50 % теоретической емкости оксида кобальта может быть практически использовано, кроме того, кобальт дорог и токсичен. С другой стороны, углеродный анод обладает невозстанавливаемой емкостью. Основным ограничением плотности энергии в литиевых аккумуляторах и недостатком в конструкции литиевых катодов является их химическая и структурная нестабильность, возникающая в процессах разрядки — зарядки аккумулятора. Химическая нестабильность связана с взаимодействием между поверхностью электрода и электролитом и возникновением большого числа дырок в кислородном слое. Структурная нестабильность возникает в результате тенденции кати-

онов переходных металлов диффундировать по кристаллической решетке с образованием более стабильных термодинамических фаз.

Аморфные и наноструктурные материалы предоставили новые возможности в повышении емкости аккумуляторов. Первая причина, безусловно, наличие высокоразвитой поверхности, которая повышает эффективность взаимодействия электрода и электролита в процессе цикла зарядки — разрядки. Далее, наличие большой плотности дефектов, которая, как это было показано в предыдущих пунктах, максимальна для размеров кластеров $10 \div 50$ нм, т. е. в диапазоне наноструктурированных электродов. Наконец, присущие наноструктурам разупорядочение и нарушение стехиометрии также способствуют повышению эффективности цикла и емкости.

Конденсаторы

Электрические конденсаторы используются в электронной цепи для пикового расхода энергии. В диэлектрических конденсаторах одна заряженная пластина с положительным зарядом отделена диэлектриком от отрицательно заряженной пластины. Электрохимические конденсаторы представляют собой аналог диэлектрических, в которых заряженные электроды погружены в электролит, в котором ионы движутся в соответствии с избытком зарядов на поверхности.

Каждый электрод в электрохимической ячейке включает две плоскости или двойной электрический слой, изображенный на рис. 15.24 [31].

Отрицательно заряженный электрод (левый на рис. 15.24) сбалансирован по заряду ионной структурой двойного электрического слоя сольватированных катионов, в то время как положительный заряженный

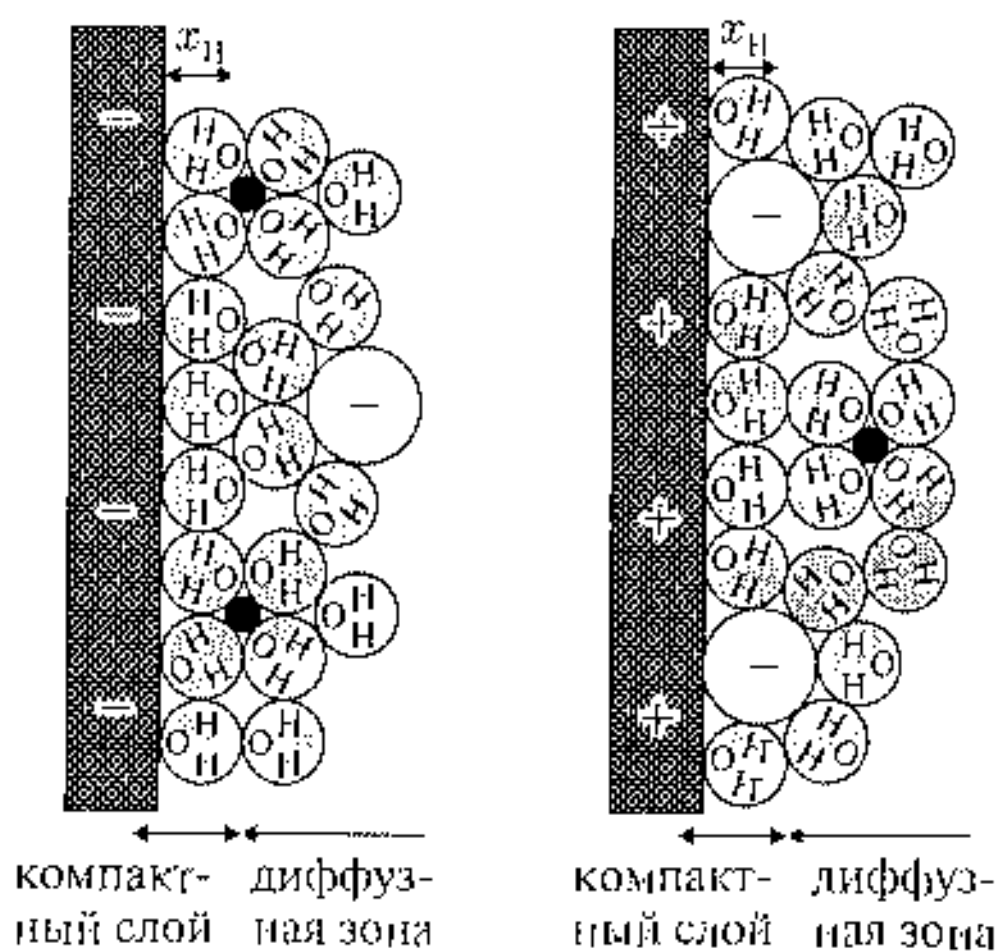


Рис. 15.24. Образование двойного электрического слоя в электрохимических конденсаторах (псевдоконденсаторах) [30]

электрод (справа) балансируется по заряду интерфейсным слоем адсорбированных анионов. Величина избытка заряда на поверхности электродов контролируется приложенным электрическим напряжением. Так же как и для идеального диэлектрического конденсатора, суммарная энергия, запасаемая на электрохимическом конденсаторе, прямо пропорциональна емкости конденсатора, которая, в свою очередь, пропорциональна площади межграничного слоя под действием электрического поля. Сумма заряда, которая может быть накоплена на двойном электрическом слое, изменяется от 10 до 40 мФ/см². Для получения достаточной емкости площадь межфазной границы должна быть больше 100 м². Электрохимические конденсаторы, которые сохраняют электростатическую энергию при такой развитой поверхности электродов, носят название суперконденсаторов.

Требования к разработке таких устройств сводятся к следующему: высокая удельная поверхность и легкость электродов для достижения высокой плотности энергии, высокая электронная проводимость твердых материалов для предотвращения нагрева, высокая химическая стабильность и доступность пор для поступления электролита к межфазной границе. Хотя металлы и оксиды металлов используются как суперконденсаторы, все же коммерческое значение имеют конденсаторы на основе пористого углерода, имеющего нанопоры с удельной поверхностью более 1 000 м²/г и отличающиеся большой стабильностью. Такие конденсаторы достигают емкости до 100 Ф/г. Однако использование тонких пленок, имеющих высокоразвитую поверхность из проводящих оксидов, приводит к значениям емкости на порядок больше. Дополнительный заряд на единицу поверхности возникает из-за диффузии электронов и ионов внутрь структуры материала пластин, что приводит к возникновению дополнительной псевдоемкости. Материалы с псевдоемкостью позволяют увеличить емкость суперконденсаторов более чем в десять раз и носят название ультраемкости [32].

Очень большую величину псевдоемкости имеет материал основе оксигидроксида рутения, который сохраняет 720 Ф/г RuO₂ и обладает металлической проводимостью. Если сравнивать кристаллические формы с нанокристаллическими, то рекордные величины псевдоемкости возникают для наноконпозиций RuO₂ · xH₂O, где нанобласти оксида чередуются с нанобластями структурированной воды. Другой возможностью является создание поверхности конденсаторов с нанотрубками, которые могут иметь большую удельную поверхность и металлическую проводимость. Основное требование здесь сводится к созданию наноструктуры, включающей поры от 2 до 50 нм (мезопоры и макропоры), поскольку меньшие по диаметру поры (микропоры) не пропускают электролит.

15.2.3. Интеграция наноструктур в электронные устройства

Цель этого пункта, главным образом, охарактеризовать направления и проблемы, которые лежат в конструировании и технологии наноматериалов и наноустройств.

Ранее приводились примеры конструирования одномерных, двумерных и трехмерных наноструктур и материалов. В частности, рассмат-

ривались наноустройства, собранные из световых диодов на основе полупроводниковых кластеров, которые будучи введены в подходящую матрицу, проявляют электролюминесцентные свойства, наноустройства на основании вертикально упорядоченных полупроводниковых кластеров узкозонных полупроводников, которые генерируют стимулированное электрическим полем лазерное излучение в инфракрасной области спектра, или нанопроволоки широкозонных полупроводников, которые могут генерировать фотостимулированное лазерное излучение в ультрафиолетовой области спектра. Известны наноустройства на основе углеродных нанотрубок в виде диода, полевого транзистора и люминесцентного холодного катода (эмиттера). Все эти или иные наноустройства требуют разработки стратегии синтеза и дизайна наноматериалов и наноустройств. При этом необходимо учитывать иерархию построения сложных схем, которые могут включать отдельные нанокластеры, матричную среду, отдельные наноустройства, состоящие из нескольких кластеров одного или разного сорта и, наконец, сложную наноструктуру — схему, включающую перечисленные отдельные элементы.

Наиболее разработан литографический процесс, при котором точная позиция данного элемента или наноустройства является частью процесса. Между тем точная фиксация наноблока в нужное место с правильной конфигурацией и необходимой плотностью не только позволит создавать планированные наноустройства, но и создавать наноматериалы с новыми свойствами. Возможность манипулирования строительными наноблоками является неотъемлемой задачей нанотехнологии. Такие манипуляторы уже доступны с использованием туннельных, силовых микроскопов и, в частности, были продемонстрированы при манипулировании с нанотрубками.

Другим аспектом нанотехнологии является поверхность нанокластеров. Структура электронных состояний на поверхности определяет многие свойства, и в частности такие, как электропроводность, оптические, каталитические свойства. Это требует, в свою очередь, дальнейшего развития и совершенствования пространственного разрешения электронной микроскопии и фотонной спектроскопии.

В наносистемах и наноустройствах большое значение приобретает процесс прохождения электрона через пограничные между кластером и матрицей или между кластерами интерфейсные слои. Это уже важно для современных полевых транзисторов на кремнии. Здесь электрон туннелирует между управляющим электродом и кремниевым каналом через нанометровый слой диэлектрика, что лимитирует эффективность устройства. В будущих подобных устройствах канал проводимости и слой диэлектрика можно будет заменить на эквивалентные слои, составленные из отдельных молекул и обеспечивающие туннельный ток, что приведет к созданию миниатюрных и хорошо воспроизводимых наноустройств.

Такая регулировка туннельного тока между электродами и активными элементами дает возможность получить оптимальное значение сигнала при минимальном времени переключения и энергопотребления.

В качестве примера параметров такого туннельного тока через молекулу приведем данные [32].

Определялся туннельный ток между золотыми электродами, соединенными мостиками из олигомеров фениленвещилена. Величина барьера составила 0,8 эВ при скорости туннелирования 10^{10} с⁻¹ на расстояние 2,8 нм. Такие наноустройства, действие которых основано на про-

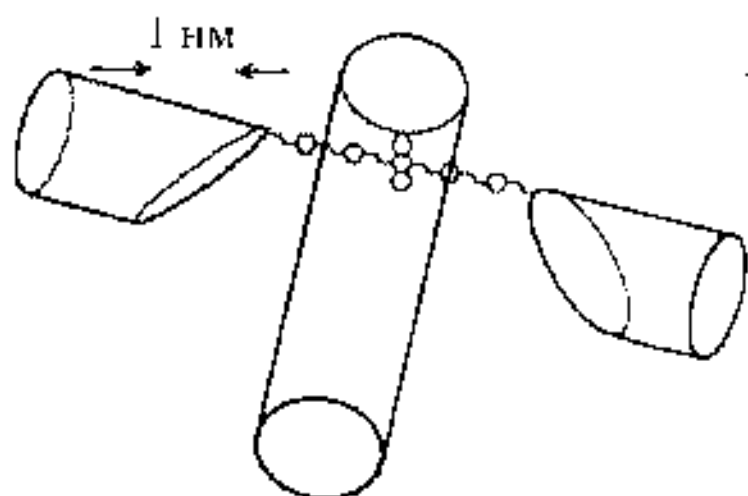


Рис. 15.25. Схема наноустройства. Изображены 3 пересекающихся нанопровода, соединенные молекулой олигомера

электродам, обеспечивающий поступление жидкой фазы в точку пересечения, так что электрохимическое травление и электрофорез позволяют создать прочное и воспроизводимое наноустройство.

В заключение целесообразно подчеркнуть основные применяемые в этой главе моменты наноконструирования. Это, прежде всего, контроль размера и формы нанокластеров. Особенно важно синтезировать монодисперсные наноблоки для построения более сложных систем. Далее создание наносистем из разных наноконструкций приведет к расширению ожидаемых и появлению новых свойств наноматериалов и наноустройств. Проведение синтеза из наноблоков с контролируемыми размерами, формой, положением, ориентацией и охарактеризованной поверхностью открывает новые возможности изменения химических, оптических, электрических, а также магнитных свойств, о чем пойдет речь в следующей главе.

Литература к главе 15

1. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
2. *Greigton J. A., Eaton D. G. J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Tras. 2.* 1991. Vol. 87. P. 3881.
3. *Kreibig U.* // *Handbook of Optical Properties, Vol. 2. Optics of Small Particles, Interface and Surface* / Eds. R. Hummel, P. Wilmann. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997. P. 145.
4. *Taleb A., Petit C., Pileni M. P.* // *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 2214.
5. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
6. *Olsen A. W., Kafafi Z. N.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 7758.

7. *Kayaniina Y.* // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38. P. 9797.
8. *Smith B. A., Zhang J. Z., Giebel U., Schmid G.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 270. P. 139.
9. *Хайрутдинов Р. Ф.* // *Успехи Химии.* 1998. Т. 67. С. 125.
10. *Mittleman D. M., Schoenlein R. W., Sliang J. J.* // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 14435.
11. *Vassiliou J. K., Mehrota V., Russel M. W., McMichael R. D., Shull R. D., Ziolo R. F.* // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73. P. 5109.
12. *Alivisatos A. P.* // *Science.* 1996. Vol. 271. P. 933.
13. *Busch K., John S.* // *Phys. Rev.* 1998. Vol. 58. P. 3896.
14. *Vlasov Yu. A., Bo X. Zh., Sturm J. C., Norris D. J.* // *Nature.* 2001. Vol. 415. P. 289.
15. *Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P.* // *Nature.* 1994. Vol. 370. P. 354.
16. *Алферов Ж. И.* // *Proc. Nobel Symposium.* 1996. Vol. 99. Arild, Sweden. [*Physica Scripta.* Vol. 68. P. 32]; *Алферов Ж. И.* // *ФТП.* 1998. Т. 32. С. 1.
17. *Егоров А. Ю.* // *Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов.* ГИЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002.
18. *Марченко В. И.* // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 81. С. 1141.
19. *Леденцов Н. Н., Устинов И. М., Иванов С. В., Мельцер Б. Я., Максимов М. В., Копьев П. С., Бимберг Д., Алферов Ж. И.* // *УФН.* 1996. Т. 166. С. 423.
20. *Shchukin V. A., Ledentsov N. N., Kap'ev P. S., Bimberg D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75. P. 2968.
21. *Ledentsov N. N., Shchukin V. A., Grundman M., Kirstaedter N., Bover J., Schmidt O., Bimberg D., Zaissev, S. V., Ustinov V. M., Zhukov A. E., Kope'ev P. S., Alferov Zh. I., Kosogov O. A., Ruvimov S. S., Werner P., Gosèle U., Heydenreich J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 8743.
22. *Lotz J. A., Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Egorov A. Yu., Zhukov A. E., Kap'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D.* // *Electron. Lett.* 1997. Vol. 33. P. 1150.
23. *Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P.* // *Science.* 2001. Vol. 292. P. 1897.
24. *Schmid G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. P. 1077.
25. *Martin C.* // *Science.* 1994. Vol. 266. P. 1466.
26. *Hornyak G., Kroll M., Pugin R., Sawitowski G., Schmid G., Bovin J. O., Karsson G., Hoffmeister H., Hopfe S.* // *Chemistry European Journal.* 1997. Vol. 3. P. 1951.
27. *Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts Th., O'Quinn K.* // *Nature* 2001. Vol. 413. P. 597.
28. *Vining C. B.* // *Nature.* 2001. Vol. 413. P. 577.
29. *Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J.* *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments.* Berlin: Springer-Verlag, 2001.
30. *Besenhard J. O.* (Ed.) *Handbook of battery materials.* Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
31. *Cava R. J. et al* // *Progress in Solid State Chemistry.* 2002. V. 30. P. 34.
32. *Conway B. E.* // *Electrochemical supercapacitors.* N. Y.: Kluwer Academic, 1999.
33. *Sikes H. D., Smalley J. E.* // *Science.* 2001. Vol. 291. P. 1519.

Магнитные свойства наноструктур

Земля есть магнетическое тело; и действительно, как открыли некоторые ученые, это целый большой магнит, как утверждал Парацельс еще триста лет тому назад.

Е. П. Блаватская. Изида без покрывал

*И кластер вдруг тернет веру,
магнитного порядка меру.*

Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и значительно отличаются от массивного материала. Основной вклад здесь вносят размерные эффекты, влияние поверхности, образующих наноструктуру кластеров, межкластерные взаимодействия или взаимодействия кластера с матрицей и межкластерная организация. Особенности формирования наноструктур и их свойства позволяют синтезировать новые магнитные наноматериалы и магнитные наноустройства на их основе. К числу наиболее характерных и впечатляющих свойств нанокластеров и наноструктур следует отнести прежде всего суперпарамагнетизм, который проявляется при размерах магнитных кластеров 1–10 нм, магнитную однодоменность нанокластеров и наноструктур вплоть до 20 нм, процессы намагничивания, которые чувствительны не только к характеру магнитного упорядочения кластера, но и к его размеру, форме, магнитной анизотропии, эффекты магнитного квантового туннелирования, при которых намагниченность меняется скачками, подобно эффектам одноэлектронной проводимости, и эффекты гигантского магнетосопротивления. Представляют большой интерес магнитные фазовые переходы первого рода в нанокластерах и наноструктурах, когда магнитное упорядочение в наносистеме исчезает скачком и наносистема переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное состояние, для которого характерно сохранение магнитного упорядочения ниже точки Кюри.

Прямым следствием уменьшения размеров существующих магнитных, а также упоминавшихся ранее электронных и оптических устройств до наноразмеров является значительная миниатюризация различных схем

и развитие нанотехнологий для их получения. Для ЭВМ это ведет к резкому росту плотности записи информации, емкости и быстродействию. По поводу миниатюризации устройств представляет интерес закон Мура, согласно которому размеры микроэлектронных устройств должны уменьшаться вдвое каждые четыре года. Согласно этому прогнозу, размеры наноустройств должны быть в 2006 г. около 100 нм, в 2012 г. — 50 нм, к 2020 г. — 10 нм, а к 2035 г. — порядка атомов. В действительности совершенствование логических устройств по этому закону должно прекратиться еще ранее (около 2012 г.) вследствие нарастания квантовых эффектов при уменьшении размеров нанокластеров. Это стимулирует, в свою очередь, развитие новых методов ЭВМ для хранения и обработки информации.

Перспективным направлением здесь являются квантовые вычислительные устройства. В таких компьютерах квантовые эффекты, например магнитного квантового туннелирования или гигантского магнитного резонанса, не ограничивают, а расширяют возможности вычислений и увеличивают быстродействие. Следует пояснить, что в обычных, цифровых ЭВМ, информация сохраняется в виде последовательности символов «0» и «1» (бит информации соответствует набору одной из этих цифр). Информация в квантовых битах записывается суперпозицией состояний «0» и «1», точное значение которых одновременно определяется в момент измерения. Последовательность из N цифровых битов может представлять любое число в интервале от 0 до $2^N - 1$, в то время как N квантовых битов могут представить все эти 2^N чисел одновременно. К примеру, квантовый компьютер с 300 такими битами может описывать систему с числом элементов $2^{300} \sim 10^{100}$, что превышает число атомов Вселенной. При поиске данных в массиве из N элементов скорость квантовых компьютеров в $N^{1/2}$ раз превосходит скорость цифровых ЭВМ [1]. Таким образом, именно нанотехнология может решить проблему изготовления большого числа квантовых битов и вывести вычислительную технику к пределам действия закона Мура.

16.1. Суперпарамагнетизм

Уменьшение размеров магнитных нанокластеров при сохранении в них самопроизвольной намагниченности (при температуре ниже точки Кюри или Нееля) увеличивает вероятность тепловых флуктуаций в направлении магнитного момента M нанокластера. Это можно уподобить броуновскому вращению или движению магнитного момента кластера как целого, которое было впервые отмечено Неелем [2], а подобное состояние названо термином «суперпарамагнетизм» Бином [3].

Магнитный момент кластера ориентируется вдоль направления легчайшего намагничивания, определяемого суммарной магнитной анизотропией, включающей магнитокристаллическую анизотропию, анизотропию формы, анизотропию, связанную с напряжениями, например под действием дефектов, поверхностного натяжения, и анизотропию поверхности. В случае аксиальной анизотропии для изменения направления

магнитного момента кластера на угол θ необходимо преодолеть потенциальный барьер, определяемый энергией

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta, \quad (16.1)$$

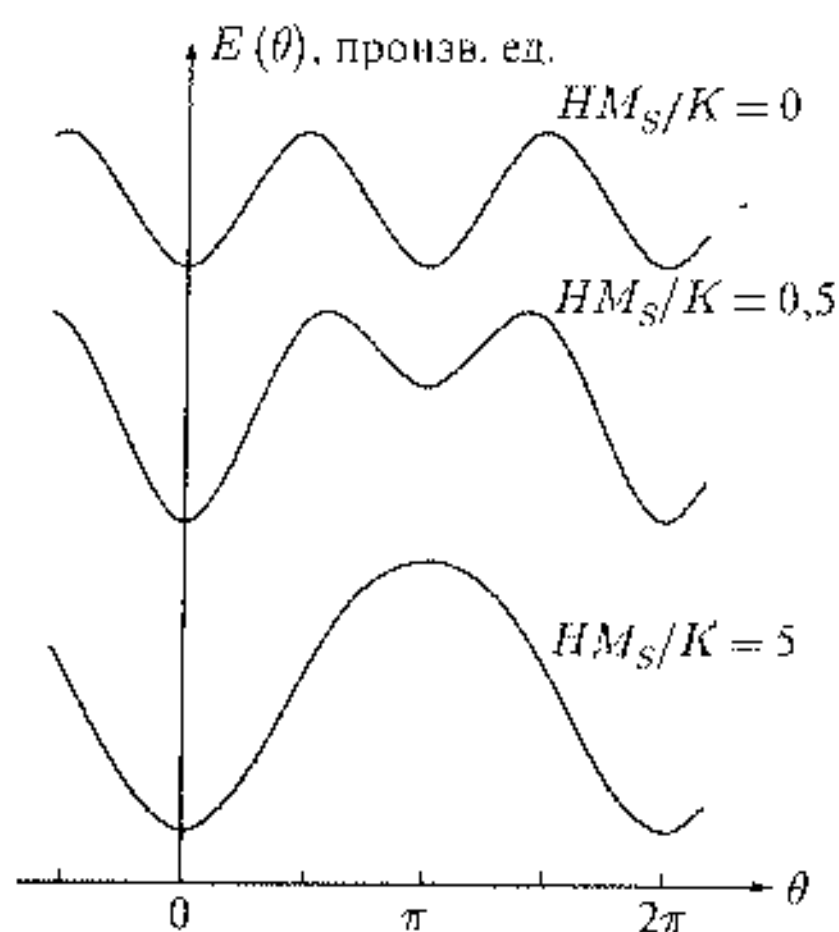


Рис. 16.1. Изменение магнитной энергии $E(\theta)$, согласно уравнению (16.2), для магнитного нанокластера при разных HM_S/K

и $\theta = \pi$), а при больших магнитных полях минимум при $\theta = \pi$ исчезает. На рис. 16.1 приведена демонстрация этого эффекта при изменении $E(\theta)$ при разных значениях HM_S/K .

Для малых кластеров энергия анизотропии KV и магнитная энергия могут быть сравнимы с тепловой энергией kT . В этом случае направления магнитного момента кластера подвержены тепловым флуктуациям и могут не совпадать с минимумами по энергии. Для аксиальной симметрии вероятность нахождения магнитного момента в области углов $\theta + d\theta$ будет определяться выражением

$$f(\theta) d\theta = \frac{\exp \left\{ -\frac{E(\theta)}{kT} \right\} \cdot \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp \left\{ -\frac{E(\theta)}{kT} \right\} \cdot \sin \theta d\theta}. \quad (16.3)$$

Флуктуации магнитного момента можно представить в виде случайных блужданий вектора намагниченности по всем направлениям с вероятностью нахождения магнитного момента в определенной позиции согласно уравнению (16.3). Для случая KV или $HM_S V$, намного больших kT , величина $f(\theta)$ находится в одном из энергетических минимумов. Эта ситуация характерна для массивных магнетиков. Когда величины KV или $HM_S V$ становятся сравнимыми с тепловой энергией, возникает угловое

где K — константа энергии анизотропии, V — объем кластера (см., например, [4], где это выражение получается по теории возмущений с учетом квадратичного члена разложения по вектору намагниченности).

При наложении внешнего магнитного поля на наносистему параллельно оси симметрии нанокластера энергия нанокластера будет следующей:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - HM_S V \cos \theta, \quad (16.2)$$

где M_S — намагниченность. Это выражение позволяет определить некоторое критическое поле, для которого при $H_{cr} < 2K/M_S$ имеется два минимума (при $\theta = 0$

распределение направления магнитного момента около минимума. При высоких температурах и малых магнитных полях, так что $KV/(kT) < 1$ и $H < 2K/M_S$, возрастает вероятность флуктуаций магнитного момента через энергетический барьер и появляется суперпарамагнитная релаксация. Таким образом, время суперпарамагнитной релаксации τ_S определяется для $H = 0$ выражением [2]

$$\tau_S = \tau_0 \exp \left\{ \frac{KV}{kT} \right\}. \quad (16.4)$$

Обычно $\tau_0 = 10^{-9} \div 10^{-11}$ с.

Более усовершенствованная формула была получена в [5] с помощью нахождения вероятностей переходов между энергетическими минимумами 1, 2 после решения уравнений типа Фоккера—Планка.

При $H = 0$

$$\tau_{1 \rightarrow 2}(\tau_{2 \rightarrow 1}) = \left[\frac{M_S \pi^{1/2}}{K \gamma_0} \right] \cdot \left(\frac{KV}{kT} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{KV}{kT} \right\}, \quad (16.5)$$

где γ_0 — частота прецессии магнитного момента в магнитном поле. Для получения одного времени τ_S вводится

$$\tau_S^{-1} = (\tau_{1 \rightarrow 2})^{-1} + (\tau_{2 \rightarrow 1})^{-1}. \quad (16.6)$$

Выражения (16.5), (16.6) справедливы для $KV/(kT) > 1$. Для наблюдения суперпарамагнетизма в нанокластерах необходимо, чтобы отношение времени наблюдения t_m ко времени релаксации τ_S удовлетворяло бы уравнению $t_m/\tau_S > 1$, т. е. время наблюдения должно быть больше времени релаксации. Учитывая предыдущее, это приводит к условию

$$\ln(2t_m f_0) \cdot \frac{2kT}{VM_S H_k} \geq 1, \quad (16.7)$$

где $f_0 = \gamma_0 H_{eff}$, $H_k = 2K/M_S$.

Это выражение позволяет сделать вывод о том, что если кластер при данном объеме V , температуре T и времени t_m находится в суперпарамагнитном состоянии, то при другом времени измерения (меньшем, чем t_m) или большей измерительной частоте он проявляет свойства массивного (однодоменного) микрокристаллита, который не претерпевает термических флуктуаций. В этом случае можно ввести некоторый объем для наблюдения суперпарамагнитного состояния

$$V_F = \frac{2kT \ln(2t_m f_0)}{M_S H_k}. \quad (16.8)$$

Формулы (16.4), (16.6) позволяют оценить для $kT \geq KV$ при $T = 100$ К и $K \sim 10^3 \div 10^7$ Дж/м³ размеры кластеров $\sim 10 \div 1$ нм. Для кластеров таких размеров их совокупность обладает магнитными характеристиками по отношению к воздействию температуры или внешнего магнитного

поля подобно парамагнитному газу молекул, с той лишь разницей, что в газе в результате тепловых флуктуаций изменяется ориентация самих молекул вместе с магнитными моментами, в то время как магнитные нанокластеры остаются неподвижными и меняется лишь ориентация их магнитного момента в результате тепловых флуктуаций.

Наложение внешнего магнитного поля на суперпарамагнетик приводит к быстрому насыщению намагниченности в слабых и средних магнитных полях до 0,1 Тл, поскольку суммарный магнитный момент кластера $l \div 10$ нм может в десятки и сотни раз превосходить магнитные моменты отдельных атомов. При исследовании температурной зависимости намагниченности при некоторой температуре, называемой температурой блокирования T_B , происходит прекращение тепловых флуктуаций магнитного момента и спиновое состояние кластера замораживается. Такой метод эффективно применяется для исследования суперпарамагнетизма.

На рис. 16.2 в качестве примера приведены температурные зависимости намагниченности охлаждаемого суперпарамагнетика — раствора нанокластеров кобальта в пиридине и кластеров кобальта на поверхности гра-

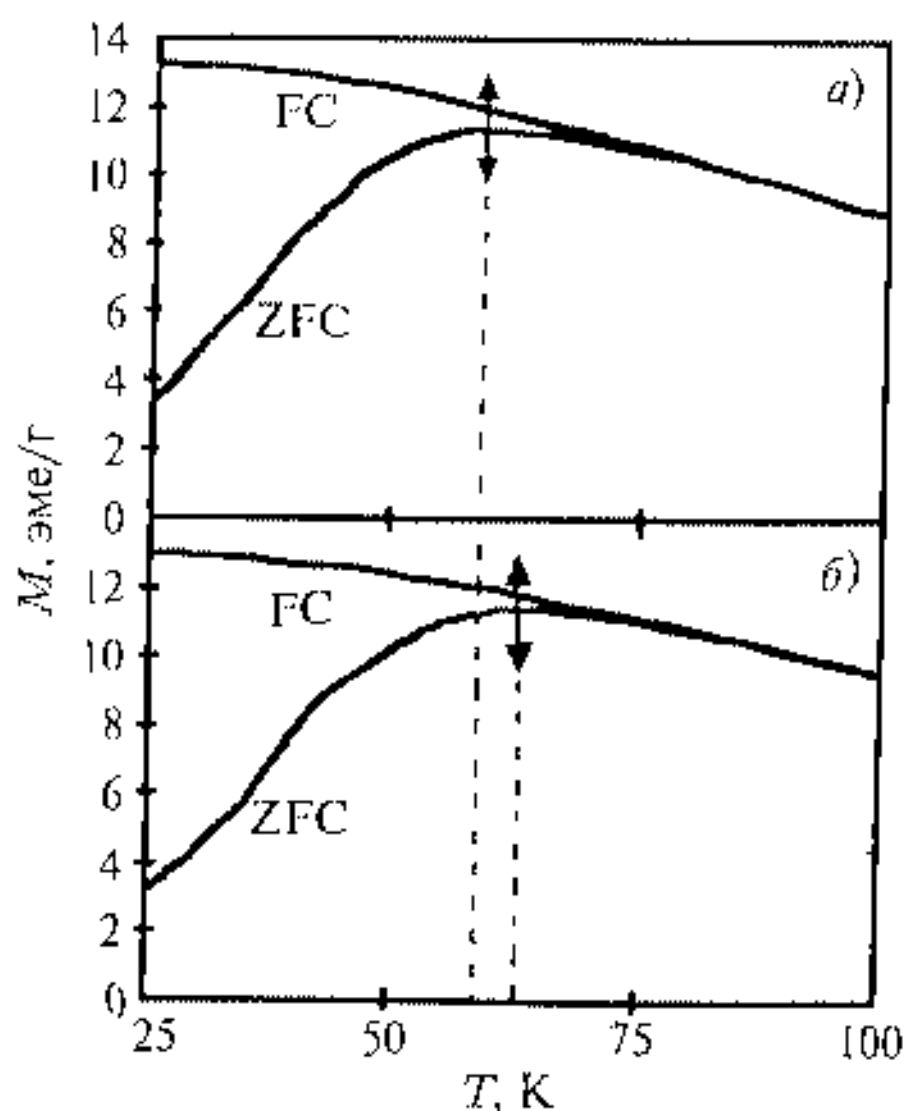


Рис. 16.2. Температурные зависимости намагниченности охлаждаемого суперпарамагнетика — раствора нанокластеров кобальта в пиридине (а) и кластеров кобальта на поверхности графита (б); ZFC — охлаждение в отсутствие магнитного поля, FC — при наложении магнитного поля 0,07 Тл [6]. Пунктиром и стрелками показана температура блокирования кластеров

фита, причем охлаждение осуществляется в отсутствие магнитного поля и при наложении магнитного поля 0,07 Тл [6].

При охлаждении нанокластеров ниже температуры блокирования T_B , показанной стрелками, в нулевом поле наблюдается максимум намагниченности. Ниже этой температуры образуется спиновое стекло с разупорядоченным расположением магнитных моментов кластеров. При охлаждении наносистемы во внешнем магнитном поле сохраняется ферромагнитное упорядочение. Температура блокирования составляет, по данным рис. 16.2 а, величину $T_B = 58$ К, что дает при среднем размере кластера кобальта 6 нм константу анизотропии $K = 2,4$ Дж/м³ и находится в хорошем согласии с данными $K = 2,7$ Дж/м³ для гранцентрированной решетки массивного кобальта. На рис. 16.2 б необходимо отметить

сдвиг T_D в сторону увеличения до $T_D = 63$ К, следовательно, и увеличение энергетического барьера релаксации магнитного момента кластера. Такой результат связан с межкластерным взаимодействием между кластерами кобальта на углеродной поверхности, которые самоорганизуются в двумерную гексагональную структуру. Таким образом, изучение суперпарамагнитной релаксации наноструктуры позволяет исследовать характер и величину межкластерного взаимодействия, если разработать соответствующие модели суперпарамагнитной релаксации, определяемые межкластерными взаимодействиями.

При измерении намагниченности образца время измерения $t_m \sim 1$ с, и следовательно для времен релаксации $\tau < t_m$ и исследования суперпарамагнитной релаксации с меньшими энергиями анизотропии подходят нанокластеры с размерами $10 \div 100$ нм. Для исследования более быстрой суперпарамагнитной релаксации весьма эффективна мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe с характеристическим временем $t_m = 10^{-8}$ с. Это время определяет ее значительные преимущества и ставит в ряд необходимого набора методов для исследования суперпарамагнетизма. Такое характеристическое время позволяет проводить исследования суперпарамагнитной релаксации магнитных нанокластеров в диапазоне размеров от 1 до 10 нм. Нижний предел размеров может и не определяться временем измерения, а носить характер ограничения со стороны природы магнетизма и магнитного упорядочения. Действительно, переход от отдельного парамагнитного атома железа к группе атомов с коллективным эффектом магнитного упорядочения неизбежно требует возникновения критического размера кластера, более которого вещество переходит в магнитоупорядоченное состояние, а менее которого кластер парамагнитен при любых температурах. Этот размер легко оценить для ферромагнитных металлов, в которых магнитное упорядочение характеризуется блуждающим магнетизмом, определяемым электронами проводимости. Если использовать тот же прием с применением соотношения неопределенностей импульса и координаты для электронов проводимости при квантовом ограничении в объеме нанокластеров для ферромагнитных кластеров, как и ранее для кластеров немагнитных полупроводников, то критический размер возникновения ферромагнетизма определяется с применением следующей процедуры:

$$\Delta p \Delta x = \Delta p d_{cr} \approx \hbar,$$

где d_{cr} — критический размер (диаметр) кластера и $\Delta p = \hbar/d_{cr}$.

Тогда неопределенность энергии электрона за счет квантового ограничения будет $\Delta \varepsilon \approx (\Delta p)^2 / (2m) \approx \hbar^2 / (2m d_{cr}^2)$, и если эту энергию приравнять энергии обменного взаимодействия, которая, главным образом, ответственна за возникновение магнитного упорядочения, т. е. $\Delta \varepsilon \approx kT_C$, где T_C — температура Кюри массивного материала $\sim 500 \div 1000$ К, то величина критического размера будет $d_{cr} \approx 1$ нм.

Таким образом, металлические кластеры менее этого размера будут находиться уже в магнитоупорядоченном, например в парамагнитном состоянии, а значит, кластеры такого размера должны скачком переходить

из магнитного в немагнитное состояние без вовлечения суперпарамагнетизма. Подобным магнитным фазовым переходам первого рода, когда система теряет магнитное упорядочение скачком либо за счет увеличения температуры, либо за счет уменьшения размера менее критического, будет посвящен специальный пункт этой главы. Здесь же следует отметить, что наблюдения подобных скачкообразных магнитных переходов в малых металлических кластерах должны проходить на фоне суперпарамагнетизма и потому их выделение не простая задача. Надо отметить также, что спектроскопические методы, например мессбауэровская спектроскопия, должны иметь преимущества по сравнению с усредненными методами определения намагниченности, поскольку спектры, отвечающие магнитоупорядоченным нанокластерам, будут отличаться от спектров, соответствующих немагнитным веществам.

Суперпарамагнитная релаксация наблюдается в мессбауэровских спектрах при повышении температуры или уменьшении размера кластера в уширении линий магнитной сверхтонкой структуры — СТС, уменьшении магнитного поля на ядре, что характеризуется смещением линий СТС к центру спектра, и появлении в центре спектра немагнитной компоненты. На рис. 16.3 приведены расчетные мессбауэровские спектры для суперпарамагнитного кластера при разной частоте релаксации и разной симметрии кристаллической решетки — одноосной (число возможных положений магнитного момента $N = 2$) и кубической ($N = 6$).

Расчеты сделаны в приближении стохастической модели. Из рис. 16.3 следует, что суперпарамагнетизм проявляется в мессбауэровских спектрах

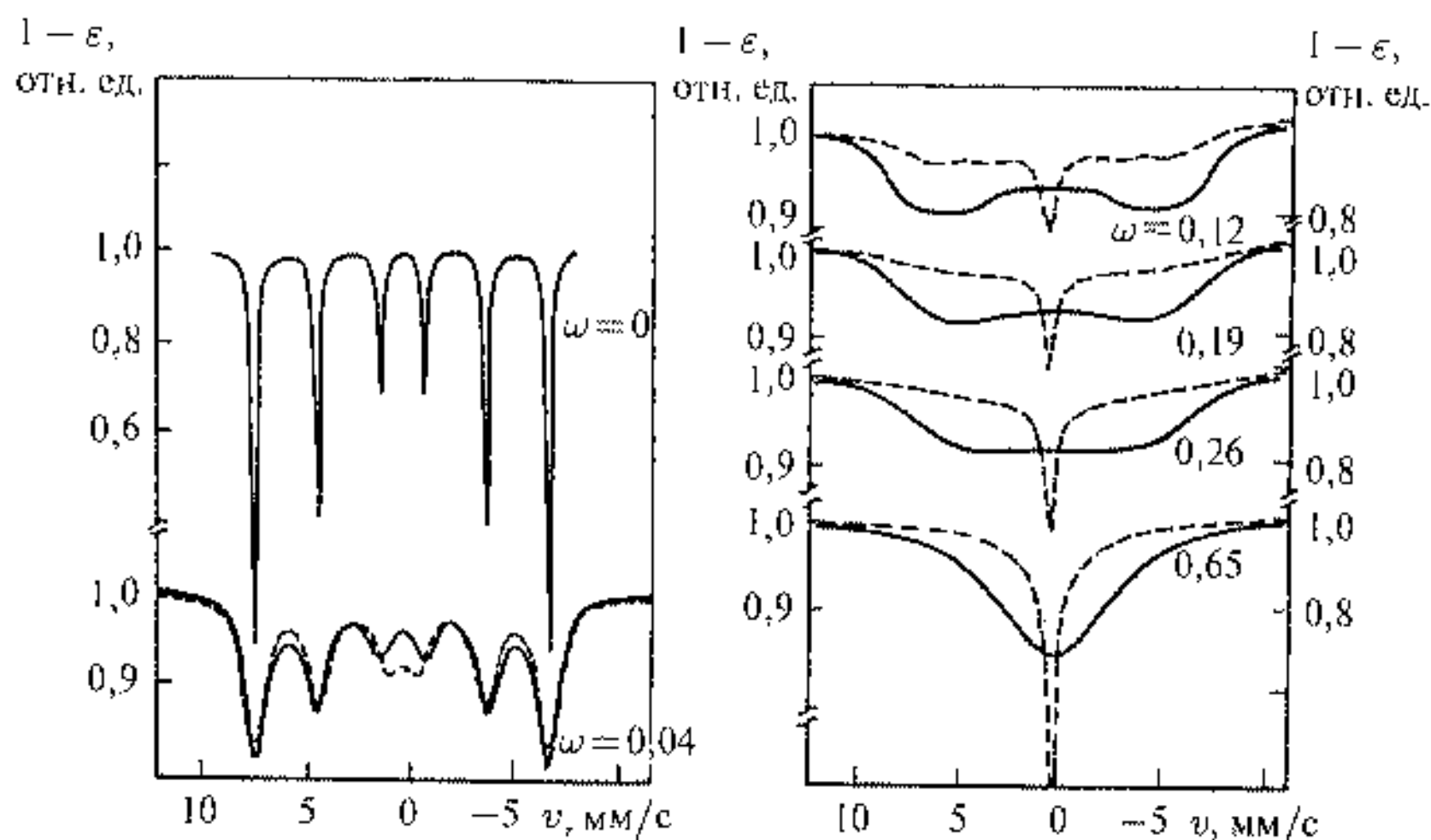


Рис. 16.3. Расчетные мессбауэровские спектры суперпарамагнетика для одноосной ($N = 2$, пунктирная линия) и кубической ($N = 6$, сплошная линия) симметрии (N — число осей наилегчайшего намагничивания); ω — частота релаксации в единицах 10^9 с^{-1} [7]

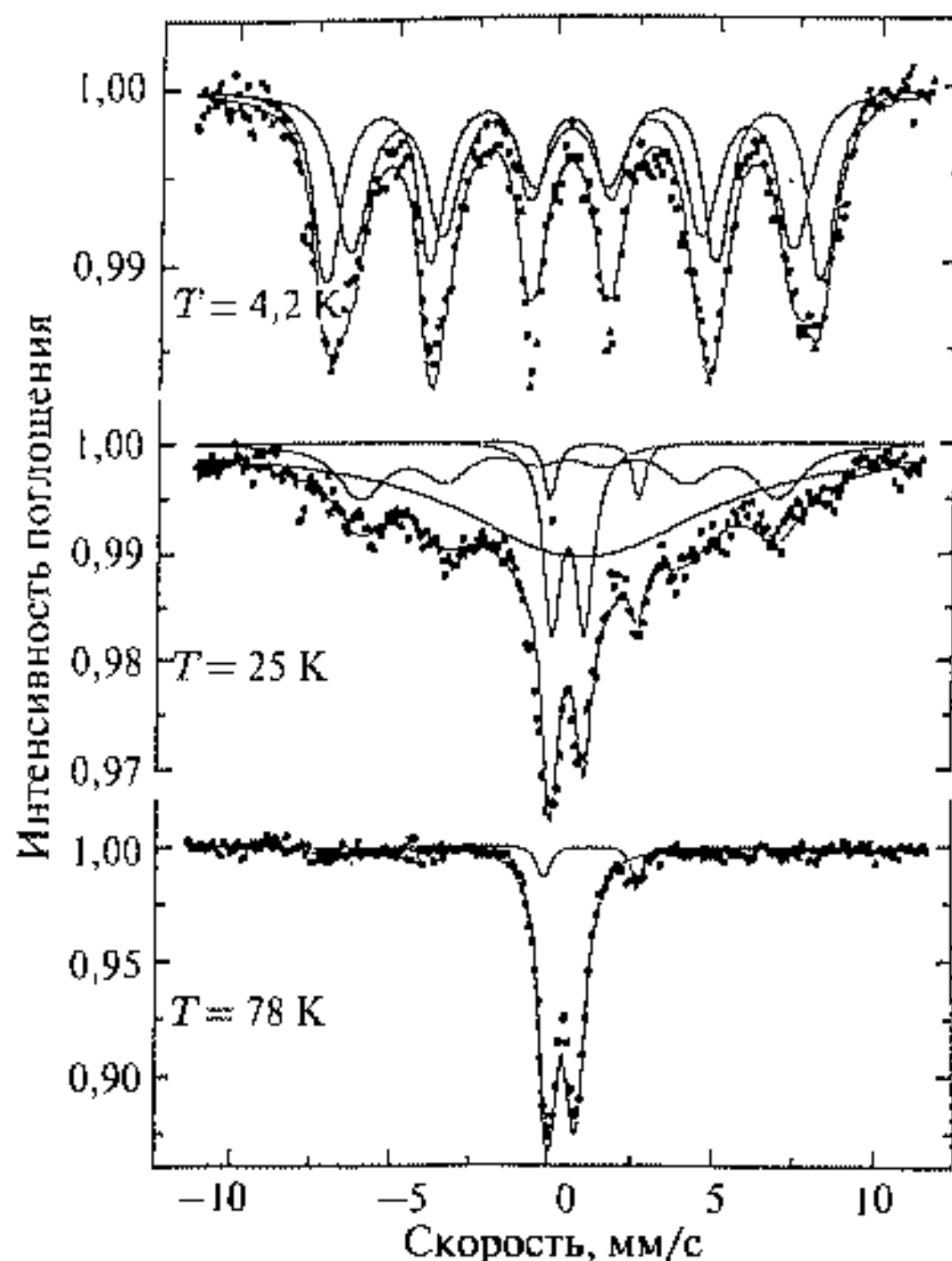


Рис. 16.4. Мессбауэровские спектры нанокластеров Fe_2O_3 при разных температурах измерения [8]

в размытии линий СТС, с последующим схлопыванием в одну линию, при этом спектры суперпарамагнетиков с одноосной и кубической симметрией различаются наиболее сильно в области промежуточных частот релаксации. В случае одноосной симметрии с увеличением частоты релаксации растет центральная парамагнитная компонента спектра, при кубической симметрии вначале возникает некое подобие широкого квадрупольного спектра, который затем сужается в одну компоненту.

Таким образом, мессбауэровские спектры позволяют определить размеры нанокластеров в области $1 \div 10$ нм при известной константе анизотропии вещества или определить данные магнитной анизотропии, которая может характеризовать также и межкластерное взаимодействие, если из данных микроскопических измерений известно распределение кластеров по размерам. В качестве примера приведем суперпарамагнитные мессбауэровские спектры нанокластеров оксида железа при различных температурах измерения (рис. 16.4). Нанокластеры были получены путем твердотельной химической реакции разложения оксалата железа [8] при температуре разложения $T_D = 215^\circ \text{C}$.

Спектры при $T = 4,2$ К в отсутствие суперпарамагнитной релаксации были рассчитаны в приближении двух позиций атомов железа — на поверхности кластера (СТС с меньшим магнитным полем на ядре) и во внутреннем ядре кластера (СТС с большим магнитным полем). Увеличение температуры до $T = 25$ К приводит к проявлению суперпарамагнитной релаксации, к трансформации спектра и уширению линий. Применение расчета спектра по модели релаксации [9], а также константы анизотропии $K = 1 \div 2 \cdot 10^5$ Дж/м³ для нанокластера оксида железа, подобно массивному оксиду $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, позволяет вычислить размер кластера около 1,5 нм.

Как уже отмечалось, в формулы, характеризующие суперпарамагнитную релаксацию, входит кроме объема кластеров их магнитная анизотропия. Эта характеристика связана с магнитной структурой кластера и его формой. Кроме того, она характеризует состояние поверхности, плотности дефектов и межкластерное взаимодействие. Полная магнитная энергия одного кластера складывается из основных трех членов:

$$E_M = E_{\text{Обм}} + E_{\text{Дип}} + E_{\text{Ан}}, \quad (16.9)$$

где $E_{\text{Обм}}$ — обменная энергия, $E_{\text{Дип}}$ — энергия магнитного дипольного взаимодействия, $E_{\text{Ан}}$ — энергия анизотропии. Обменное взаимодействие выстраивает спины атомов параллельно друг другу. Однако с увеличением размера кластера возрастает потеря энергии за счет магнитного дипольного

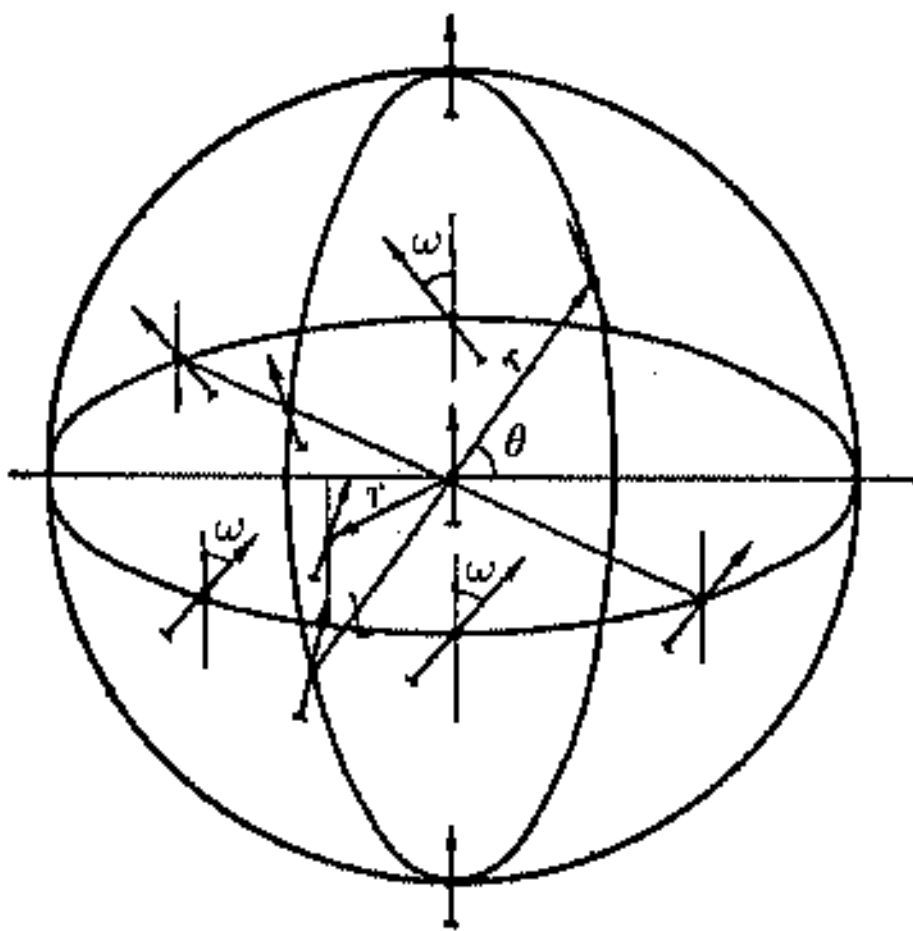


Рис. 16.5. Распределение магнитного момента в кластере сферической формы радиуса r : θ — полярный угол, ω — азимутальный угол

взаимодействия, энергия размагничивания кластера при этом — $E_{\text{Дип}} \sim \frac{1}{8\pi} \int H^2 dV$ — пропорциональна объему кластера. Энергетически выгодным становится такое распределение спинов, которое обеспечивает минимум магнитной энергии. Это приводит для массивного вещества к разбиению на домены с противоположно направленными суммарными магнитными моментами. Для кластера с размерами менее некоторого критического радиуса $R_{\text{кр}}$ характерно состояние с однородным намагничиванием и магнитный момент $M(r, \theta, \omega) = M_0$ постоянен по всему объему кластера. При $R > R_{\text{кр}}$ состояние однородного намагничивания

уже не является энергетически выгодным из-за наличия энергии $E_{\text{Дип}}$, что вызывает перестройку направления $M(r, \theta, \omega)$ по всему объему кластера начиная с поверхности (рис. 16.5) [10].

Можно использовать следующее распределение M по объему кластера. Нарушение однородности по объему кластера происходит при непрерывном изменении направления магнитного момента на угол ω с первоначально выбранной осью по кругу. Угол наклона является функцией r и θ , а от переменной ω не зависит. При этом значение R_{cr} было найдено в виде

$$R_{cr} = \frac{2,085\sqrt{3I}}{4\pi}, \quad (16.10)$$

где I — обменный интеграл. Величина потенциального барьера $U = KV$ определяется из мессбауэровских спектров и имеет вид по этой модели для кубической симметрии

$$U = \frac{K}{2} \int \left(\cos^4 \omega - 3 \cos^2 \omega \sin^2 \omega + \frac{3}{8} \sin^4 \omega \right) d\omega. \quad (16.11)$$

Для $\omega \ll 1$

$$U = \frac{K}{2} \int (1 - 5\omega^2) d\omega. \quad (16.12)$$

Если сравнить это выражение с формулой для полного момента кластера

$$M = M_0 \int \cos \omega dV \approx M_0 \int \left(1 - \frac{\omega^2}{2} \right) dV, \quad (16.13)$$

то получается, что небольшое отклонение M от M_0 на $\omega^2/2$ дает значительное (на порядок величины большее) изменение энергии анизотропии и потенциального барьера. Для размеров кластеров $d \leq 2d_{кр}$ значения U представлены на рис. 16.6.

Для кубической симметрии (кривая 1) барьер анизотропии меняется очень резко и даже проходит через минимум. Этот результат позволяет

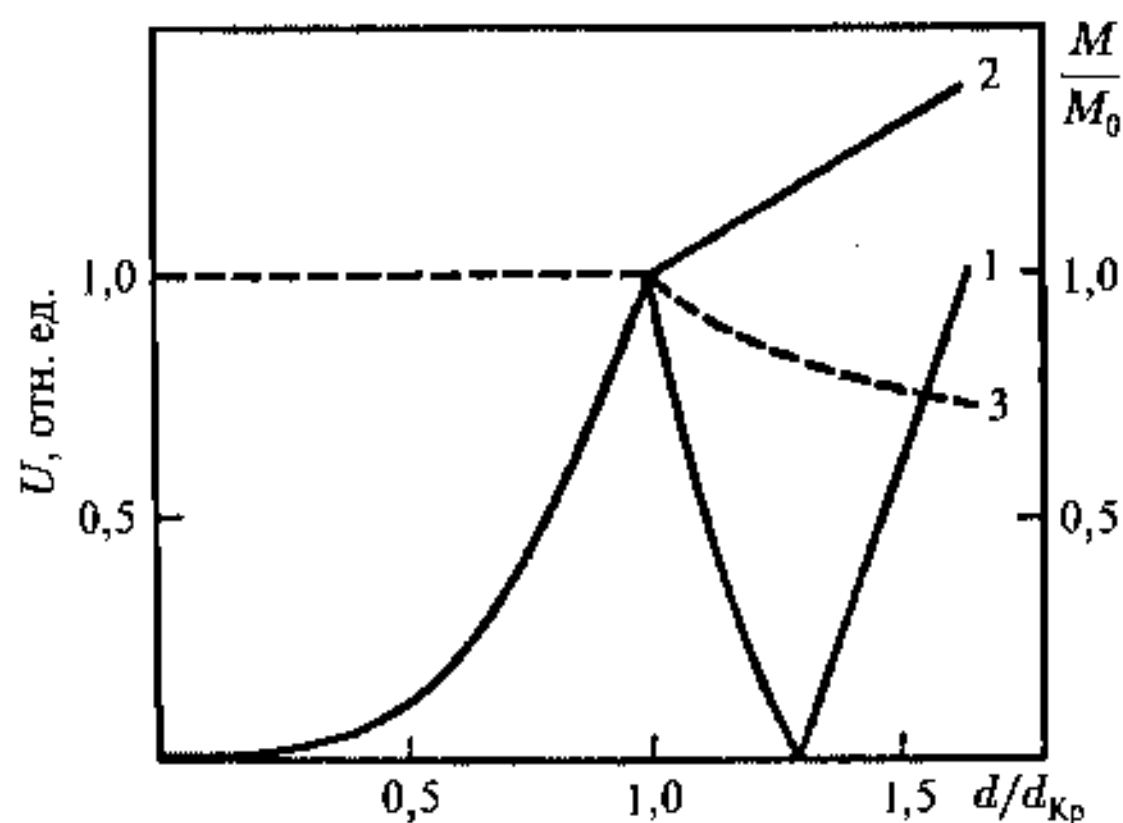


Рис. 16.6. Расчетные значения энергии анизотропии U в зависимости от размера кластера для случаев кубической (1) и одноосной симметрии (2), а также изменения магнитного момента (M/M_0) (3) [10]

ожидать резкого уменьшения времени суперпарамагнитной релаксации в этой области и изменения характера магнитной СТС в мессбауэровских спектрах в случае сферических кластеров с кубической симметрией кристаллической решетки.

Необходимо отметить, что резкое изменение U вблизи $d_{кр}$ не является общей закономерностью. Так, для одноосных кристаллов с направлением намагничивания вдоль легкой оси барьер анизотропии не обладает такой выраженной аномалией в области $d \sim d_{кр}$. При этом эффективная энергия анизотропии

$$U = \frac{K}{2} \int \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \omega \right] dV. \quad (16.14)$$

В проведенном анализе предполагалось, что кластеры имеют сферическую форму. Отклонение от нее приводит к изменению потенциального барьера U , в который дает вклад магнитная дипольная энергия

$$\Delta U \sim \left(\frac{\Delta d}{d} \right) M^2. \quad (16.15)$$

Уменьшение относительного магнитного момента M/M_0 при $d > d_{кр}$ вычисляется как

$$\frac{M}{M_0} = \int \cos \omega d\omega. \quad (16.16)$$

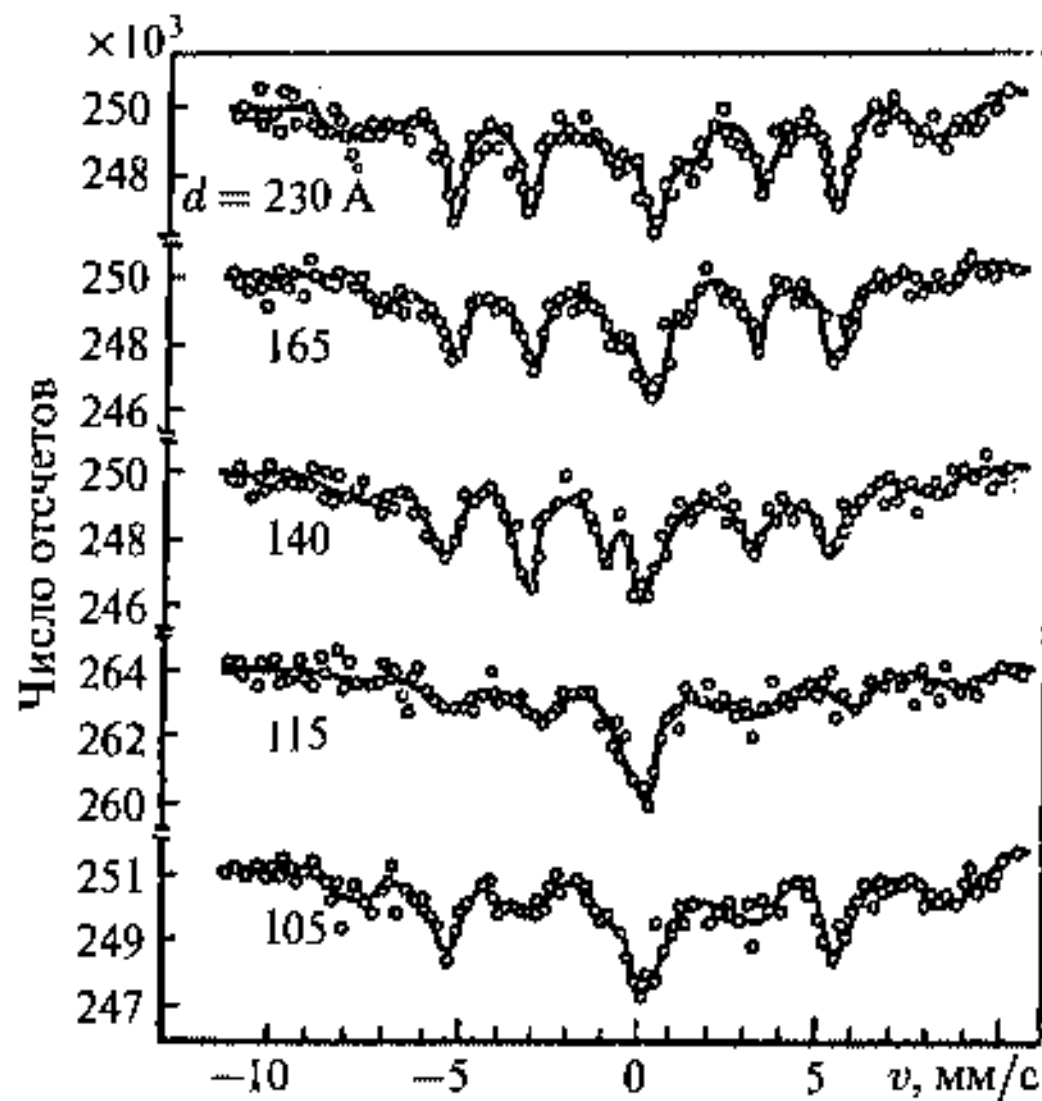


Рис. 16.7. Мессбауэровские спектры при $T = 300$ К для кластеров железа с различными размерами

Это наглядно демонстрирует значительно более резкое изменение эффективной энергии анизотропии для кластеров с кубической симметрией по сравнению с изменением магнитного момента.

Экспериментально эти выводы были проверены с помощью исследования нанокластеров железа и сплава $\text{Fe}(37\%)\text{Ni}$, полученных с помощью испарения массивных заготовок в гелиевую атмосферу [10, 11].

На рис. 16.7 приведены мессбауэровские спектры кластеров железа с размерами 10,5; 11,5; 14 и 16,5 нм. Исследовалась наносистема, состоящая из полимера и 10% кластеров железа.

Результаты свидетельствуют об уширении линий СТС с уменьшением размера кластера и возрастании скорости суперпарамагнитной релаксации. Исключение составляют кластеры с размером 10,5 нм, спектры которых подобны спектрам кластеров с размерами 14 нм. Понижение температуры и наложение внешнего магнитного поля 0,3 Тл приводит к сужению

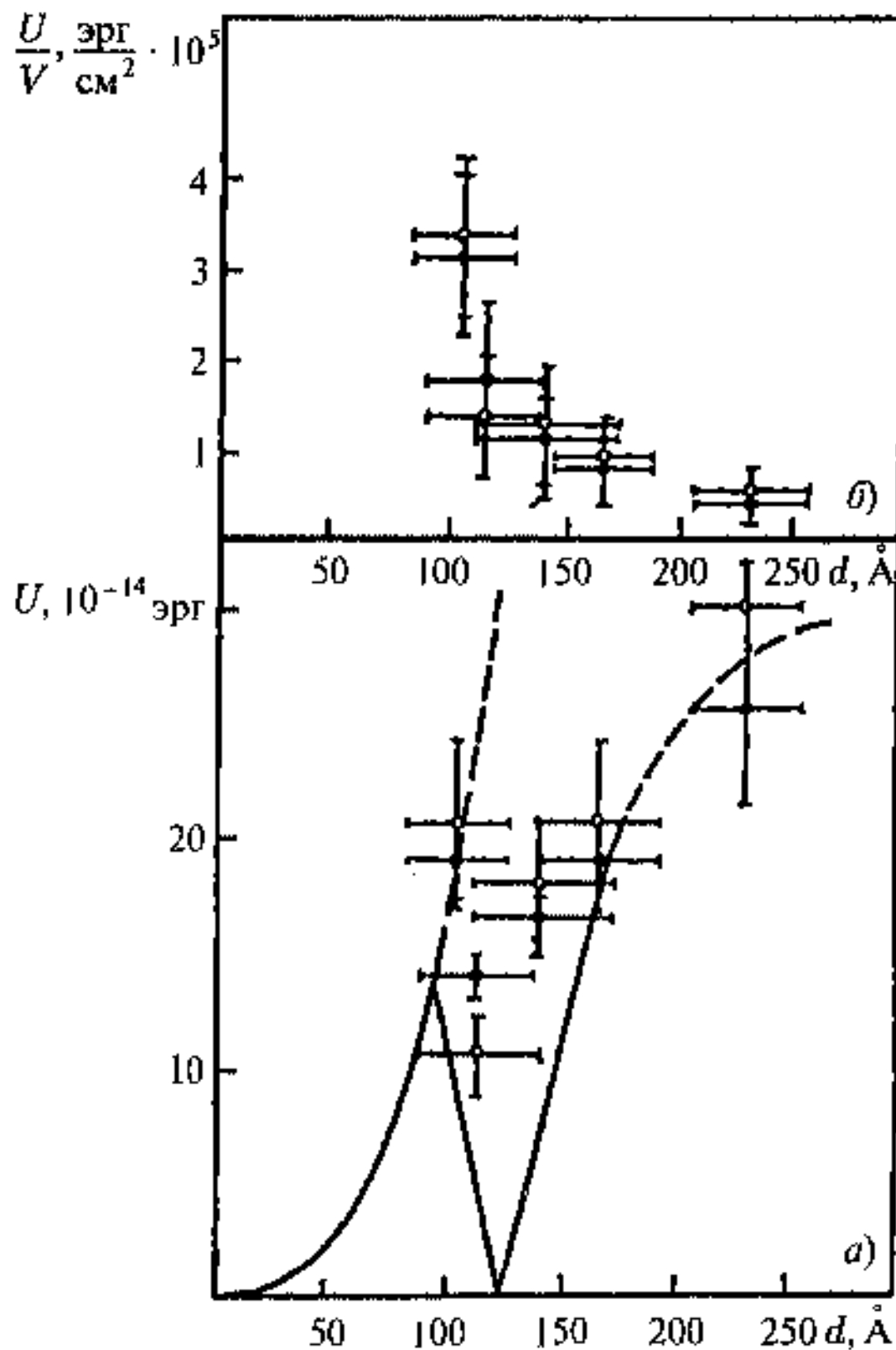


Рис. 16.8. Экспериментальные и расчетные данные энергии анизотропии U для кластеров железа (а) и экспериментальные значения $K/2 = U/V$ (б): • — измерения при комнатной температуре; ○ — измерения при $T = 78$ К.

спектральных линий. Аномалия с точки зрения непрерывного изменения времени релаксации наблюдается для кластеров 10,5 нм, для которых происходит резкое замедление релаксации по сравнению с кластерами 11,5 нм.

Для такой разбааленной системы магнитным дипольным взаимодействием между кластерами пренебрегалось ($M^2/d^3 \sim 0$). Время релаксации определялось по формуле $\tau = \hbar/\Delta\Gamma$ при $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ с, где $\Delta\Gamma$ — уширение линии магнитной СТС, после этого вычислялась константа анизотропии. Данные по сравнению расчетов с экспериментом приведены на рис. 16.8.

Сравнение результатов опыта с расчетом показывает, что с увеличением диаметра однородно намагниченного кластера величина U быстро растет ($K = 6 \cdot 10^5$ Дж/м³).

Однако, начиная с некоторого размера $d_{кр}$, возникает аномалия поведения U . Энергия анизотропии U уменьшается, меняя знак, что приводит к V-образной зависимости U от размера кластера. Этот эффект характеризуется отклонением от однородной намагниченности для однодоменного кластера за счет поворота магнитных моментов отдельных атомов при начале доменообразования. На рис. 16.8 приведены также экспериментальные данные $K/2 = U/V$. Значение E уменьшается с увеличением размера кластера и отклонения состояния кластера от состояния однородной намагниченности. Для неразбааленной системы с нанокластерами железа подобная аномалия в значениях энергии анизотропии и времени суперпарамагнитной релаксации наблюдается при более высокой температуре.

16.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование

Характеристики намагниченности наноматериалов при наложении магнитного поля представляют собой важнейшие наряду с температурными характеристиками — точками Кюри или Нееля, при которых исчезает спонтанная намагниченность, — параметры магнитных материалов. Процесс намагничивания характеризуется обычно двумя главными величинами — коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью. Коэрцитивная сила представляет собой величину внешнего магнитного поля, необходимого для изменения направления намагниченности образца на противоположное, остаточная намагниченность соответствует намагниченности образца при нулевом внешнем магнитном поле. Таким образом, разделяются магнитомягкие и магнито жесткие материалы, обладающие малой или нулевой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью и большой коэрцитивной силой и намагниченностью, соответственно. Магнитомягкие материалы находят применение во всех быстрых процессах перемагничивания, например в считывающих и запоминающих устройствах для хранения информации; магнито жесткие материалы позволяют создавать постоянные магниты, необходимые для работы многих электрических

и магнитных устройств. С уменьшением магнитных кластеров до размеров, соответствующих квантовому ограничению носителей, возникают новые эффекты намагничивания, обусловленные не только суперпарамагнетизмом, но и возможностями квантового туннелирования. Эти эффекты приводят уже к качественно иным кривым намагничивания по сравнению наноматериалами, состоящими из кластеров большого размера.

16.2.1. Намагниченность нанокластеров и наноструктур

Основные характеристики намагниченности наноструктур должны отражаться в двух типах зависимостей намагниченности: зависимости намагниченности от температуры и зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля.

Зависимость намагниченности материала, состоящего из суперпарамагнитных кластеров, при условии $KV \ll kT$ можно описать аналогично парамагнетизму формулой Ланжевена [4]

$$M_S = nM \left[\operatorname{cth} \left(\frac{MH}{kT} \right) - \frac{kT}{MH} \right], \quad (16.17)$$

где n — число суперпарамагнитных кластеров в единице объема. Уравнение (16.17) позволяет вычислить две приближенные формулы: для слабых магнитных полей $MH \ll kT$

$$M_S \approx \frac{nM^2H}{3kT}; \quad (16.18)$$

для сильных магнитных полей $MH \gg kT$

$$M_S \approx nM \left(1 - \frac{kT}{MH} \right). \quad (16.19)$$

Из-за больших значений M в суперпарамагнетике весь ход функции (16.17) можно найти в небольших магнитных полях до 0,1 Тл и при не очень низких температурах (50 ÷ 200 К). Измерение начального наклона кривой (16.17) равного $M/(3kT)$ дает возможность определить величину M , а следовательно, и размер кластера.

Для рассмотрения намагничивания нанокластеров с формой, отличной от сферической, и с учетом энергии анизотропии рассмотрим модель [11], которая применяется также для описания свойств наноматериала, составленного из кластеров.

Эта модель предполагает, что $E_{\text{ан}}(KV) \gg kT$.

На рис. 16.9 а изображена схема нанокластера с направлениями вектора намагниченности m , вектора магнитного поля $\mathbf{H}(a)$.

Суммарная энергия записывается в виде

$$E = -HMM_S \cos \phi - KV \cos^2 \psi. \quad (16.20)$$

На рис. 16.9 б приведена серия кривых зависимости суммарной энергии от направления вектора намагниченности для различных значений

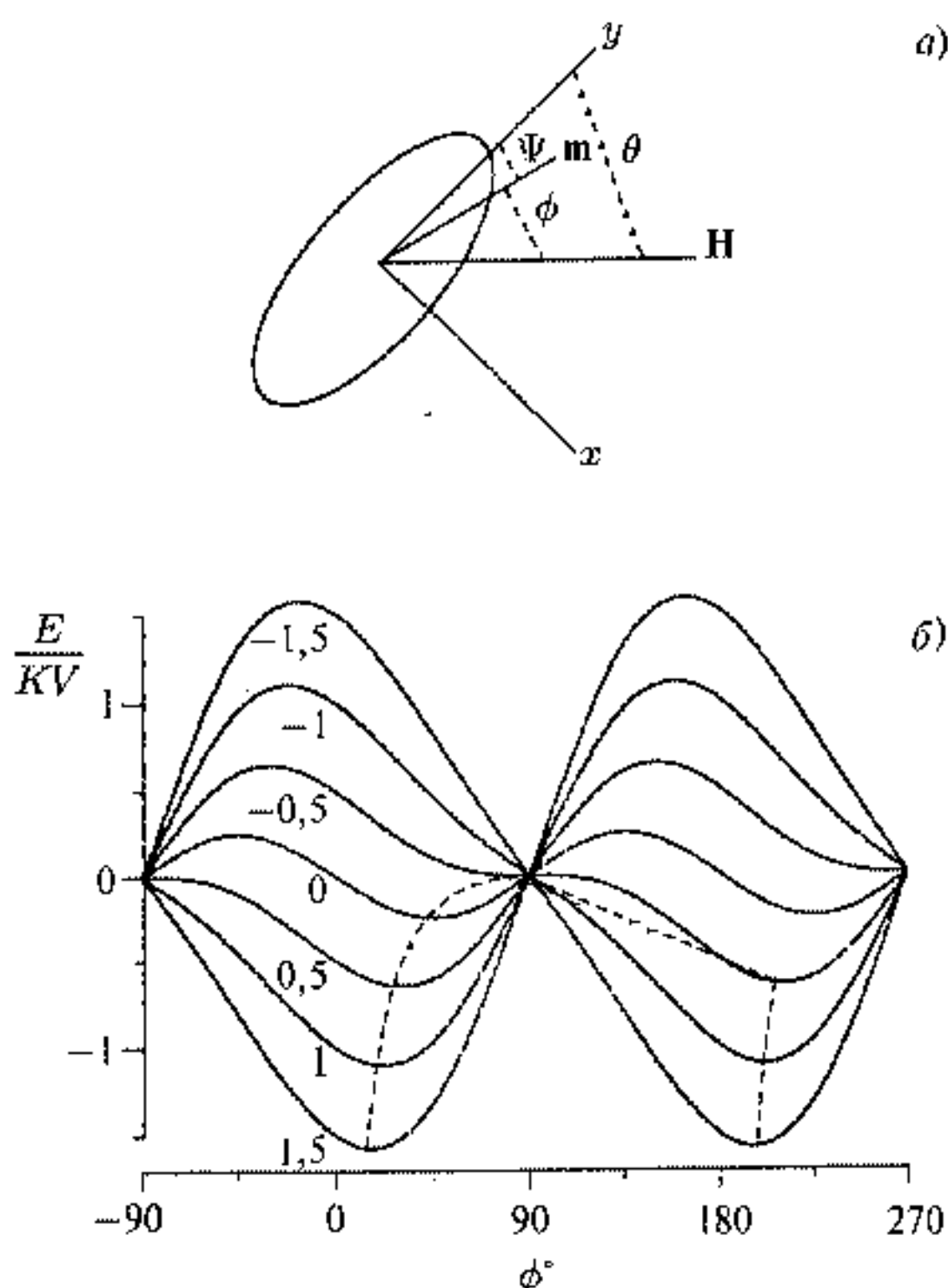


Рис. 16.9. Схема нанокластера с направлениями вектора намагниченности \mathbf{m} , вектора магнитного поля \mathbf{H} (а) и зависимость нормированной энергии $E/(KV)$ кластера при $\theta = 45^\circ$ от угла ϕ при различных значениях нормированного внешнего поля $h = HM_0/(2K) = -1,5; -1; -0,5; 0; 0,5; 1; 1,5$ (б). Пунктирной линией показано изменение угла ϕ с изменением h

напряженности внешнего магнитного поля

$$h = \frac{HM}{2K}, \quad (16.21)$$

нормированной на величину энергии анизотропии.

Как это следует из рис. 16.9 б, при наложении магнитного поля минимумы по углу ϕ смещаются, т. е. магнитный момент отклоняется от оси легчайшего намагничивания (рис. 16.9 а). При этом для слабых магнитных полей на кривой сохраняются два минимума энергии разной глубины, разделенных максимумом. Если внешнее поле превышает некоторое критическое поле h_c , зависящее от ориентации кластера, один из минимумов исчезает и остаются кривые с одним минимумом. Изменение направления магнитного момента при изменении h показано на рис. 16.9 б пунктирной линией. На рис. 16.10 приведена зависимость критического поля от ориентации кластера.

Как это следует из рисунка, величина h_c минимальна для угла $\theta = 45^\circ$ и максимальна для углов $\theta = 0^\circ$ и 90° .

Важным следствием этой модели является то, что даже система невзаимодействующих кластеров обладает выраженными нелинейными магнитными свойствами: наличием петель гистерезиса, остаточной намагниченностью, критическим полем, коэрцитивной силой и т. д.

Наложение периодического внешнего магнитного поля $H(t) = \sin \omega t$ приводит к возникновению практически любой формы кривых намагниченности в зависимости от угла θ и амплитуды магнитного поля.

На рис. 16.11 представлены расчетные кривые проекции магнитного момента на направление магнитного поля для наносистемы, включающей нанокластеры с разной ориентацией осей налегчайшего намагничивания, а также суммарная кривая намагниченности для кластеров, ориентированных хаотически для различных амплитуд внешнего магнитного поля, нормированных на величину константы магнитной анизотропии (16.21).

Кривые намагниченности для ансамбля магнитных нанокластеров в рамках модели [12] представляют собой результат усреднения как по кластерам с различной ориентацией, так и по различным траекториям в пределах кластера или группы одинаково ориентированных кластеров, когда для этой группы амплитуда внешнего магнитного поля не превосходит критической величины. Как следует из рис. 16.11, при амплитудах внешнего поля, больших h_c , кривая намагниченности выходит на насыщение независимо от начального положения магнитного кластера при $H = 0$. В слабых магнитных полях память о начальном состоянии сохраняется и для каждого кластера имеется две кривые намагничивания, соответствующие разным начальным состояниям, отличающимся противоположным направлением магнитного момента. Так как критическое поле h_c зависит от ориентации оси легчайшего намагничивания кластера относительно направления магнитного поля, то при определенных амплитудах внешнего поля в диапазоне $0,5 < h_c < 1$ (рис. 16.10) часть кластеров будет перемагничиваться в режиме сильного поля, а другая часть в режиме слабого поля.

Итак кривые намагничивания наноструктур служат чувствительным инструментом исследования намагниченности насыщения, магнитных моментов кластеров, эффективной энергии анизотропии и факторов, их определяющих, например состояния поверхности, межкластерной среды и межкластерных взаимодействий. В качестве примера приведем результаты исследования намагничивания двумерной наноструктуры из кластеров кобальта, образующих гексагональную кристаллическую решетку [6].

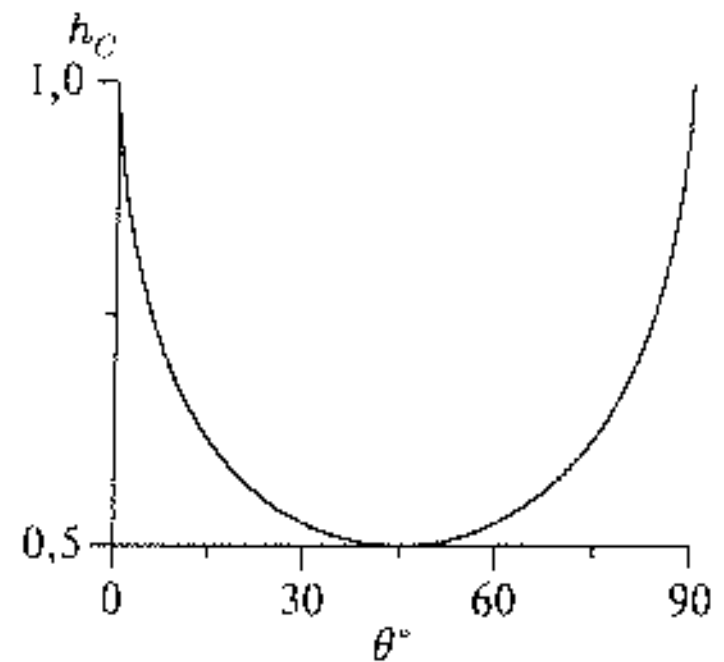


Рис. 16.10. Зависимость критического поля h_c кластера от угла θ между направлением внешнего магнитного поля и осью легкого намагничивания в модели [12]

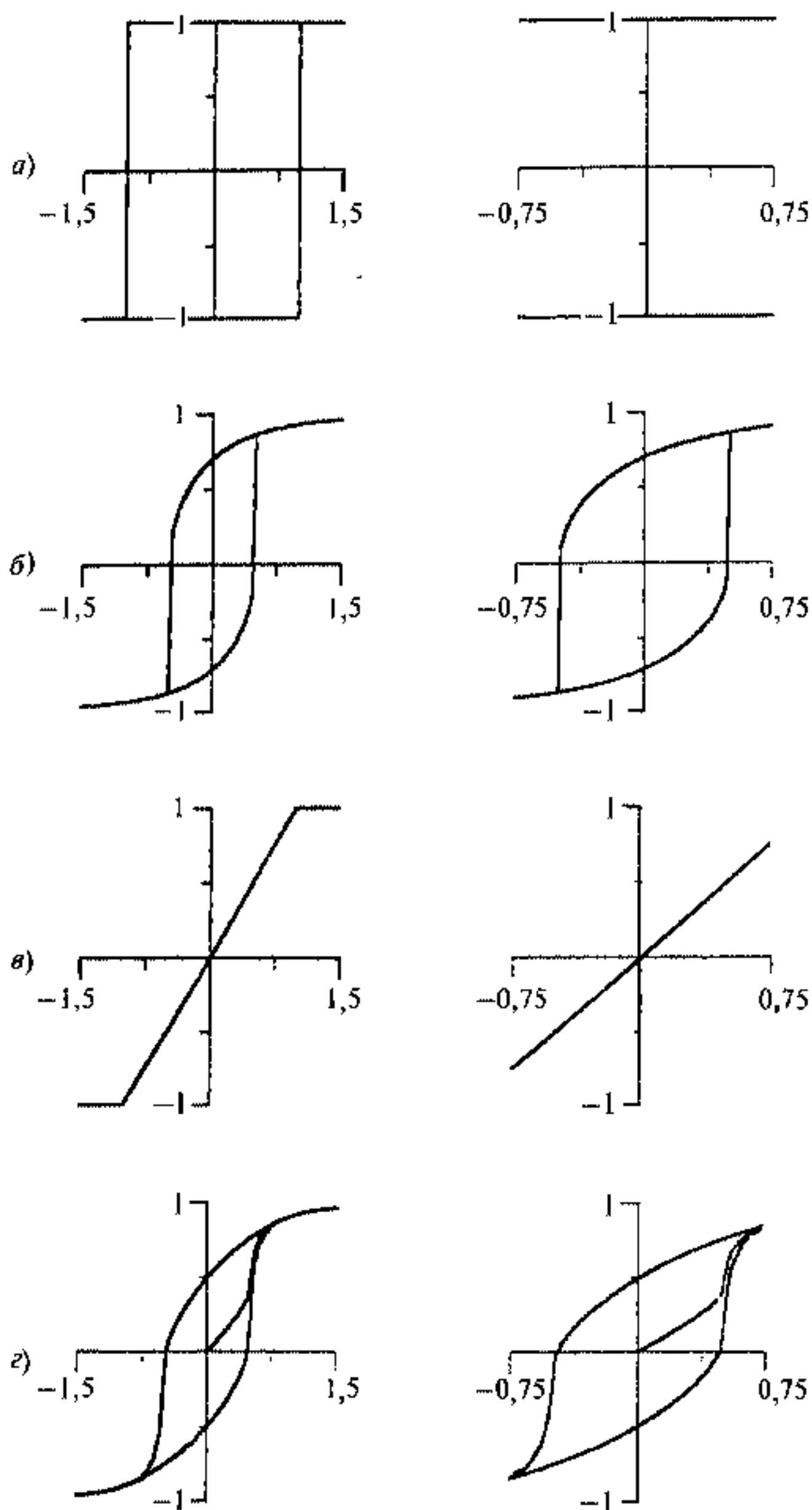


Рис. 16.11. Кривые намагниченности $M/M_S(h)$ для нанокластеров с углами $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ (а–в) и ансамбля хаотически ориентированных нанокластеров (г) в радиочастотных полях с амплитудами $h = 1,5$ и $0,75$ (слева направо)

Наноструктуры были получены из коллоидных кластеров кобальта с размерами 5,8 нм, синтезированных с помощью метода обратных мицелл. Двумерная гексагональная структура была получена на графитовой подложке. Ранее уже был отмечен сдвиг суперпарамагнитной температуры блокирования ($T_B = 63$ К) гексагональной структуры по сравнению с коллоидным раствором ($T_B = 85$ К). Увеличение температуры блокирования для коллоидной структуры связано с увеличением энергетического барьера KV за счет межкластерного взаимодействия в нанокристаллах. Измерение намагниченности насыщения у нанокристаллической системы показало уменьшение величины $M_S = 80$ эме/г, что значительно меньше намагниченности массивных образцов Co, составляющей $M_S = 162$ эме/г. Уменьшение M_S связывается с действием стабилизирующей коллоидные кластеры лигандной оболочки, включающей такие электронные доноры, как пиридин. Такие лиганды фактически «убивают» вклад в магнитный момент от атомов металла на поверхности кластера и чем меньше кластер, тем больше вклад химически связанных атомов металла, которые не дают магнитного отклика на приложенное внешнее магнитное поле. Таким образом, уменьшение размера кластера, как отмечалось ранее в пунктах о безлигандных газовых кластерах, приводит к возрастанию магнитного момента на атом и, следовательно, к возрастанию намагниченности насыщения, в то время как для молекулярных или коллоидных кластеров, стабилизированных лигандами, эта зависимость будет обратной. На рис. 16.12 представлены кривые намагниченности для коллоидной наноструктуры и коллоидного раствора кобальта.

Низкие температуры обеспечивают отсутствие суперпарамагнитной релаксации для кластеров кобальта такого размера и соответствуют применению модели [12].

Для коллоидного раствора (рис. 16.12 а) насыщение намагниченности не наблюдается даже в магнитном поле 2 Тл. Величина насыщения $M_S = 80$ эме/г может быть оценена только экстраполяцией в единицах $1/H$. Кривая намагниченности организованной наноструктуры (рис. 16.12 б) значительно отличается от коллоидного раствора. Форма кривой намагничивания также другая, своего насыщения намагниченность достигает уже при 1,5 Тл, в то время как остаточная намагниченность увеличивается от 20 эме/г для коллоида, до 35 эме/г для наноструктуры, что составляет изменение соотношения M_R/M_S от 0,2 до 0,45 по сравнению с изолированным коллоидным кластером соответственно. Данные по намагниченности для двумерной наноструктуры свидетельствуют о влиянии межкластерных взаимодействий и появлении коллективных эффектов, связанных с поворотом магнитных моментов кластеров при их перемагничивании.

Следует упомянуть также еще об одной наносистеме с применением коллоидных кластеров, это магнитные жидкости. Магнитная жидкость включает магнитные кластеры, например магнетита, с размерами менее 10 нм, стабилизированные ПАВ. Нанокластеры представляют собой независимые произвольно ориентированные постоянные магнетики, что

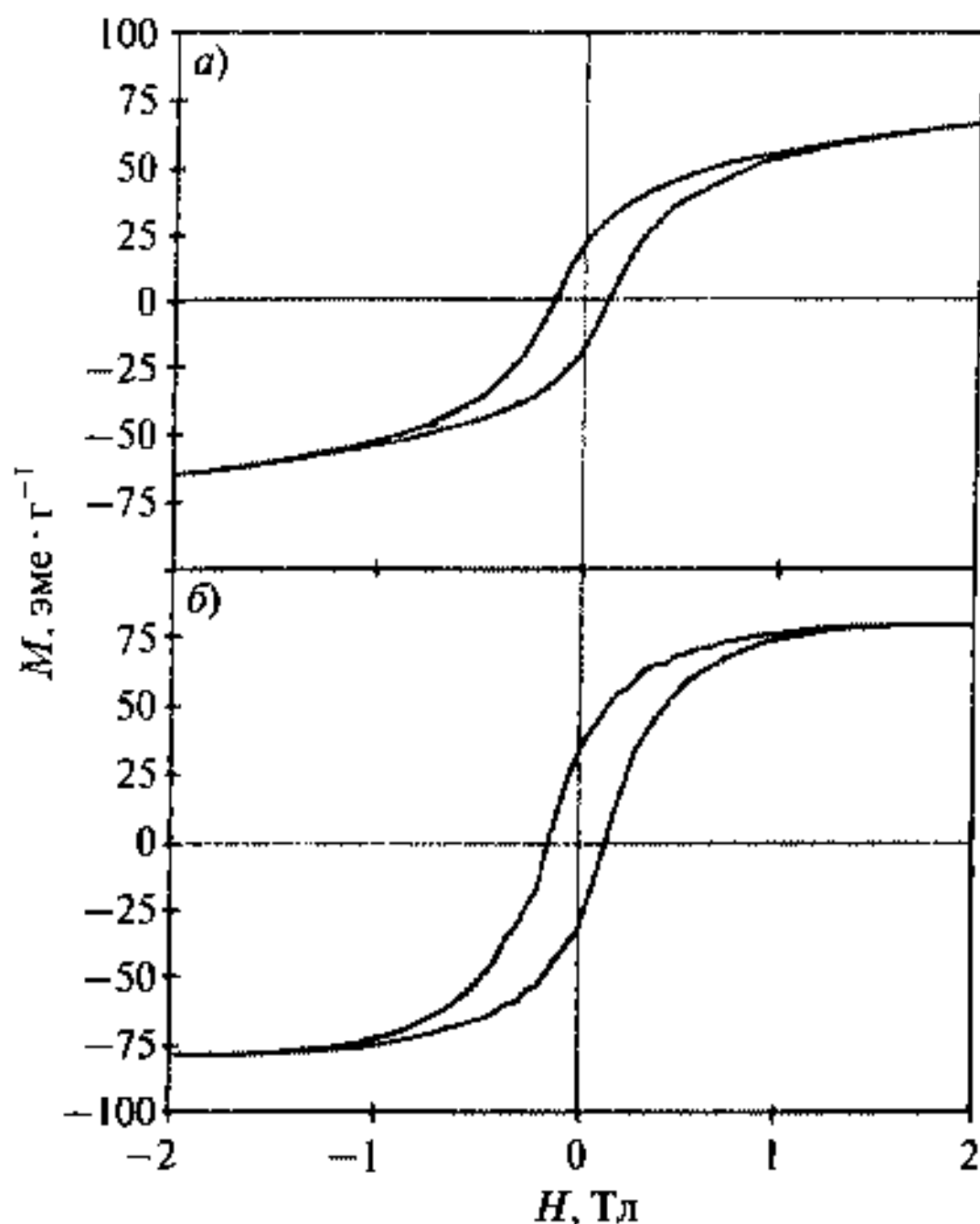


Рис. 16.12. Кривые гистерезиса, полученные при $T = 3$ К: а) коллоидный раствор кластеров Со в пиридине; б) кластеры кобальта, образующие двумерную наноструктуру на поверхности графита [6]

в отсутствие внешнего магнитного поля дает нулевую намагниченность. Поведение коллоидных кластеров в магнитном поле определяется характером поля. Так, во вращающемся магнитном поле кластеры начинают вращаться, вовлекая за собой жидкость — носитель магнитных кластеров.

Таким образом, в отличие от обычных жидкостей, внутри магнитных жидкостей при наложении внешнего поля возникают объемные, поверхностные силы и крутящие моменты, которые можно моделировать и создавать управляемые гидромеханические движения. В качестве примеров применений можно привести различного рода герметики, вакуумные уплотнители, вязкостные глушители колебаний, охладители силовых трансформаторов и силового оборудования, магнитное обогащение руды и сортировка металлолома. В частности, для космических применений проводятся исследования магнитных жидкостей в условиях полного отсутствия гравитации и поддержания конвекции среды не с помощью силы тяжести, а с помощью магнитной силы. Магнитное манипулирование нанокластерами в магнитной жидкости создает уникальную возможность дистанционного регулирования их параметров (давления, вязкости, электропроводности, теплопроводности и оптической проницаемости) [1].

Способы варьирования коэрцитивной силы и остаточного намагничивания твердых наноматериалов заключаются, в основном, в компактировании нанокластеров с известными размерами, наноструктурировании массивных материалов за счет воздействия высоких давлений со сдвигом, нанокристаллизации аморфных магнитных материалов и варьировании режимов отжига наноструктурированных материалов. Общая закономерность при этом связана с возрастанием коэрцитивной силы при уменьшении размера нанокластера. Кроме того, коэрцитивная сила должна определяться наличием дефектов, напряжений и их отжигом. Низкотемпературный отжиг приводит к уменьшению H_C при неизменном размере кластера за счет отжига дефектов и изменения состояния поверхности. Высокотемпературный отжиг ведет к уменьшению H_C за счет укрупнения кластеров. Таким образом, H_C меняется за счет изменения состояния поверхности кластера, межкластерных взаимодействий и размера кластера, например $H_C \sim d^2$.

Влияние размера кластера, состояния его поверхности, наличия дефектов и межкластерных взаимодействий, определяющих характеристики намагниченности, хорошо прослеживается для металлов и их сплавов.

Исследования наноструктуры и магнитного гистерезиса нанокристаллических никеля и кобальта показывают, что коэрцитивная сила пластически деформированных металлов в несколько раз выше, чем для исходных материалов [13].

Большой интерес представляют магнитные свойства ферромагнитных аморфных сплавов (металлических стекол) на основе Fe с добавками Nb, Cu, Si, B, на основе Co или Fe—Co с добавками Si и B, сплавов Fe—M—C, Co—M—C, Ni—M—C (M—Zr, Hf, Nb, Ta) [14].

Развитие наноструктуры в аморфном сплаве предполагает сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации и малой скорости их роста. Путем кристаллизации таких аморфных материалов получают нанокристаллические сплавы с размером нанокристаллитов $8 \div 10$ нм. Кристаллизация аморфных сплавов осуществляется при малой подвижности атомов, что способствует формированию наноструктуры. Известны нанокристаллические сплавы FeCuNbSiB ($Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$), которые называются файнметы (fine me). Эти сплавы представляют собой мягкие магнитные материалы с очень низкой величиной H_C и высоким магнитным насыщением. Для примера сплав $Fe_{73,5}Cu_1Ni_3Si_{13,5}$ со средним размером зерен 10 нм имеет очень низкую величину $H_C \approx 0,5$ А/м ($0,61 \cdot 10^{-2}$ Э), сравнимые с супермалом.

Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитомягкие, но и магнито жесткие наноматериалы. Основным условием здесь является скорость кристаллизации. Большая скорость кристаллизации способствует образованию меньших по размеру, а главное неравновесных и напряженных структур с большой плотностью дефектов структуры. Так, кристаллизация при 873 К в течение часа или быстрая кристаллизация в течение 10 с при 923 К аморфного мягкого магнитного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ с первоначальной $H_C < 1$ А/м дает нано-

структурированные сплавы с размерами нанокристаллитов $50 \div 200$ нм и $H_C = 3\,200$ А/м и $15 \div 50$ нм и $H_C = 8\,800$ А/м соответственно.

16.2.2. Квантовое магнитное туннелирование

В предыдущем пункте рассматривалась намагниченность нанокластеров и наноструктур, включающих кластеры не более 5 нм, кривые намагниченности которых имели непрерывный, как и для массивных материалов, характер. Это связывается с непрерывностью набора ориентаций магнитного момента кластера и термоактивированным переходом через активационный барьер KV . В кластерных молекулярных кристаллах могут осуществляться квантово-туннельные переходы, сопровождаемые дискретным изменением намагниченности нанокластера и всего нанокристалла. Такие эффекты наблюдались для кластерного монокристалла $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot CH_3COOH \cdot 4H_2O$, который был построен из одинаковых по размеру кластеров Mn_{12} с ацетилацетонатными лигандами [15]. Эта наноструктура характеризуется ступенчатым характером кривой намагничивания (рис. 16.13).

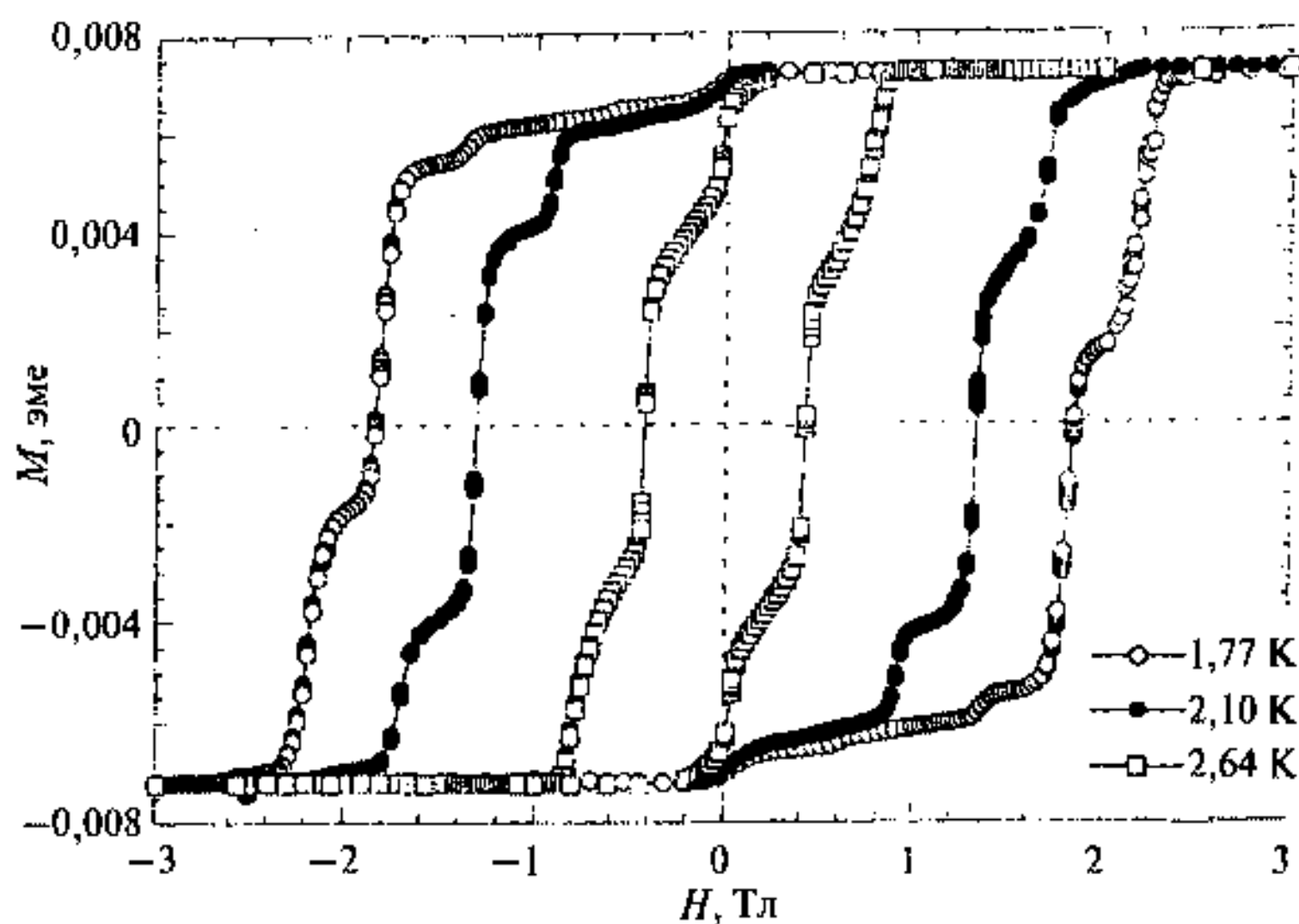


Рис. 16.13. Кривые намагниченности кластерного монокристалла ацетата Mn_{12} при разных температурах [15]: 1,77 К (1), 2,10 К (2) и 2,64 К (3)

Петля гистерезиса состоит из вертикальных и плоских участков. На плоских участках гистерезисной петли время релаксации магнитного момента больше времени измерения ($t_m \sim 600$ с). На наклонных участках время релаксации близко ко времени измерения, что приводит к ряду минимумов на кривой зависимости времени суперпарамагнитной релаксации τ от величины внешнего магнитного поля (рис. 16.14а).

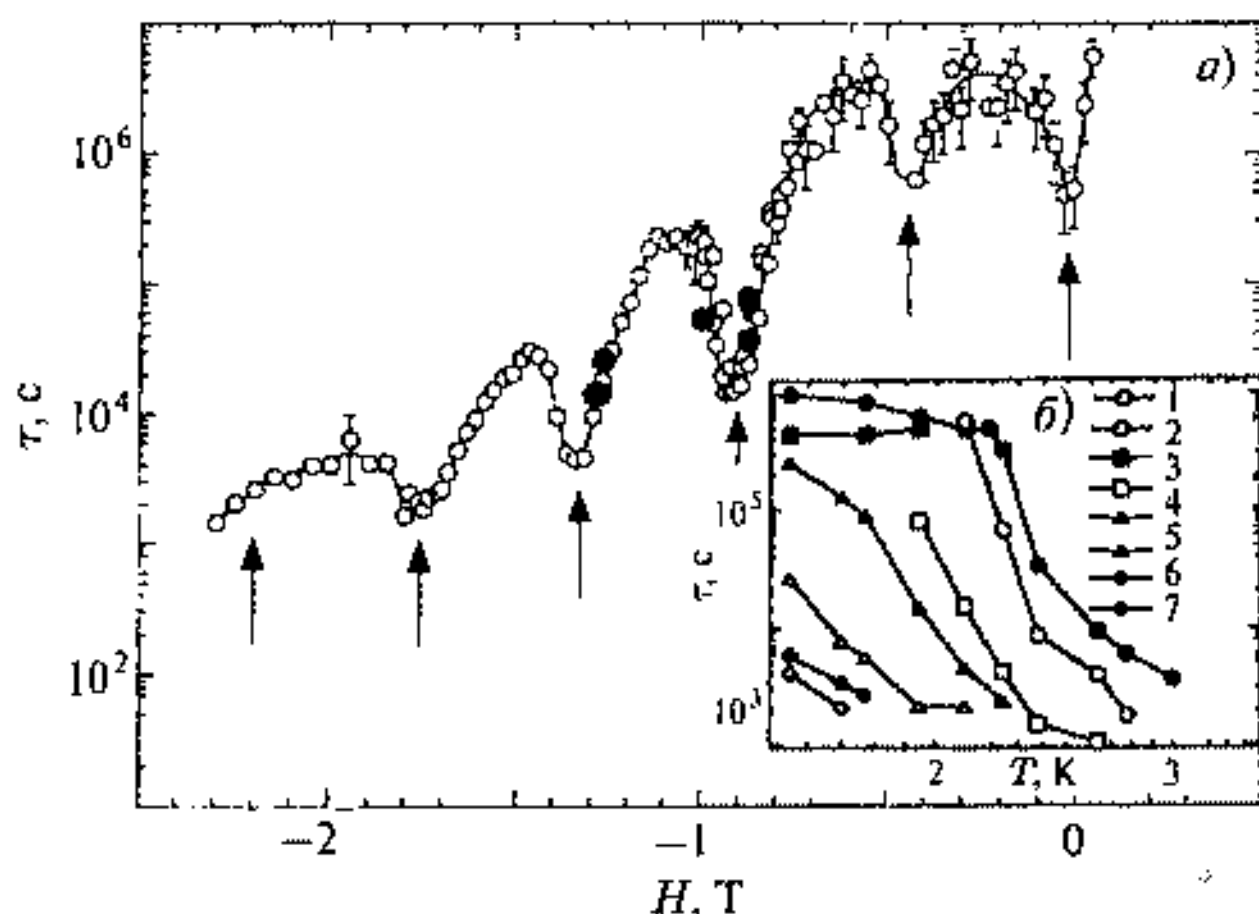


Рис. 16.14. Зависимость времени релаксации магнитного момента кластерного монокристалла ацетата Mn_{12} от величины внешнего магнитного поля (а) и от температуры при разных значениях магнитного поля H_0 (б) [15]. Измерения проводились при $T = 2,1$ К; а) стрелками показаны значения H_0 , при которых происходят скачки при совпадении электронных уровней, б) значения H_0 (Тл): 1 — 0, 2 — 0,44, 3 — 0,60, 4 — 0,88, 5 — 1,32, 6 — 1,76, 7 — 2,20, 8 — 2,64

Время релаксации осциллирует по отношению к приложенному полю с минимумами, соответствующими ступеням на петле гистерезиса. На рис. 16.14 б приведены экспериментальные значения, полученные для разных значений H_0 , которые отвечают минимумам на кривой $\tau = f(H)$ (рис. 16.14 а), при этом величина H_0 меняется от 0 до 2,64 Тл с шагом $H_{n+1} - H_n = \Delta H = 0,44$ Тл и в этих точках происходит скачкообразное изменение τ . Эти эффекты могут быть поняты на основе электронного строения и туннельных переходов между электронными уровнями молекулярного кластера Mn_{12} (рис. 16.15) [16].

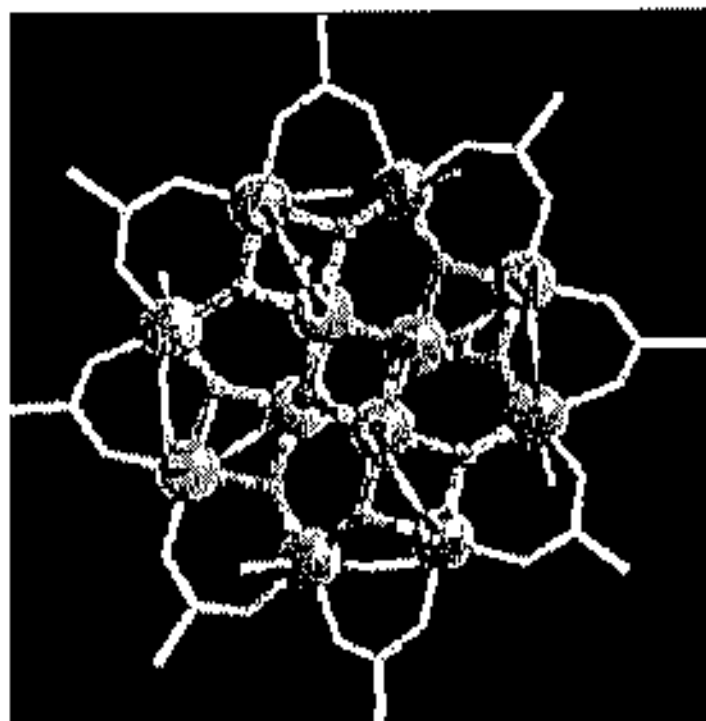
Внутреннее ядро кластера, включающее ионы марганца, имеет тетрагональное двухслойное строение: атомы Mn^{4+} образуют внутренний кубановый каркас со структурой Mn_4O_4 и спином $S = 3/2$, а восемь внешних атомов Mn^{3+} со спином $S = 2$ образуют наружный слой. Обменные взаимодействия внутри кластера стабилизируют ферримагнитное основное состояние кластера с коллективным спином $S = 10$. Энергия кристаллографической анизотропии с аксиальной симметрией типа $\Delta E = DS^2$, создаваемая кристаллическим полем, расщепляет основное состояние спина на два уровня с $S_z = \pm 10$ и константой кристаллического поля $D = 0,61$ Тл. Для термоактивированного процесса при температурах $kT \gg \Delta E$ происходят нерезонансные переходы с вероятностью и временами перехода, характерными для более крупных кластеров. В случае же низких температур появляется вероятность квантового туннелирования проекции магнитного момента при совпадении уровней энергий во внеш-



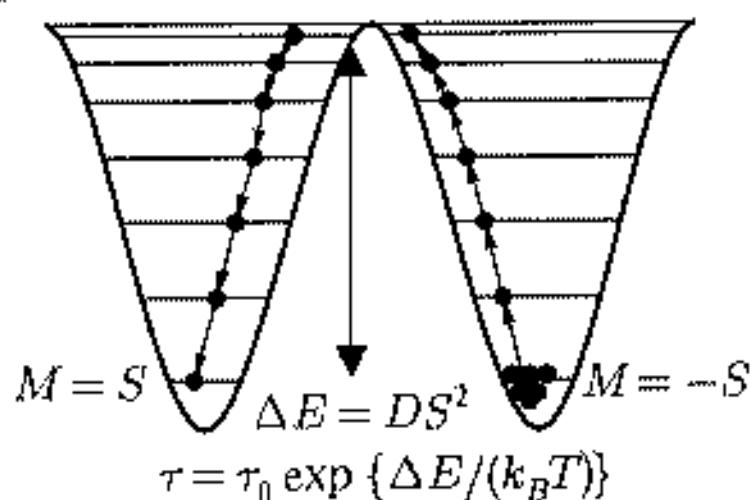
8 Mn(III), $S = 2$

4 Mn(IV), $S = 3/2$

$$S = 8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$$



термически активационный механизм



квантовый туннельный механизм

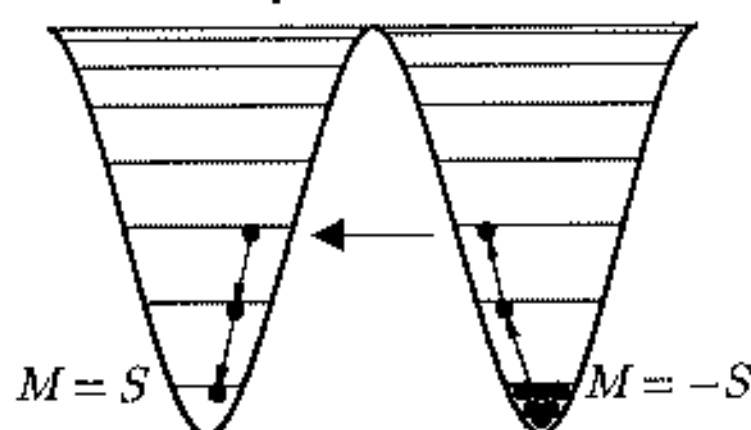


Рис. 16.15. Строение молекулярного кластера Mn_{12} и потенциальные ямы для электрона в случае термоактивированных (верхний рисунок) и туннельных (нижний рисунок) переходов

нем магнитном поле между $M = S_n$ и $M = -S_n$. Расчет по формуле $\Delta H = D / (g\mu_B) = 0,44$ Тл, где g — гиромагнитное отношение, μ_B — магнетон Бора, дает $D = 0,6$ К, что совпадает со значением $D = 61$ Тл, полученным из кристаллографических данных. Таким образом, релаксация магнитного момента кластера ускоряется, когда настройка магнитным полем приводит к совпадению уровней. Такой эффект соответствует квантовому туннелированию во всей наноструктуре и при совпадении уровней всех кластеров в наноструктуре.

Уменьшение времени релаксации с повышением температуры (рис. 16.14 б) связано с туннелированием электрона через возбужденные уровни с меньшим больцмановским заселением. При этом вероятность туннелирования зависит от ширины и высоты барьера и каждый минимум времени релаксации соответствует резонансному туннелированию с данного уровня со временем порядка времени измерения.

Такие кластеры рассматриваются как молекулярные магниты, которые могут применяться для хранения и реализации информации, но с колоссальной плотностью записи. Использование многоуровневого туннелирования позволяет использовать подобные наноустройства в квантовых компьютерах, позволяющих существенно продвинуться в области емкости памяти и быстродействия устройств.

16.3. Гигантское магнетосопротивление

Эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС) состоит в значительном уменьшении сопротивления наноматериала при действии магнитного поля (до 1000%), в то время как магнетосопротивление массивных образцов изменяется незначительно (например, сопротивление пермаллоя 80% Ni–20% Fe возрастает в магнитном поле на 3%). Эффекты ГМС наблюдались при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизмы возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Нанокластерные металлические материалы ГМС получают путем растворения нанокластеров одного металла, например Fe или Co, в матрице другого металла, обладающего хорошей электропроводностью, например Cu и Ag, причем эти две компоненты должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитным поведением. Однако для электронов проводимости со скоростью Ферми магнитные моменты кластеров заблокированы, поскольку время измерения намагниченности (~ 100 с) намного больше времени электронного прохождения через образец ($\sim 10^{-9}$ с). Даже для температур, для которых нет остаточной намагниченности или остаточного магнитного момента, эффекты ГМС наблюдаются. Отмечено, что электронная структура металлической матрицы существенно не влияет на магнитные свойства магнитных кластеров [17].

Если электроны в металлах рассеиваются магнитными кластерами, прежде чем меняют направление спина, то относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния и на электропроводность. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов кластеров изменяется, что приводит к их взаимодействию с электронами проводимости, т. е. к изменению электропроводности (рис. 16.16).

Изменение электросопротивления показано в относительных единицах $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ (%), причем уменьшение сопротивления в точности отслеживает ход изменения намагниченности.

Величина ГМС и само существование ГМС определяется соотношением между длиной свободного пробега электрона l и расстоянием между соседними магнитными кластерами, которое зависит от концентрации нанокластеров металла в матрице. При малой концентрации металла и, соответственно, большой длине свободного пробега, электрон претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем он вступает во взаимодействие с магнитным кластером. В этом случае направление магнитного момента кластера не влияет на электронное рассеяние и эффекты ГМС отсутствуют. При большой концентрации кластеров металла магнитные кластеры взаимодействуют друг с другом и участвуют в перколяционных процессах, что также приводит к исчезновению ГМС. Подобный оптимум

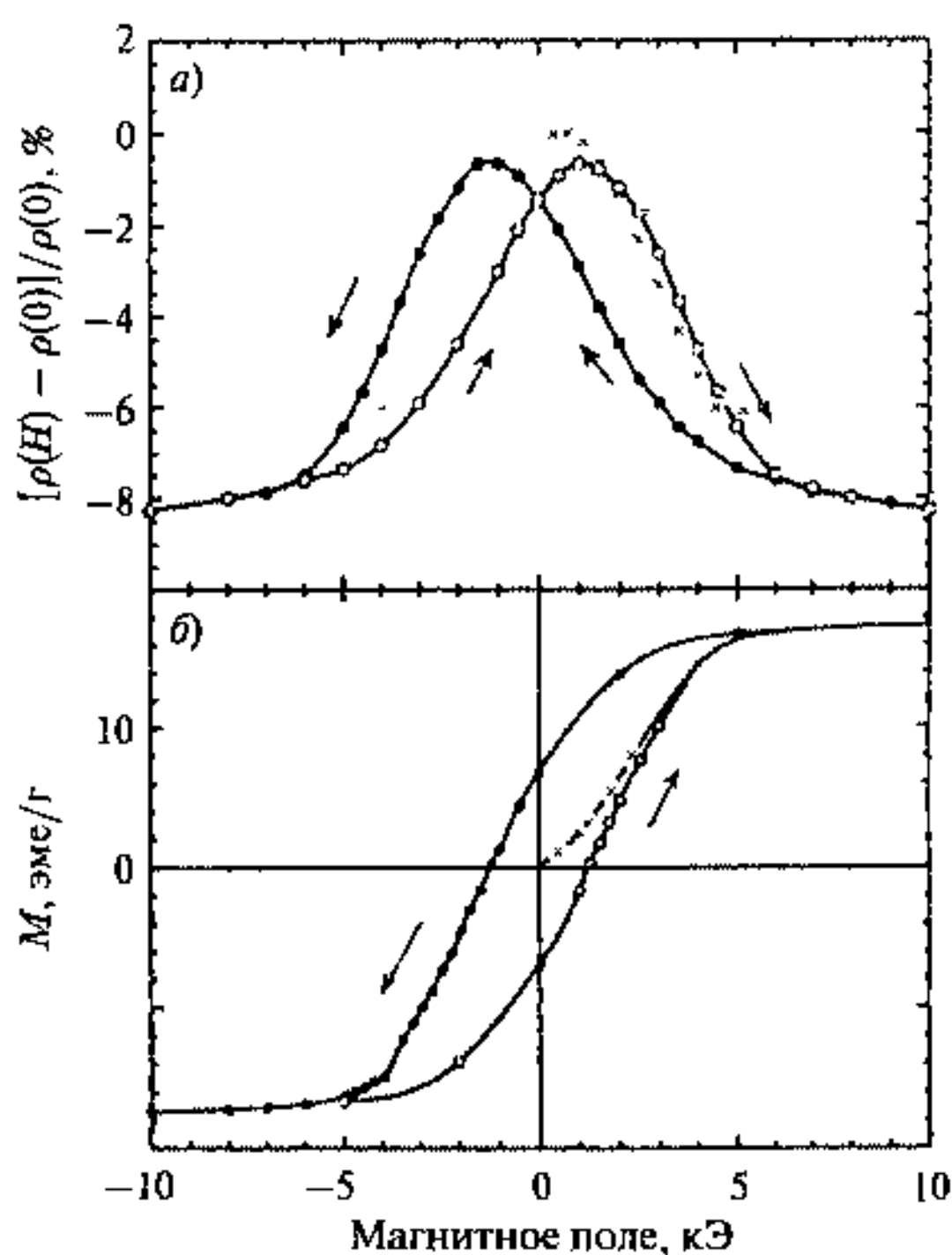


Рис. 16.16. Магнетосопротивление (а) и петля гистерезиса наносистемы $\text{Co}_{16}\text{Si}_{84}$ при $T = 5$ К (б) [17]. Крестиками отмечены первоначальные кривые

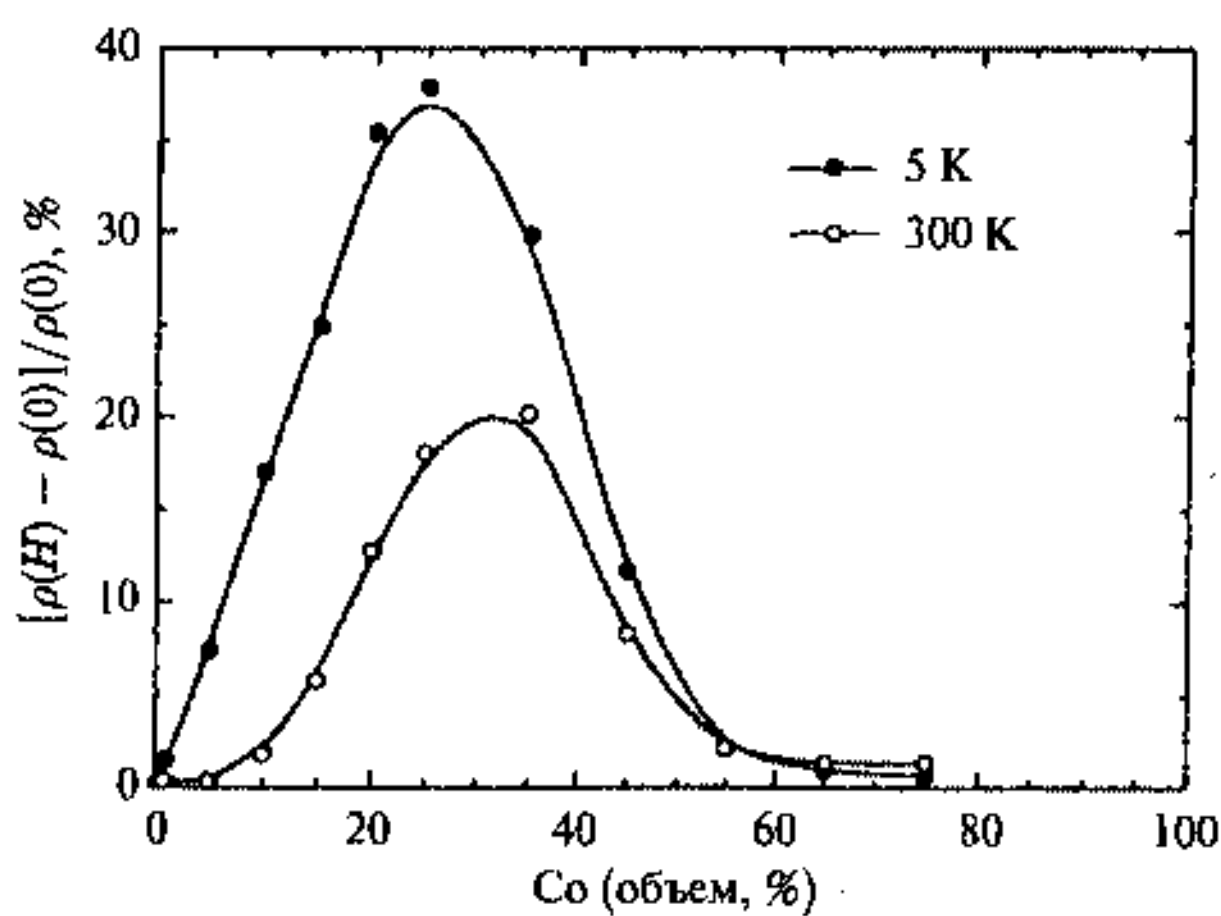


Рис. 16.17. Изменение магнетосопротивления в единицах $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ (%) для наносистемы Co-Ag при разной концентрации Co при $T = 5$ К и 300 К [17]

наблюдается для наносистемы Co—Ag [17]. При изменении концентрации Co от 15 до 40 % наблюдается эффект ГМС. На рис. 16.17 представлены абсолютные величины ГМС при разных температурах измерения и разной концентрации кобальта в образце.

Максимальный эффект ГМС наблюдался при концентрации Co около 20 %, что связывается с оптимальным размером кластеров кобальта в матрице серебра. Эффект ГМС возрастает с понижением температуры.

Представляет интерес зависимость магнетосопротивления от относительной величины магнитного поля нормированной на величину намагниченности насыщения. В наносистеме, участвующей в эффектах ГМС, каждый магнитный кластер участвует в электронном рассеянии, зависящем от направления спина, поэтому на этот эффект должны влиять межкластерные взаимодействия. На опыте определяется суммарное значение магнетосопротивления, связанное с общим изменением намагниченности M [17]:

$$\left| \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right| \sim \left(\frac{M}{M_S} \right)^2, \quad (16.22)$$

где M_S — намагниченность насыщения.

На рис. 16.18 представлена зависимость $|\rho(H) - \rho(0)|/\rho(0)$ (%) от относительного изменения M/M_S при $T = 5$ К [17].

Распределение кластеров по размерам и межкластерные взаимодействия приводят к изменению зависимости (16.22). Кривая на рис. 16.18 соответствует уже зависимости с поправкой $(M/M_S)^4$.

Эффект ГМС может быть понят на основе модели двух электрических токов. Согласно этой модели, в разориентированной наносистеме рассеяние электрона на магнитном моменте кластера эквивалентно в двух

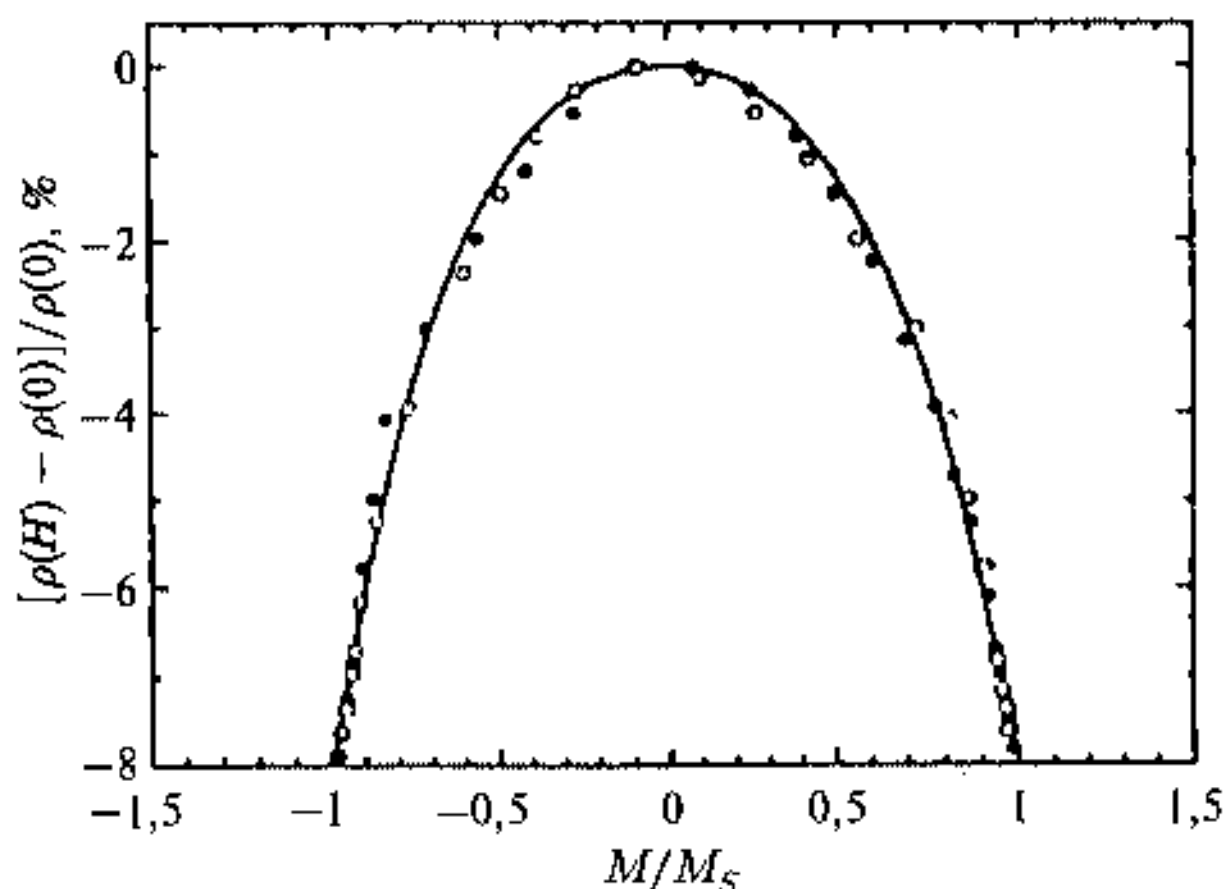


Рис. 16.18. Зависимость $|\rho(H) - \rho(0)|/\rho(0)$ от нормализованной намагниченности M/M_S . Темные и светлые точки соответствуют данным на рис. 16.16 [17]

направлениях (например, вверх или вниз). В упорядоченной с помощью наложения магнитного поля наносистеме одно из направлений, а именно вдоль оси поля, обладает меньшим сопротивлением, чем другое, что ведет к суммарному уменьшению сопротивления.

Уменьшение ГМС — $\Delta\rho$ — коррелирует с увеличением размера кластера как $\Delta\rho \sim 1/d$.

Этот факт показывает, что ГМС определяется отношением поверхности магнитных кластеров и площади межфазных границ к их объему и свидетельствует о том, что спин-зависимое рассеяние электронов происходит именно на межфазных границах между кластерами и матрицей.

Еще более значительный эффект ГМС наблюдается для перовскитных структур манганитов. Это керамические материалы, однако к ним применимы кластерные модели, изложенные для предыдущих наносистем. В качестве примера рассмотрим эффекты ГМС на пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$ на подложке LaAlO_3 [18].

Пленки были получены с помощью лазерного эпитаксиального нанесения La—Ca—Mn—O с толщинами $100 \div 200$ нм на подложку, нагревания в атмосфере кислорода. Измерения магнетосопротивления были проведены для пленок 100 нм толщиной в магнитном поле до 6 Тл в основном параллельно направлению электрического тока (практика показала, что ГМС не зависел от направления магнитного поля).

На рис. 16.19 представлены результаты исследований изменения магнетосопротивления ρ , относительного изменения электросопротивления $\Delta R/R_H = (R_H - R_0)/R_H$, где R_H — сопротивление пленки при наличии магнитного поля, R_0 — сопротивление пленки при отсутствии магнитного поля, и изменения намагниченности образца в поле 6 Тл.

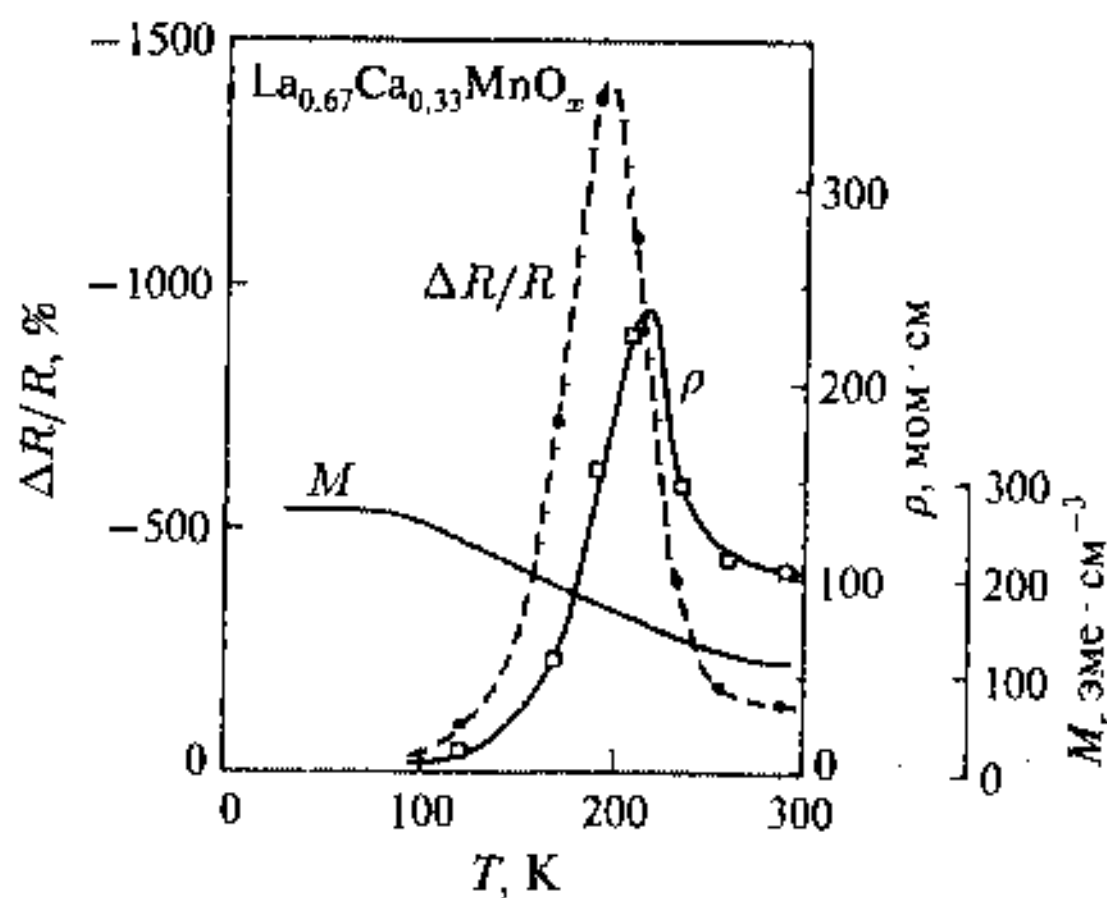


Рис. 16.19. Температурная зависимость $\Delta R/R_H$, ρ и M керамики $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$ [18]

В манганите, в отличие от металлов и сплавов, ГМС наблюдается не во всей области температур, а только вблизи фазового перехода из полупроводникового в металлическое состояние (около 209 К). Наибольший эффект ГМС наблюдается при включении магнитного поля $H = 4 \div 6$ Тл и при $T \sim 190$ К, т.е. вблизи перехода в металлическое состояние. В то же время зависимость магнитного момента манганита свидетельствует о том, что отсутствует магнитный фазовый переход при $T = 190 \div 220$ К и намагниченность плавно уменьшается от максимальной величины насыщения (около 300 эме/см³) до 100 эме/см³. Это свидетельствует о том, что основное влияние на возникновение ГМС оказывает фазовый переход полупроводник — металл, а не магнитный фазовый переход.

Величина ГМС чувствительна к температуре отжига и концентрации кислорода.

Так, измерения ГМС пленки, приготовленной при 640° С, дали размытый пик с максимумом $\Delta\rho/\rho = 500\%$ при $T = 100$ К, для пленки, отожженной при 700° С в атмосфере кислорода в течение получаса (образец, представленный на рис. 16.19), наблюдался пик $\Delta\rho/\rho = 1400\%$ при $T \sim 200$ К, а дальнейшее повышение температуры отжига до 900° С приводит к смещению максимума $\Delta\rho/\rho$ в область $T = 280$ К.

Механизм возникновения ГМС в керамике, по-видимому, иной, чем в металлах. Здесь удачным оказалось применение мессбауэровской спектроскопии. Для этого исследовались манганиты типа $\text{La}_x\text{Ca}_e\text{Mn}_2\text{O}_3$, в которых атомы Mn частично замещаются на Fe [19]. На рис. 16.20 показаны мессбауэровские спектры манганита $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$, полученного спеканием оксидов и солей металлов при разных температурах.

Характерно, что в области ГМС происходит разделение спектра на парамагнитный (суперпарамагнитный) центральный дублет и магнитную СТС. Уширение линий свидетельствует о релаксационном поведении

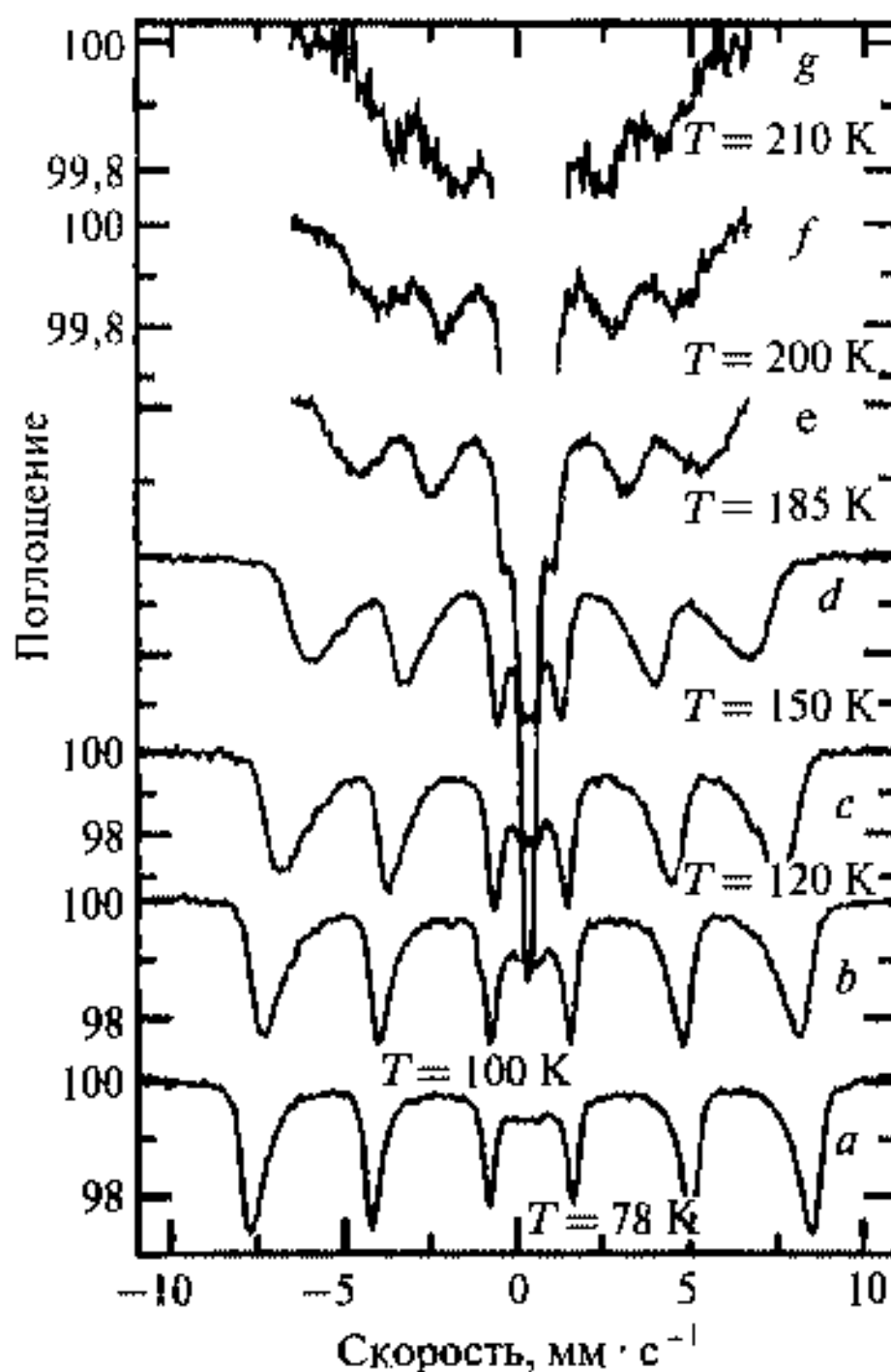


Рис. 16.20. Мессбауэровские спектры (a–g) керамического образца $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ при разных температурах [19]. Температура, К: 78 (a), 100 (b), 120 (c), 150 (d), 185 (f), 210 (g)

магнитного момента, подобно суперпарамагнетизму у кластерных наносистем. Это, на первый взгляд, не связывается с керамическим состоянием образца, который должен состоять из крупных зерен, полученных после высокотемпературного спекания исходных компонент.

Данные по неупругому рассеянию нейтронов свидетельствуют о том, что при низких температурах в спектрах неупругого рассеяния нейтронов появляется неупругая компонента, которая начинает доминировать при подходе к точке перехода керамики из ферромагнитного (металлического) в парамагнитное (полупроводниковое) состояние ($T_C = 250$ К) [20].

Этот результат позволяет предположить, что ГМС в области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние возникает за счет появления флуктуирующих областей нанометрового размера, обладающих ферромагнитным упорядочением. Размер этих областей увеличивается с понижением температуры. Увеличение размера области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние сопровождается возрастанием времени суперпарамагнитной релаксации и конечным переходом в магнитоупорядоченное, ферромагнитное состояние. Температурный интервал, в котором происходит этот магнитный переход, растянут на десятки градусов, но именно в нем за счет изменения времени релаксации магнитного момента, расстояния между флуктуирующими кластерами и их размеров происходит изменение рассеяния электронов проводимости и возникает эффект ГМС. Этот эффект можно прокомментировать тем, что при температурах ниже температуры фазового перехода ферромагнитные наноблоки отсутствуют, а при высоких температурах отсутствует металлическая проводимость.

16.4. Магнитные фазовые переходы

Магнитные фазовые переходы в магнитных материалах представляют собой увлекательную как для фундаментальных исследований, так и практических применений область. Эти переходы обычно характеризуются как фазовые переходы первого или второго рода в зависимости от того, меняются ли намагниченность или характер магнитного упорядочения скачком или их изменения носят плавный характер, соответственно, вблизи критических температур (точек Кюри для ферромагнетика или точек Нееля для анти- и ферримагнетиков). Изменение объема элементарной ячейки или тепловой эффект при фазовом переходе первого рода могут играть заметную роль, но могут быть и незначительны. Большинство массивных магнетиков обладают фазовыми переходами второго рода, однако ряд веществ имеет фазовый переход первого рода, как при переходе из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное, так и при изменении типа магнитного упорядочения, например $MnAs$ (ферромагнетик \rightarrow парамагнетик), MnO , UO_2 , Eu (антиферромагнетик \rightarrow парамагнетик), $\alpha-Fe_2O_3$ (антиферромагнетик \rightarrow слабый ферромагнетик) [4].

Для нанокластеров и наноструктур магнитные фазовые переходы приобретают особое значение, поскольку здесь начинают проявляться

множество новых по сравнению с массивными материалами факторов, изменяющих характер и механизм переходов, таких как размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия и взаимодействия нанокластеров с матрицей, влияние магнитных полей и т. д. С другой стороны, особенности магнитных переходов можно использовать как новый инструмент изучения структурных особенностей наносистем, а также для создания новых наноматериалов и наноустройств.

В нанокластерах и наноматериалах также наблюдаются магнитные фазовые переходы первого и второго рода. Магнитные фазовые переходы второго рода в кластерах металлов и оксидов металлов, подобно большинству массивных магнетиков, характеризуются ланжевеновскими зависимостями намагниченности типа (16.17) и плавным исчезновением магнитного порядка и спонтанной намагниченности в области температур T_C или T_N . Нанокластеры с размерами менее 10 нм обладают суперпарамагнитными свойствами, что приводит к эффективному понижению T_C или T_N .

В отличие от массивных оксидов металлов, для которых характерны магнитные фазовые переходы второго рода, для нанокластеров некоторых оксидов металлов помимо магнитных фазовых переходов второго рода наблюдались магнитные фазовые переходы первого рода, когда наносистема скачком теряла спонтанную намагниченность при некоторой температуре T_{CC} или при уменьшении размера менее критического и переходила в парамагнитное состояние (а не суперпарамагнитное) [21].

Проблема наблюдения и изучения магнитных фазовых переходов первого рода для нанокластеров состоит, прежде всего, в их выделении на фоне возможного проявления суперпарамагнетизма. Далее, в большинстве случаев, имеет место разброс кластеров по размерам. Кроме того, для наносистем, если только они не образуют кластерных кристаллов, неизбежен разброс межкластерных взаимодействий. Все это приводит к затруднениям в обнаружении магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах и наноструктурах с помощью измерений намагниченности, дающей усредненные магнитные характеристики. В этой связи весьма эффективными должны быть спектроскопические методы, позволяющие характеризовать отдельно магнитные и немагнитные фракции в одном образце, в частности мессбауэровская спектроскопия с характеристическими временами $10^{-7} \div 10^{-10}$ с.

Магнитные фазовые переходы по-разному проявляются в случае изолированных кластеров или кластеров со слабыми межкластерными взаимодействиями и при наличии наноструктур, включающих кластеры до 100 нм и обладающих сильными межкластерными взаимодействиями. В этих двух случаях причины и механизм магнитных фазовых переходов оказываются существенно различными. В связи с этим, целесообразно рассмотреть отдельно магнитные фазовые переходы первого рода для наносистем, включающих изолированные малые нанокластеры с размерами менее 10 нм, и наноструктуры, включающие более крупные кластеры до 100 нм, обладающие сильными межкластерными взаимодействиями

и где возможны магнитные переходы, связанные с коллективным изменением наноструктуры.

16.4.1. Наносистемы с изолированными кластерами

Магнитная упорядоченность кластера представляется собой коллективное явление. Так, единичные атомы железа, обладающие магнитным моментом и включенные с низкой концентрацией в немагнитную, например полимерную, матрицу, обладают парамагнитными свойствами при всех температурах. Несколько атомов железа обладают уже обменным взаимодействием, которое, однако, для небольшого числа атомов, например менее десятка, не приводит к самопроизвольной намагниченности из-за тепловых флуктуации и быстрой спин-спиновой релаксации. Число магнитных моментов, и, соответственно, размер кластера, должно быть таковым, чтобы суммарная обменная энергия превосходила энергию тепловых флуктуаций, которая всегда порядка kT . Методы квантовой статистики позволяют, в принципе, задавая определенное расположение уровней кластера, вычислить его суммарную обменную энергию, сравнить ее с энергией тепловых флуктуаций, что позволяет определить критический размер кластера, менее которого он потеряет спонтанную намагниченность и магнитное упорядочение. Однако на характер обменных взаимодействий и, следовательно, на критический размер кластера будут влиять многочисленные причины, например химическое состояние его поверхности, межкластерное взаимодействие, форма кластера и т. д. Поэтому точное вычисление такого критического размера кластера представляет собой весьма сложную задачу.

Между тем оценки квантовых ограничений, которые возникали при рассмотрении электрических, оптических, тепловых и т. д. свойств вполне применимы и для оценки критического размера магнитного кластера. Действительно, если принять, что $\Delta p \Delta x = \Delta p d_{cr} \approx \hbar$, где d_{cr} — критический размер (диаметр) кластера, то $\Delta p = \hbar/d_{cr}$ и тогда неопределенность энергии электрона, обменного взаимодействия или магнона за счет квантового ограничения будет $\Delta \epsilon \approx (\Delta p)^2 / (2m) \approx \hbar^2 / (2m d_{cr}^2)$. Теперь, если эту энергию приравнять энергии обменного взаимодействия, которая, главным образом, ответственна за возникновение магнитного упорядочения, т. е. $\Delta \epsilon \approx kT_C$, где T_C — температура Кюри массивного материала, то величина критического размера будет определяться, например, простой оценкой

$$d_{cr} \text{ (м)} \sim 2 \cdot 10^{-8} T_C^{-1/2}. \quad (16.23)$$

Так, для $T_C \sim 500 \div 1000^\circ \text{ К}$ величина $d_{cr} \approx 1 \text{ нм}$. Это критический размер кластера, менее которого магнитный кластер теряет магнитное упорядочение и переходит в магнитнеупорядоченное (например, парамагнитное) состояние при любой температуре. Та же оценка применима и для нижнего ограничения размера суперпарамагнетизма кластера (верхняя, окло 10 нм, определяется многими параметрами, например энергией магнитной анизотропии, температурой, временем измерения и т. д.). Та-

ким образом, все кластеры с размерами $d < d_{cr}$ должны находиться в магнитоупорядоченном состоянии.

Для определения такого критического размера кластера применима термодинамическая теория магнитных фазовых переходов в нанокластерах [22, 23]. Эта же теория предсказывает возникновение магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах и изменение характера перехода в зависимости от размера кластера.

Для массивных тел магнитные фазовые переходы первого рода могут иметь место в материалах, в которых объем элементарной ячейки меняется при переходе из магнитоупорядоченного состояния в немагнитное, т.е. в материалах, обладающих магнитоупорядоченностью и допускающих гистерезисные явления при изменении температуры как для удельного объема, так и для намагниченности [24].

В этой модели температура Кюри (Нееля) зависит от изменения объема согласно

$$T_C = T_0 \left[1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right], \quad (16.24)$$

где T_0 — температура Кюри вещества с кристаллической решеткой, не подвергнутой сжатию, β — константа магнитоупорядоченности вещества, V и V_0 — молярные объемы вещества в магнитоупорядоченном (сжатом) состоянии и немагнитном (парамагнитном) состоянии соответственно.

Для осуществления магнитных переходов первого рода в нанокластерах принимается подобная зависимость критических точек фазовых переходов от объема (16.24).

Уравнение для изменения плотности свободной энергии Гиббса при переходе кластера из магнитоупорядоченного состояния в немагнитное состояние записывается с учетом изменения объема кластера в результате магнитоупорядоченности, сжимаемости кластера и действия давления $P = 2\alpha/R$ за счет поверхностного натяжения кластера с радиусом R

$$\Delta G_V = -\frac{1}{2NkTm^2} + \frac{1}{2\eta} \left[\frac{V - V_0}{V_0} \right]^2 + \frac{2\alpha}{R} \cdot \frac{V - V_0}{V_0} + \\ + \frac{1}{2} NkT \left[\ln \left(1 - \frac{m^2}{4} \right) + m \ln \frac{1+m}{1-m} \right]. \quad (16.25)$$

Здесь N — число атомов со спином $1/2$, $m = M/M_S$ — относительная величина намагниченности, η — объемная сжимаемость, α — поверхностное натяжение. Это уравнение включает четыре члена, которые имеют следующий смысл: первый соответствует плотности обменной энергии, второй — энергии деформации кластера, третий — энергии поверхности, четвертый — энтропийному члену, который обеспечивает температурную зависимость намагниченности ланжевеновского типа; N — число атомов со спином $1/2$, k — постоянная Больцмана, η — объемная сжимаемость.

Для получения стабильного магнитного состояния кластера необходимо найти минимум свободной энергии в зависимости от изменения

объема и намагниченности при магнитном фазовом переходе. После решения системы уравнений

$$\frac{\partial \Delta G_V}{\partial V} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Delta G_V}{\partial m} = 0, \quad (16.26)$$

определяющих равновесное состояние системы, получается выражение

$$\frac{T}{T_{C0}} = \frac{m \left(\frac{1}{3} \gamma m^2 + 1 \right)}{\frac{1}{2} \cdot \ln \frac{1+m}{1-m}}, \quad (16.27)$$

где

$$\gamma = \frac{3}{2} \frac{NkT_0 \eta \beta^2}{1 - \eta \beta P},$$

а температура Кюри кластера $T_{C0} = T_0(1 - \eta \beta P)$ уменьшается по сравнению с T_0 за счет давления, вызываемого поверхностным натяжением кластера.

На рис. 16.21 представлены расчетные кривые изменения относительной намагниченности от температуры в виде T/T_{C0} при разных значениях параметра γ .

Параметр γ определяет характер магнитного фазового перехода. Так, значения $\gamma < 1$ соответствуют магнитным фазовым переходам второ-

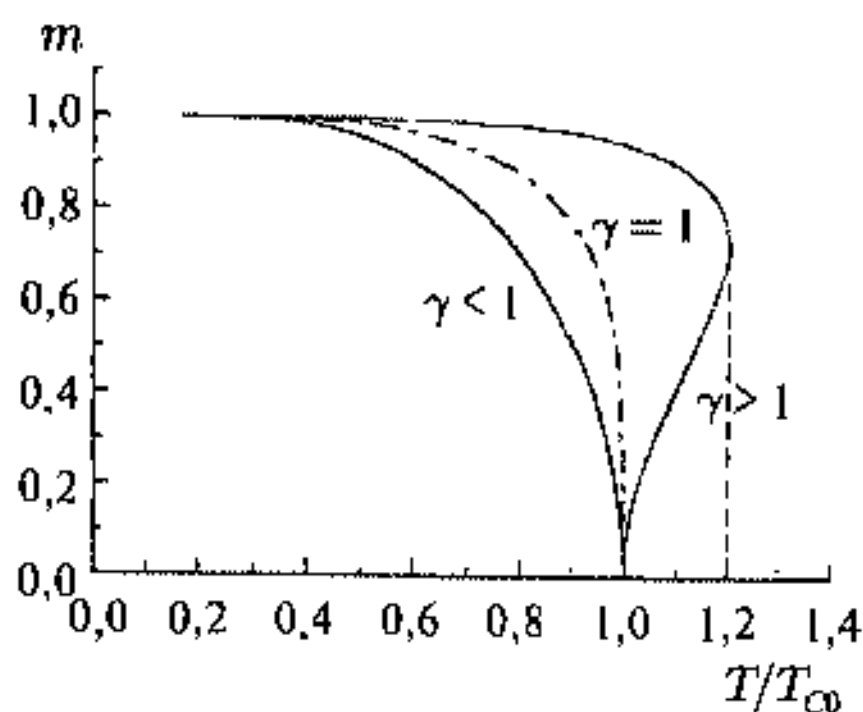


Рис. 16.21. Изменение относительной величины намагниченности кластера для различных величин $\gamma = \frac{(3/2) \cdot NkT_0 \eta \beta^2}{1 - \eta \beta P}$ (см. текст)

го рода, в то время как значения $\gamma \geq 1$ отвечают магнитным фазовым переходам первого рода, когда кластер теряет магнитное упорядочение скачком. При этом Z-образный участок такой кривой соответствует возрастанию свободной энергии, т. е. нестабильным магнитным структурам. Скачкообразное изменение намагниченности, реально соответствующее магнитному фазовому переходу первого рода, показано пунктиром.

Значения параметра γ позволяют также оценить критический размер кластера, при котором он скачком переходит из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. Величину γ удобно представить в виде

$$\gamma = \frac{T_{CC}}{T_{C0}}, \quad (16.28)$$

где $T_{CC} = (3/2) \cdot NkT_0^2 \eta \beta^2$.

Тогда при $\gamma \geq 1$ кластеры переходят в парамагнитное состояние за счет магнитного фазового перехода первого рода, если

$$R \leq R_{cr} = \frac{2\alpha\beta\eta}{1 - T_{cc}/T_0}. \quad (16.29)$$

Кластеры больших размеров с $R > R_{cr}$ будут терять намагниченность с повышением температуры путем магнитных фазовых переходов второго рода.

В результате для осуществления магнитных фазовых переходов первого рода необходимы кластеры вещества, имеющего достаточную величину сжимаемости — η . (Кластерам с нулевой сжимаемостью будет соответствовать $R_{cr} = 0$ и магнитные фазовые переходы второго рода.) Основная величина, которая влияет на появление или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода и варьирование критических размеров кластера (см. (16.29)), это поверхностное натяжение кластера — α . Во всей этой модели фазовых переходов рассматривается изолированный кластер с величиной α для границы кластера с вакуумом. Любое взаимодействие кластера со стабилизирующей его матрицей и с соседними кластерами приведет к снижению величины α , уменьшению R_{cr} и исчезновению магнитных фазовых переходов первого рода. Таким образом, изучение магнитных фазовых переходов первого рода может служить инструментом для характеристики межкластерных взаимодействий и взаимодействий кластеров с межфазными границами.

Для наблюдения магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах была синтезирована наносистема, состоящая из нанокластеров ферригидрата железа, включенного в поры полисорба с диаметром от 13 до 75 нм [21, 22]. Эта матричная наносистема позволяет получать изолированные друг от друга кластеры оксидов металлов или концентрировать несколько кластеров в одной поре. Полисорбы представляли собой сополимеры стирола и дивинилбензола с отсутствием функциональных групп, привитых на поверхности. В результате стенки поры такого полисорба обладают гидрофобными свойствами, что значительно уменьшает взаимодействие кластеров $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрита) с матрицей и ведет к увеличению величин R_{cr} . С целью изменения межкластерных взаимодействий и числа кластеров в поре менялась концентрация атомов железа в порах полисорба. Для применения мессбауэровской спектроскопии и увеличения ее чувствительности использовались железосодержащие кластеры, обогащенные изотопом ^{57}Fe , которые синтезировались в порах после пропитки полисорбов спиртовым раствором $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $c = 1,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,2 \cdot 10^{-3}$ М и последующей обработки воздухом с примесью газообразного аммиака. Увеличение размера поры от 13 до 75 нм приводило к увеличению размеров кластеров в порах полисорба.

На рис. 16.22 и 16.23 приведены мессбауэровские спектры кластеров ферригидрита в порах полисорба для концентраций $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ М при разных температурах измерения.

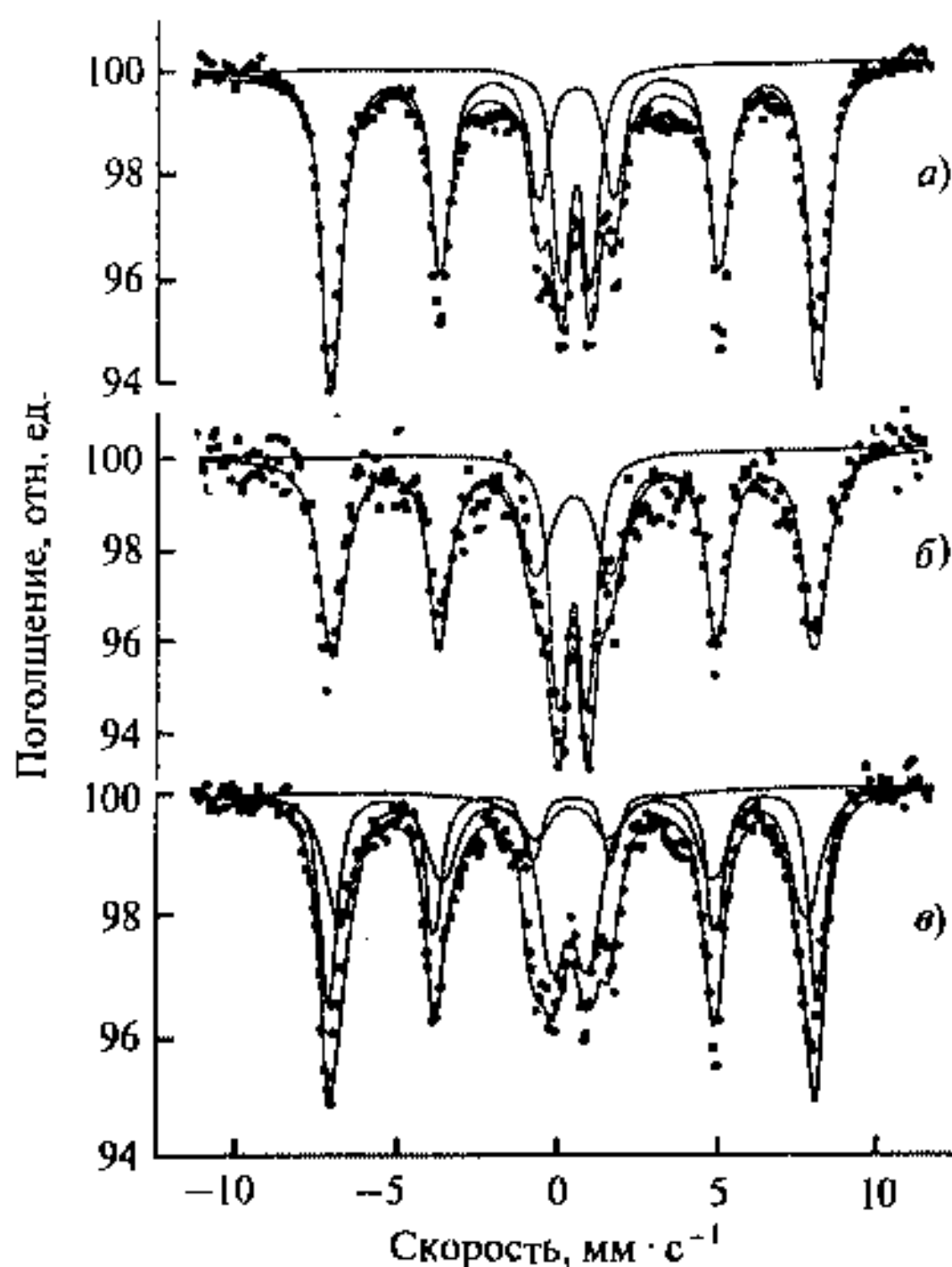


Рис. 16.22. Мессбауэровские спектры кластера ферригидрита в полисорбе с размерами пор 13 нм (а, б) и 20 нм (в), $c = 2 \cdot 10^{-3}$ М: а) 4,2 К; б) 10 К; в) 4,2 К [22]

При всех температурах спектры состоят из магнитной СТС с узкими линиями и парамагнитного центрального дублета. Повышение температуры сопровождается превращением части СТС в парамагнитный дублет, минуя спектры, соответствующие суперпарамагнитному уширению и сдвигу линий, приводящему к значительному уменьшению магнитного поля на ядре. Эти результаты позволяют считать, что в кластерах ферригидрита при данных условиях происходят магнитные фазовые переходы первого рода в области $T = 4,2 \div 6$ К.

Анализ мессбауэровских спектров на рис. 16.22, 16.23 позволяет рассмотреть влияние взаимодействий кластеров со стенкой поры и межкластерных взаимодействий на характер магнитных фазовых переходов. Прежде всего необходимо отметить, что в отличие от синтетических и природных ферригидритов с размерами кластеров $2 \div 5$ нм, которым соответствуют магнитоупорядоченные структуры и мессбауэровские спектры с магнитной СТС при $T = 4,2$ К и широкими линиями СТС около $1,5 \div 2$ нм [25], кластеры ферригидрита в полисорбе обладают гораздо более узкими линиями (около 0,6 мм/с).

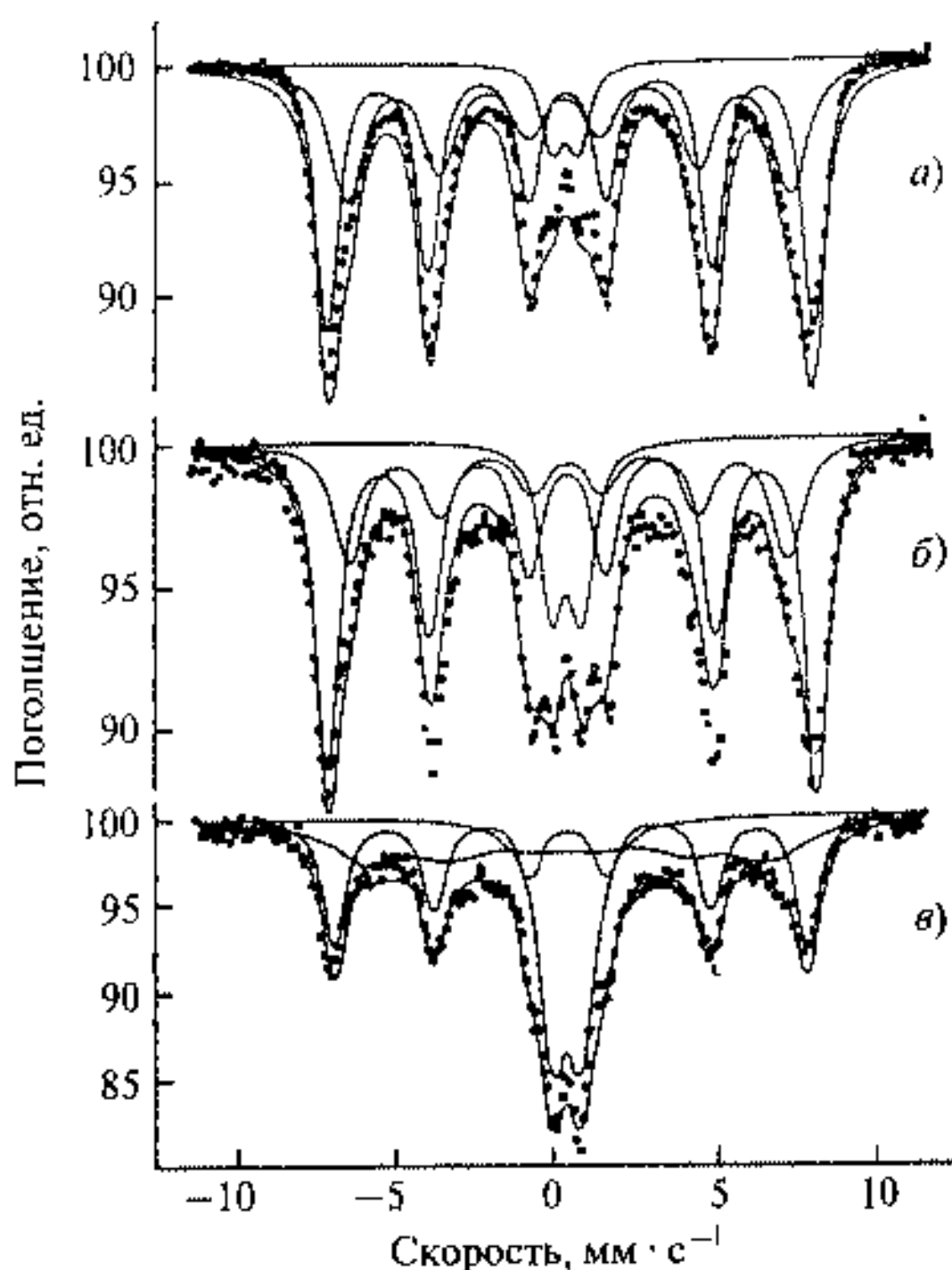


Рис. 16.23. Мессбауэровские спектры кластеров ферригидрита в полисорбе с размерами пор 13 нм, $c = 2 \cdot 10^{-2}$ М: а) 4,2 К; б) 6 К; в) 10 К [22]

Это различие связано с изолированностью кластеров ферригидрита в порах сополимера и доказывает слабость взаимодействия кластеров со стенками поры и межкластерное взаимодействие по сравнению с поликристаллическим ферригидритом. Действительно, концентрация $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М соответствует примерно одному кластеру ферригидрита размером $1 \div 2$ нм в поре $10^{-22} \div 10^{23}$ м³ и магнитные свойства кластера будут зависеть от взаимодействия кластера с поверхностью матрицы. В связи с этим целесообразно выделить кроме парамагнитного дублета две компоненты магнитной СТС близких по размерам, но различных по силе взаимодействия кластера с поверхностью поры (СТС типа 1 и СТС типа 2). Для кластеров типа 1 предполагается слабое взаимодействие, например, за счет уменьшения контактов с поверхностью, для кластеров типа 2 — сильное взаимодействие с поверхностью. Для кластеров типа 1 часть магнитной СТС переходит в парамагнитный дублет уже при 4,2 К, что не может быть следствием суперпарамагнетизма для известных и реальных по величине констант магнитной анизотропии (например, $K = 1,7 \cdot 10^5$ Дж/м³ [25]) для кластеров с размерами $\sim 1,5$ нм. Таким обра-

зом, уже при $T = 4,2$ К наблюдается магнитный фазовый переход первого рода, когда часть кластеров с размерами менее некоторого критического скачком теряют спонтанную намагниченность и переходят в парамагнитное состояние. При повышении температуры до 10 К (рис. 16.22 б) происходит уменьшение доли СТС кластеров типа 2 за счет появления суперпарамагнитной релаксации, в то время как спектр кластеров типа 1 может оставаться неизменным. Увеличение размера поры до 20 нм (рис. 16.22 в) сопровождается при неизменной концентрации атомов железа увеличением размеров кластера, что приводит к возрастанию доли парамагнитного дублета, возрастанию вероятности магнитных фазовых переходов первого рода и уменьшению взаимодействия кластеров с поверхностью поры.

Увеличение концентрации ^{57}Fe в десять раз приводит к результатам, показанным на рис. 16.23.

Спектр при $T = 4,2$ К, так же как и для меньшей концентрации железа, состоит из парамагнитного дублета и магнитной СТС, которая, может соответствовать, например, модели кластеров типа 1 и типа 2. Однако уменьшение относительной интенсивности парамагнитного дублета и увеличение ширины линий магнитной СТС по сравнению с рис. 16.23 а приводит к выводу о том, что увеличивается роль межкластерных взаимодействий. Действительно, увеличение концентрации при неизменном размере поры сопровождается нуклеацией уже нескольких кластеров в одной поре (до $5 \div 8$ кластеров с размерами ~ 2 нм), что сопровождается возрастанием межкластерных взаимодействий и, как следствие, суммарным уменьшением $R_{\text{сг}}$ для магнитных фазовых переходов первого рода. На рис. 16.23 а этот результат прослеживается увеличением ширины линий для кластеров типа 2 и уменьшением парамагнитного дублета для кластеров типа 1. Повышение температуры измерения до 6 К приводит к увеличению площади парамагнитного дублета спектра за счет магнитного фазового перехода первого рода, причем магнитная СТС кластеров типа 1 не изменяется, а уменьшается интенсивность магнитной СТС кластеров типа 2, что свидетельствует либо о некотором росте кластеров, подобно кластерам в более крупной поре 20 нм (рис. 16.22 в) (росте критического размера, которому соответствуют магнитные фазовые переходы первого рода при более высокой температуре), либо уменьшении межкластерных взаимодействий с повышением температуры за счет расширения поры и уменьшения напряжений при нагревании. Дальнейшее увеличение температуры (рис. 16.23 в) приводит к исчезновению магнитной СТС за счет проявлений суперпарамагнетизма. Однако в данном случае этот эффект позволяет оценить размер кластеров ферригидрита, участвующих в суперпарамагнитной релаксации.

По формуле (16.4) для кластеров типа 2 при $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_{\text{ав}} \sim 189 \cdot 10^{-9}$ с, $T = 10$ К и $K = 1,7 \cdot 10^5$ Дж/м³ верхний предел размера был оценен на уровне $R \sim 2,2$ нм. Таким образом, эти наносистемы позволили наблюдать магнитные фазовые переходы первого рода и второго рода (суперпарамагнетизм) для кластеров с размерами около 2 нм, причем магнитные фазовые переходы были обнаружены в диапазоне температур $4,2 \div 6$ К.

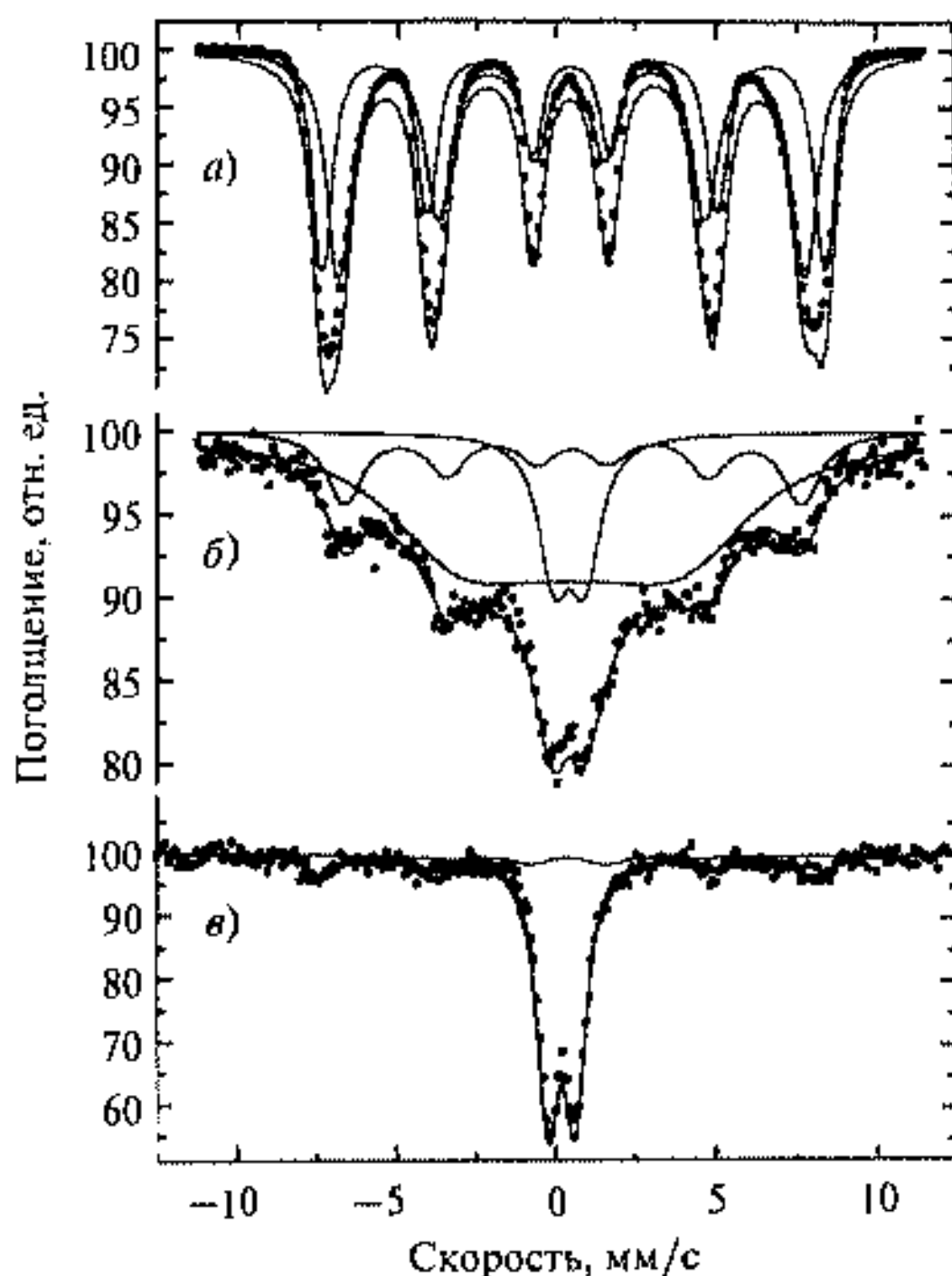


Рис. 16.24. Мессбауэровские спектры кластеров ферригидрита в полисорбе с размерами пор 75 нм ($c = 1,2 \cdot 10^{-2}$ М): а) 4,2 К; б) 25 К; в) 50 К

Увеличение размера поры до 75 нм при тех же концентрациях $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ М приводит к кардинальным изменениям спектра (рис. 16.24).

В такой наносистеме наблюдаются магнитные фазовые переходы второго рода и суперпарамагнитное поведение кластеров. Расчет суперпарамагнитной релаксации позволяет оценить $R \sim 2,5$ нм для обеих величин концентрации, поскольку средний размер поры определяет средний размер кластера в поре. Увеличение же концентрации железа приводит к образованию нескольких кластеров в поре, увеличению межкластерного взаимодействия, уменьшению критического размера кластера и невозможности прохождения магнитных фазовых переходов первого рода.

Представляет интерес сравнить экспериментальные оценки R_{cr} из мессбауэровских спектров, данных по концентрации атомов железа в поре, и расчетов по формулам (16.28)–(16.29). Для значений критической температуры магнитного фазового перехода первого рода — $T_{cc} \sim 4,2 \div 6$ К, температуры магнитного фазового перехода второго рода (температуры блокирования) для мвлых кластеров — $T_0 \sim 20 \div 30$ К, молярного объема — $V_m = 14,4 \cdot 10^{-29}$ м³, $1/\eta \sim 1,5 \cdot 10^{11}$ Па, $\alpha \sim 1$ Дж/м² получается зна-

чение $R_{cr} \sim 1$ нм, что находится в соответствии с экспериментальными оценками на уровне $R_{cr} \sim 1,5 \div 2$ нм. Признаки магнитных фазовых переходов первого рода наблюдались на малых кластерах других оксидов железа (см., например, литературные ссылки в [21]), однако отсутствовали для кластеров металлов (Fe, Co, Ni), что, вероятно, связано с меньшей сжимаемостью этих материалов.

Важным фактором, определяющим возникновение или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода, является давление. Согласно термодинамической модели магнитных фазовых переходов в нанокластерах (16.27), критическая точка переходов уменьшается с ростом внешнего давления P согласно

$$T_{C0} = T_0(1 - \beta\eta P). \quad (16.30)$$

Изменение внешнего давления на кластер на величину от P_0 на ΔP приводит к изменению температуры магнитного перехода кластера на величину

$$\Delta T_{C0} = T_0 \left[1 - \beta\eta \left(P_0 + \Delta P + \frac{2\alpha}{R} \right) \right] - T_{C0}. \quad (16.31)$$

Откуда

$$\Delta T_{C0} = -T_0\beta\eta\Delta P. \quad (16.32)$$

Тогда

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} = \Delta P \left(\frac{2\alpha}{R} + P_0 - \frac{1}{\beta\eta} \right)^{-1}. \quad (16.33)$$

При $P_0 \ll 2\alpha/R$ можно принять, что

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} = \Delta P \left(\frac{2\alpha}{R} - \frac{1}{\beta\eta} \right)^{-1}. \quad (16.34)$$

Рассчитанные по формуле (16.27) в зависимости от $T/T_{CC} = T/(\gamma T_{C0})$ значения относительной намагниченности при различных давлениях представлены на рис. 16.25 [26].

Давление P_6 соответствует значениям $T/T_{CC} = 1$ ($\gamma = 1$) — кривая 6 (магнитные фазовые переходы первого рода). Давление $P_7 = 0,95P_6$ соответствует $T/T_{CC} = 1,2$ — кривая 7 (магнитные фазовые переходы второго рода). Давление $P_5 = 1,05P_6$ соответствует $T/T_{CC} = 0,8$ — кривая 5 и т. д. Давление $P_1 = 1,25$ соответствует $T/T_{CC} = 0$ — кривая 1. Приведенные зависимости намагниченности свидетельствуют об уменьшении температуры фазового перехода с ростом давления. Эти расчеты позволяют сделать также вывод о том, что увеличение давления должно приводить к повышению вероятности перехода кластера в немагнитное состояние за счет магнитных фазовых переходов первого рода.

Таким образом, действие давления на кластерную наносистему должно привести к уменьшению эффективных точек Кюри или Нееля для магнитных фазовых переходов. Существует простой способ создания избыточного давления в ограниченной емкости путем замораживания в ней

воды. При этом объем льда на 8 % превосходит объем воды и может создавать давления до 1 ГПа в порах нанометрового размера.

Для исследования эффектов гидратации и замораживания наноструктуры и действия давления на кластер при замораживании воды в нанопорах были проведены две серии опытов с нанокластерными системами, включающими кластеры оксигидроксида железа в ионообменной смоле — сульфокатионите и в железонакопительном белке — ферритине в сухом и гидратированном состояниях.

Как и для кластеров ферригидрита, мессбауэровская спектроскопия представляет здесь эффективный способ исследования магнитных фазовых переходов в нанокластерах.

Кластеры оксигидроксида железа получались в порах сульфокатионита (сополимера стирола и дивинилбензола) путем ионного обмена из водного раствора хлорида железа, обогащенного изотопом ^{57}Fe с последующим осаждением кластеров гидроксида железа с помощью NaOH [26]. Таким путем были получены кластеры с размерами около 3 нм в сухой и гидратированной наносистеме. Ферритин (ферритин лошади) с молекулярной массой 400 000 включал полностью сформированное ядро типа $(\text{FeOOH})_8(\text{FeOPO}_3\text{H})$ со средним размером 6 нм.

Как и для кластеров ферригидрита, мессбауэровская спектроскопия представляет здесь эффективный способ исследования магнитных фазовых переходов в нанокластерах. Спектры обрабатывались с выделением квадрупольного дублета и магнитной СТС с учетом распределения магнитных полей. Мессбауэровские спектры кластеров гидроксида железа в сухом и гидратированном состояниях показаны на рис. 16.26 и 16.27.

Основное различие в спектрах кластеров гидроксида железа проявляется между гидратированными и сухими образцами в диапазоне температур $8,5 \div 15$ К.

Так, при замораживании наносистемы доля квадрупольного дублета возрастает при $T = 10$ К от 7,2 до 17,2 %. Данные по изменению спектров сульфокатионита свидетельствуют о том, что после гидратации увеличивается интенсивность центрального квадрупольного дублета. Например, сравнение спектров сухих образцов сульфокатионита, содержащего кластеры оксигидроксида железа, при $T = 13$ К (рис. 16.26) и спектров гидратированных образцов при $T = 10$ К (рис. 16.27) позволяет сделать

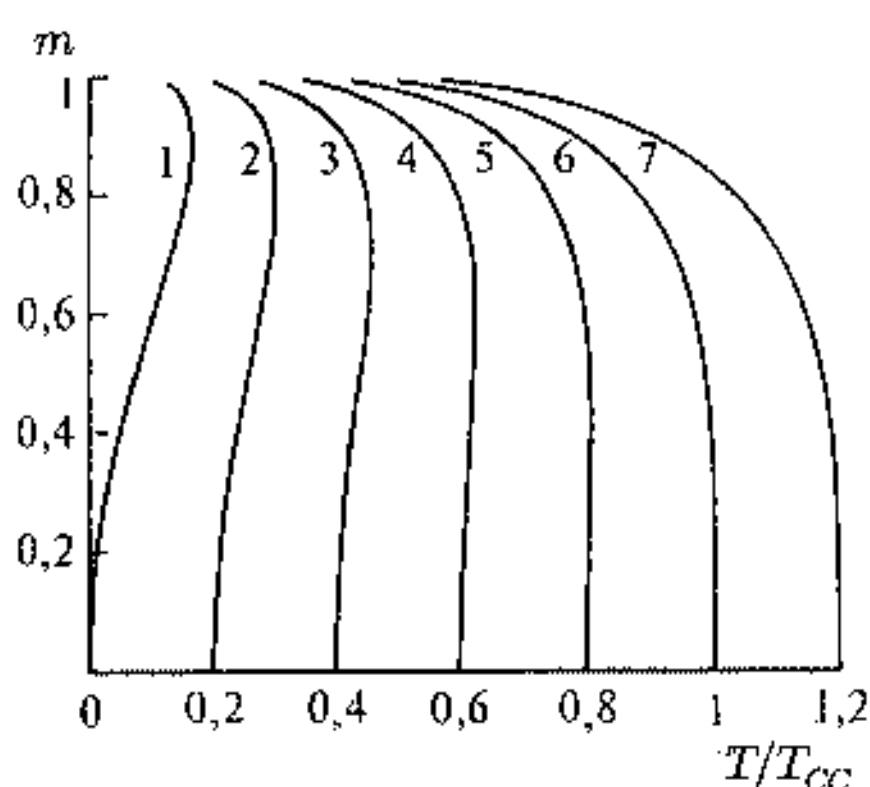


Рис. 16.25. Температурные зависимости относительной намагниченности для кластеров при различных давлениях P : 1 — $P_1 = 1,25P_6$; 2 — $P_2 = 1,2P_6$; 3 — $P_3 = 1,15P_6$; 4 — $P_4 = 1,1P_6$; 5 — $P_5 = 1,05P_6$; 6 — $P_6 = 10^9$ Па; 7 — $P_7 = 0,95P_6$ [26]

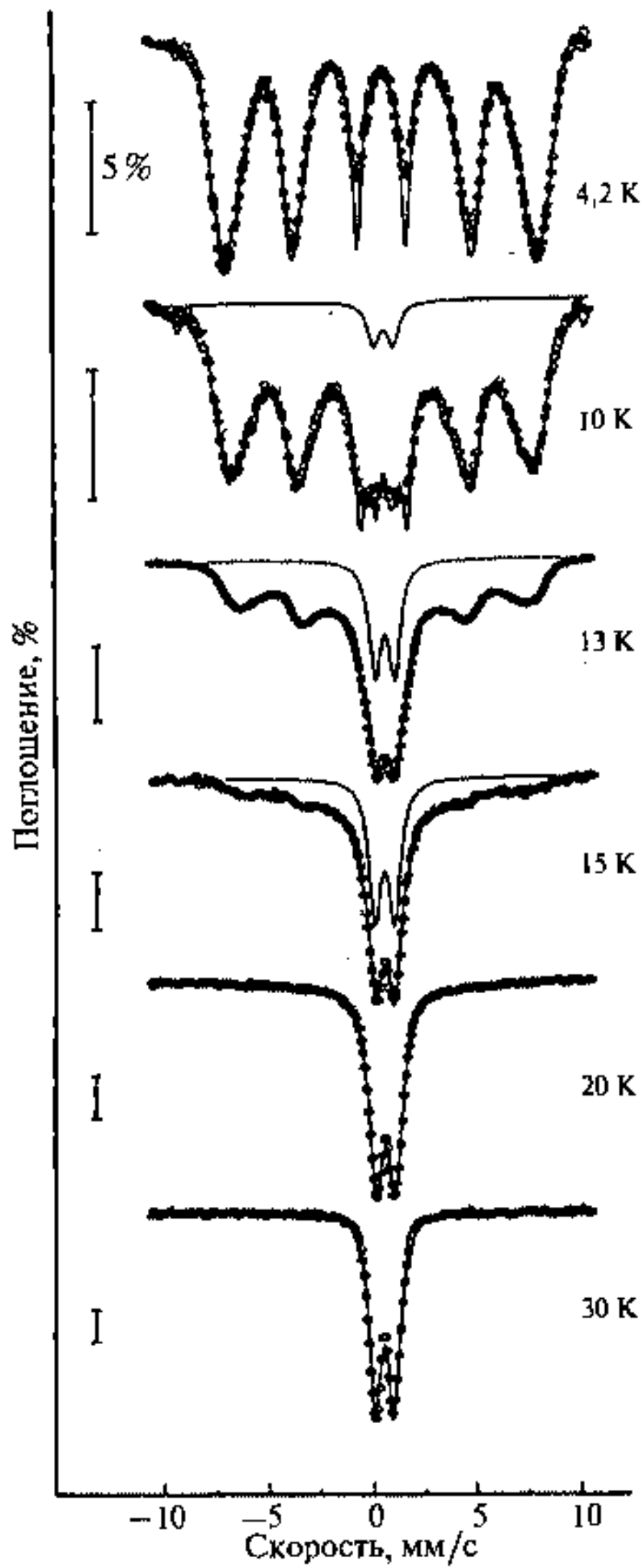


Рис. 16.26. Мессбауэровские спектры кластеров оксигидроксида железа в сухом сульфокатионите при различных температурах измерения [26]

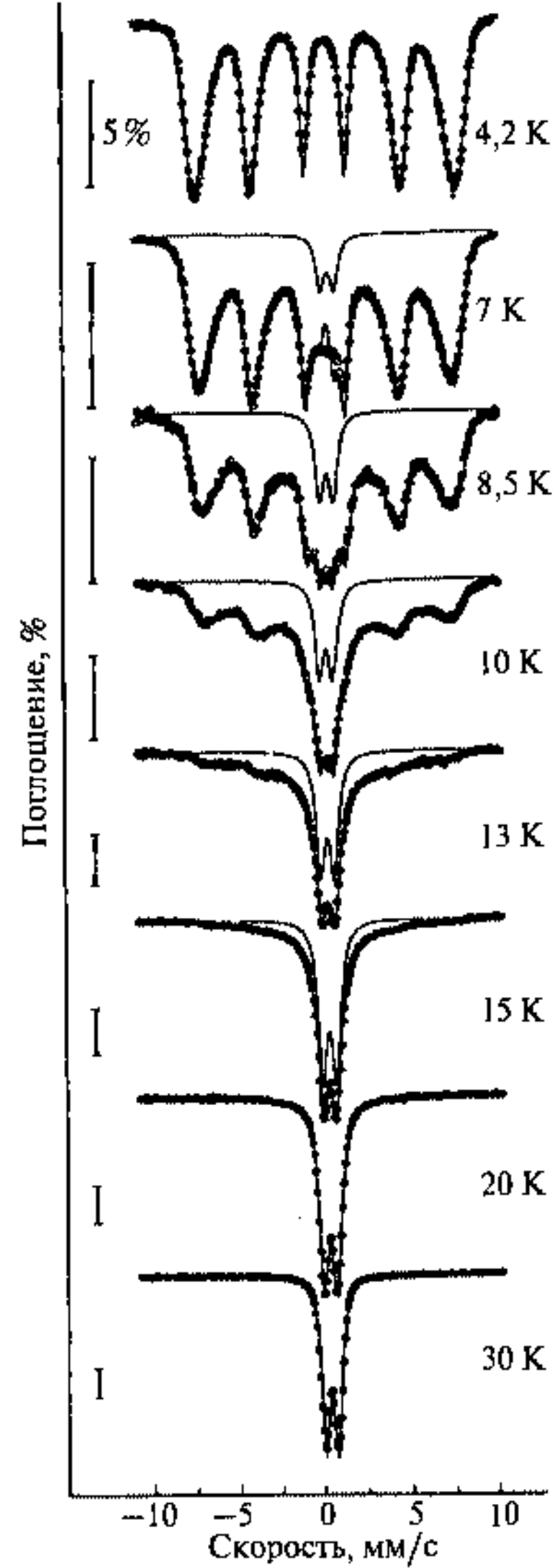


Рис. 16.27. Мессбауэровские спектры кластеров оксигидроксида железа в гидратированном сульфокатионите при различных температурах измерения [26]

вывод об идентичности этих спектров, а следовательно, о существовании температурного сдвига магнитного фазового перехода при гидратации. Этот переход полностью обратим.

На рис. 16.28 представлены мессбауэровские спектры ферритина в сухом и гидратированном состоянии при $T = 30$ К и 34 К.

В гидратированном состоянии ферритина, подобно сульфокатиониту, увеличивается доля парамагнитного дублета по сравнению с сухим образцом. Сравнение спектров позволяет определить величину сдвига температуры магнитного фазового перехода $\Delta T = 3 \div 4$ К.

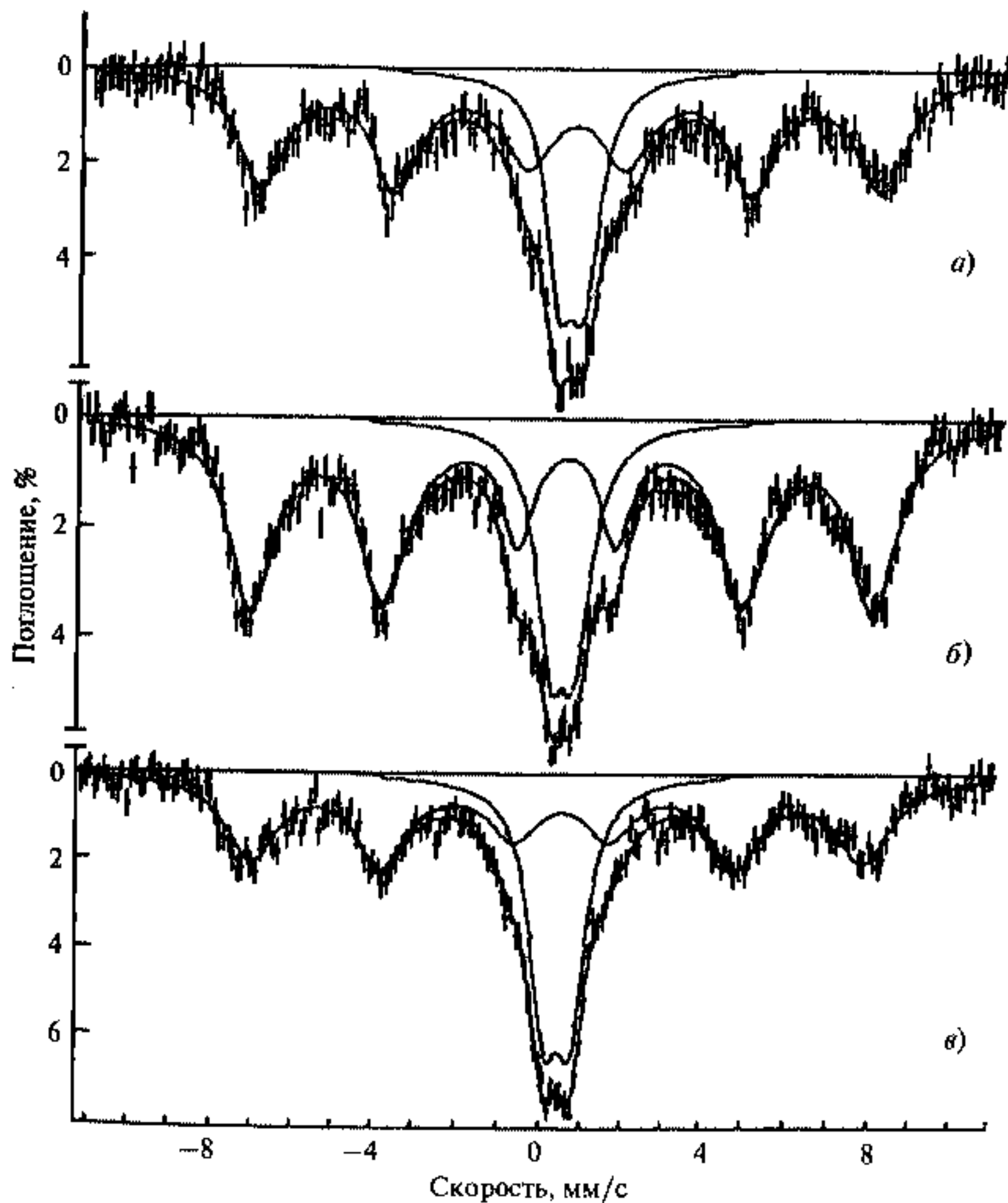


Рис. 16.28. Мессбауэровские спектры ферритина в гидратированном состоянии, $T = 30$ К (а) и сухом состоянии: б) $T = 30$ К; в) $T = 34$ К

Перед тем как начать рассмотрение магнитных фазовых переходов или суперпарамагнитного поведения наносистем целесообразно остановиться на общих причинах действия гидратации на эти наносистемы и проявления их в мессбауэровских спектрах. Гидратация сильно набухающего катионита и ферритина приводит к увеличению объема образца и, следовательно, к увеличению расстояния между кластерами. Следствием этого становится уменьшение магнитной дипольной энергии взаимодействия между кластерами

$$E_M \sim \frac{M^2}{R^3}, \quad (16.35)$$

где M — магнитный момент кластера, R — расстояние между кластерами.

В катионите и ферритине кластеры оксидов железа отделены друг от друга полимерной сеткой или глобулой белка на расстояние десятка нанометров, что исключает обменное взаимодействие непосредственно между кластерами и уменьшение этого взаимодействия непосредственно между кластерами при увеличении объема наносистемы. Для кластера с размером 5 нм уменьшение магнитной дипольной энергии E_M кластера на расстоянии в 10 нм дает величину порядка 10^{-24} Дж ($M \sim N^{1/2}$, где N — число атомов в кластере), в то время как энергия магнитной анизотропии $E_a = KV$ для тех же кластеров с $K = 1 \cdot 10^5$ Дж/м³ составляет $E_a \sim 10^{-21}$ Дж, что на три порядка больше E_M . Таким образом, гидратация не влияет на время суперпарамагнитной релаксации и не может привести к наблюдаемому изменению мессбауэровского спектра.

Другое следствие действия гидратации полимера и биополимера — возникновение давления в ячейке и порах при замораживании воды и переходе воды в фазу льда.

При этом избыточное давление на кластер определяется в основном деформацией полимерной матрицы при увеличении объема воды, сопровождающем ее кристаллизацию. Развиваемое в матрице напряжение, соответствующее деформации, передается на кластер или непосредственно от матрицы, или через фазу льда. Избыточное давление можно оценить следующим образом:

$$\Delta P = \frac{1}{\eta_m} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), \quad (16.36)$$

где η_m — сжимаемость матрицы при температуре кристаллизации воды, V_1 и V_2 — объем ячейки матрицы до и после кристаллизации воды. Поскольку $V_2/V_1 = (V_1 + \Delta V)/V_1 = 1 + \Delta V/V_1$ при $\Delta V/V_1 \ll 1$, можно полагать, что

$$\Delta P = \frac{1}{\eta_m} \frac{\Delta V}{V_1}. \quad (16.37)$$

При плотности льда (при $T = 0^\circ \text{C}$) $\rho_{\text{л}} = 0,917$ кг/м³ и плотности воды $\rho_{\text{в}} = 0,999$ кг/м³ получаем $\Delta V/V_1 \approx 0,09$.

Таким образом, избыточное давление на кластер в гидратированной замороженной органической матрице, для которой $1/\eta_m = (5 \div 10) \cdot 10^9$ Па

составляет величину $\Delta P = (0,45 \div 9) \cdot 10^9$ Па, что сравнимо с давлением в кластере с радиусом 1,5 нм, развиваемом за счет поверхностного натяжения. Так, при $\alpha = 1$ Дж/м², $P_\alpha = 2\alpha/R = 10^9$ Па. Такое давление может привести к увеличению энергии магнитной анизотропии кластера, особенно если учесть расположение кластера в ячейке или в поре полимера (взаимодействие части кластера с участком полимерной сетки). В этом случае следует ожидать увеличения времени суперпарамагнитной релаксации и, как следствие, увеличения магнитной доли СТС и уменьшения доли центрального дублета. Однако данные эксперимента противоречат этому предположению.

В то же время, если рассмотреть этот эффект в рамках термодинамической модели магнитных фазовых переходов, учитывающей влияние давления на кластер (см. (16.33), (16.34)), то можно оценить изменение температурного сдвига при воздействии давления. Рост давления приводит к уменьшению температуры магнитного фазового перехода на величину

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} \sim \frac{1}{\eta} \left(\frac{2\alpha}{R} - \frac{1}{\beta\eta} \right)^{-1} \frac{\Delta V}{V}. \quad (16.38)$$

Оценка ΔT_{C0} может быть проведена с учетом следующих параметров: $P_\alpha \sim 10^9$ Па, $\beta \sim 10^2$, $\eta \sim 10^{-11}$ м²/Дж и $1/N \sim 10^{-28}$ м³. В итоге

$$\Delta T_{C0} = (0,1 \div 1,0) T_{C0}. \quad (16.39)$$

Таким образом, уменьшение ΔT_{C0} по порядку величины может достигать величины T_{C0} .

Величину ΔT_{C0} можно оценить из мессбауэровских спектров (рис. 16.26–16.28), в которых интенсивность дублета в спектрах гидратированных образцов при некоторой температуре равна соответствующей интенсивности дублета в спектрах сухих образцов, измеренных при более высокой температуре.

Такое сравнение дает для кластеров в катионите и ферритине величину температурного сдвига $\Delta T_{C0} = 3 \div 4$ К, что находится в согласии с термодинамическими оценками.

Необходимо отметить, что в формуле (16.38) член $\Delta T_{C0}/T_{C0}$ пропорционален $\Delta V/V$. Однако коэффициент пропорциональности сильно зависит от разности $(2\alpha/R - 1/(\beta\eta))^{-1}$. В результате получаем, что для кластера с определенным размером, большой сжимаемостью и магнитострикцией можно ожидать сильного возрастания этого коэффициента и, как следствие, сильного возрастания чувствительности к избыточному давлению. Тогда относительно небольшое давление ($10^5 \div 10^6$ Па) может перевести кластер из магнитоупорядоченного состояния в немагнитное (парамагнитное) состояние. Все предыдущие эффекты объяснялись на основе магнитных фазовых переходов первого рода. Однако первоначальное уширение линий как в сухих, так и гидратированных образцах может быть следствием суперпарамагнитного поведения кластеров. В результате в подобной наносистеме магнитные фазовые переходы могут проходить на фоне суперпарамагнетизма.

16.4.2. Наноструктуры

Магнитные фазовые переходы первого рода, стимулированные межкластерными напряжениями и дефектами, возникают в наносистемах, содержащих более крупные нанокластеры с размерами $20 \div 50$ нм. Такие наноструктуры образуются в твердотельных химических реакциях, например при спекании кластеров, и характеризуются значительными межкластерными взаимодействиями. Подобная наноструктура, включающая кластеры α - и γ -оксидов железа, кроме магнитных фазовых переходов первого и второго рода, обладает еще магнитным фазовым переходом слабый ферромагнетик — антиферромагнетик и нового типа магнитным фазовым переходом с образованием двойниковых наноструктур.

Магнитные фазовые переходы первого рода

Магнитные фазовые переходы, подобные переходам в кластерах ферригидрита ($1 \div 3$ нм) [22], наблюдались в наноструктуре α - и γ -оксидов железа, образованной при начале спекания кластеров в твердотельной химической реакции [27].



Рис. 16.29. Изображения с помощью атомно-силового микроскопа наноструктуры α - и γ -оксидов железа. Масштаб изображения по горизонтали и вертикали — 500 нм [27]

Изображения этой наноструктуры, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, показаны на рис. 16.29.

Кластеры имеют овальную форму с четко обозначенными границами и находятся в контактном взаимодействии друг с другом. Размеры кластеров от 20 до 50 нм.

Для того чтобы заглянуть внутрь каждого кластера и наблюдать магнитные фазовые переходы первого рода, несмотря на значительное распределение кластеров по размерам, эффективным методом является мессбауэровская спектроскопия.

На рис. 16.30 приведены мессбауэровские спектры наноструктуры α - и γ -оксидов железа при разных температурах измерения.

С повышением температуры наблюдаются магнитные фазовые переходы из упорядоченного магнитного состояния наноструктуры, которому соответствует магнитная СТС, в парамагнитное (суперпарамагнитное) состояние. При 77 К спектры состоят из двух систем магнитной СТС, соответствующих α - Fe_2O_3 (магнитная индукция на ядре $B_{\text{in}} = 52$ Тл, квадрупольное расщепление $\Delta E_Q = -0,29$ мм/с) и γ - Fe_2O_3 ($B_{\text{in}} = 47,2$ Тл, $\Delta E_Q = 0$ мм/с), а также некоторого вклада размытой СТС в виде монолинии (около 10 %). С повышением температуры вплоть до $T = 120$ К в спектрах появляется квадрупольный дублет с $\Delta E_Q = 0,78$ мм/с и изомерным сдвигом относительно металлического железа $\delta = 0,42$ мм/с, однако общий характер спектров не меняется. Начиная с $T = 120$ К происходит трансформация спектров, которые теперь могут быть представлены всего одной системой магнитной СТС ($B_{\text{in}} = 51,3$ Тл, $\Delta E_Q = 0$ мм/с). Природу этой трансформации мы обсудим в других пунктах, здесь же сосредоточимся на характеристиках магнитного фазового перехода первого рода. Мессбауэровские спектры в диапазоне $T = 120 \div 300$ К характеризуются обратимыми превращениями магнитной СТС в парамагнитный дублет без заметного смещения или уширения линий, характерных для магнитных фазовых переходов второго рода или суперпарамагнетизма, что свидетельствует о наличии магнитных фазовых переходов второго рода, когда намагниченность материала исчезает скачком. Эти переходы происходят при перераспределении критических температур $T_{C0} = 120 \div 300$ К, пониженных по сравнению с T_0 для массивных образцов α - и γ - Fe_2O_3 (856 и 965 К соответственно). Отсутствие суперпарамагнетизма для таких больших кластеров становится очевидным из оценки с помощью формулы (16.4). Если принять константу магнитной анизотропии $K \approx 10^5$ Дж/м³ и $\tau_0 = 10^{-9} \div 10^{-10}$ с, то время релаксации магнитного момента τ будет на несколько порядков величины превышать время измерения (период ларморовой прецессии ядра $^{57}\text{Fe} \sim 10^{-8}$ с). Таким образом, суперпарамагнетизм для подобных наноструктур не оказывает воздействия на их магнитные свойства и не может привести к понижению T_{C0} . В наноструктуре α - и γ - Fe_2O_3 намагниченность и магнитное упорядочение исчезают за счет магнитного фазового перехода первого рода, т. е. скачком от величины $B_{\text{in}} \approx 50$ Тл до $B_{\text{in}} = 0$. Необходимо отметить,

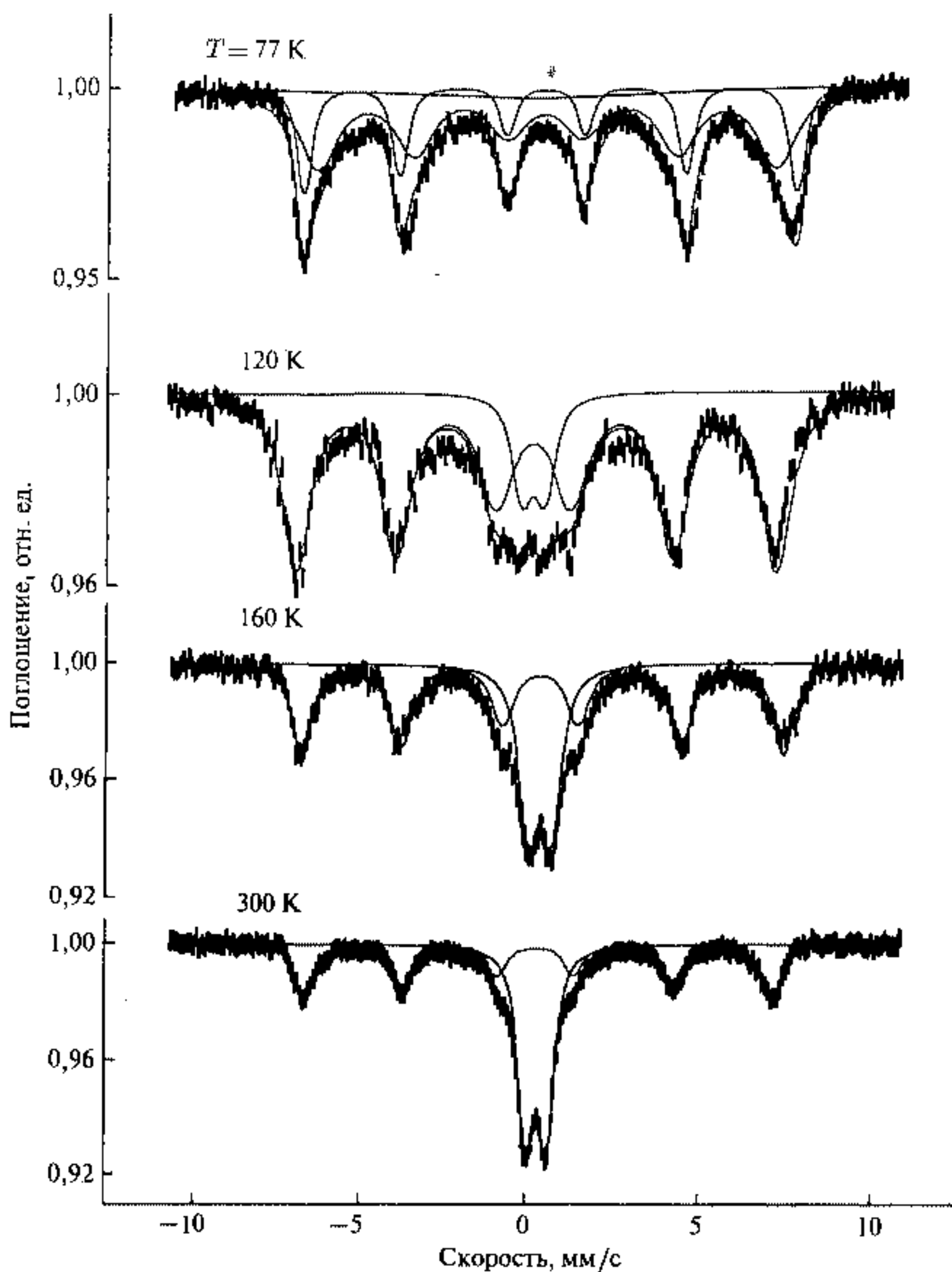


Рис. 16.30. Мессбауэровские спектры наноструктуры α - и γ -оксидов железа при разных температурах измерения [26]

что для изолированных кластеров ферригидрита существовал критический размер кластера $R_{cr} \sim 1,5$ нм, при уменьшении которого кластер скачком переходил в парамагнитное состояние. Существовала также узкая область температур $4,2 \div 10$ К, характерная для фазовых переходов

первого рода. Эти эффекты связывались с влиянием давления за счет поверхностного натяжения.

Для кластеров $20 \div 50$ нм давление за счет поверхностного натяжения должно быть на порядок меньше, кроме того, сильное межкластерное взаимодействие уменьшает величину α . Следовательно должны быть другие причины, вызывающие магнитные фазовые переходы и уменьшение T_{C0} в такой наноструктуре, соответствующие величинам $\gamma \geq 1$. Эти причины надо искать в композиции наноструктуры. Предполагаются следующие источники внутренних напряжений наносистемы, приводящие к магнитным фазовым переходам первого рода:

- 1) спекание кластеров, которое сопровождается образованием контактов и шеек, с размерами несколько нанометров, что позволяет развивать давление до 1 ГПа,
- 2) сильное взаимодействие нанокластеров с разными удельными объемами элементарной ячейки корунда ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и шпинели ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$),
- 3) максимальная величина плотности дислокаций для кластеров оксидов железа с размерами $30 \div 50$ нм.

Распределение плотности дислокаций между кластером и межкластерной средой следует из термодинамической модели (см. (13.11)–(13.16)) в виде формулы [28]

$$\frac{c_V}{c_0} = \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{r}{R}\right)^3 - 1} + \exp \left\{ \frac{(\Delta\mu^0(P_0) + \frac{2\alpha V}{aR})}{kT} \right\} \right]^{-1}, \quad (16.40)$$

где c_V — концентрация дефектов в кластере, c_0 — максимальная концентрация дефектов в межкластерной среде, r — толщина слоя межкластерной среды, R — радиус кластера, V — объем дефекта, $\Delta\mu^0$ — величина стандартного химического потенциала, a — постоянная кристаллической решетки материала, α — коэффициент поверхностного натяжения. Это выражение дает максимум дефектов для оксидов железа при $40 \div 50$ нм. Для кластеров меньших размеров поверхностное давление достаточно, чтобы выжать дефекты из кластера и, таким образом, кластер малых размеров не имеет дефектов. Увеличение размера кластера, естественно, приводит к уменьшению доли его поверхности и связанных с ней дефектов и, следовательно, к уменьшению дефектов в наносистеме вплоть до перехода ее к массивному состоянию.

Если следовать этой модели, должен существовать максимум дефектов, который приводит к возникновению некоторого критического размера в несколько десятков нанометров в наносистеме, менее которого в кластере начинают происходить магнитные фазовые переходы первого рода, а более — магнитные фазовые переходы второго рода, характерные уже для массивных материалов.

*Магнитные фазовые переходы слабый ферромагнетизм
(неколинеарный антиферромагнетизм) — антиферромагнетизм
(колинеарный антиферромагнетизм)*

Для кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCo_3 , CoCO_3 , MnF_2 и орторомбических кристаллов со структурой редкоземельных ферритов состава MeFeO_3 (Me — редкоземельный элемент) наблюдается слабый ферромагнетизм [10]. Этот эффект связан с состоянием антиферромагнетика, в котором имеется некоторая небольшая степень неколинеарности намагниченности подрешетки. Неколинеарность намагниченности подрешеток антиферромагнитной структуры была рассчитана на основе влияния слабых магнитных взаимодействий и возникала с повышением температуры как следствие неустойчивости скомпенсированного антиферромагнетизма [29].

Как уже отмечалось, в наноструктуре $\alpha\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающая кубической структурой шпинели, и фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой корунда, обладающая ромбоэдрической решеткой. Для массивного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует магнитный фазовый переход, известный также как переход Морина, характеризующийся температурой $T_M \approx 260$ К, при котором вещество скачком изменяет тип магнитного упорядочения. Так, при $T_M < 260$ К имеет место колинеарный антиферромагнетизм, а при $T > 260$ К — неколинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм). Такой переход обусловлен типом внутренней симметрии кристалла, в котором возможны искажения кристаллической решетки с повышением температуры, что сопровождается поворотом спинов атомов на 90° . В мессбауэровских спектрах фазовый переход колинеарность — неколинеарность магнитных моментов подрешеток прослеживается по изменению знака и величины квадрупольного расщепления спектра, обладающего магнитной СТС:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (16.41)$$

где q — градиент кристаллического поля, Q — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe , θ — угол между направлением спина атома и направлением градиента кристаллического поля на ядре, e — заряд электрона. Высокотемпературная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствует $\Delta E_Q = +0,2$ мм/с, низкотемпературная — $\Delta E_Q = -0,3$ мм/с. Особенности этого перехода для наноструктуры можно выявить из рассмотрения данных по ΔE_Q и δ , представленных на рис. 16.31.

Низкотемпературная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметром $\Delta E_Q = -0,3$ мм/с соответствует колинеарному антиферромагнетизму, а выше $T = 120$ К происходит переход в состояние неколинеарного магнетизма с $\Delta E_Q = 0,0 \div 0,1$ мм/с. В результате для этой наносистемы температура перехода понижена до $T_M \approx 120$ К, причем высокотемпературная фаза имеет меньшее значение ΔE_Q . В результате в наноструктуре $\alpha\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит скачкообразный магнитный фазовый переход первого рода из колинеарного ферромагнетика в неколинеарный (обладающий слабым

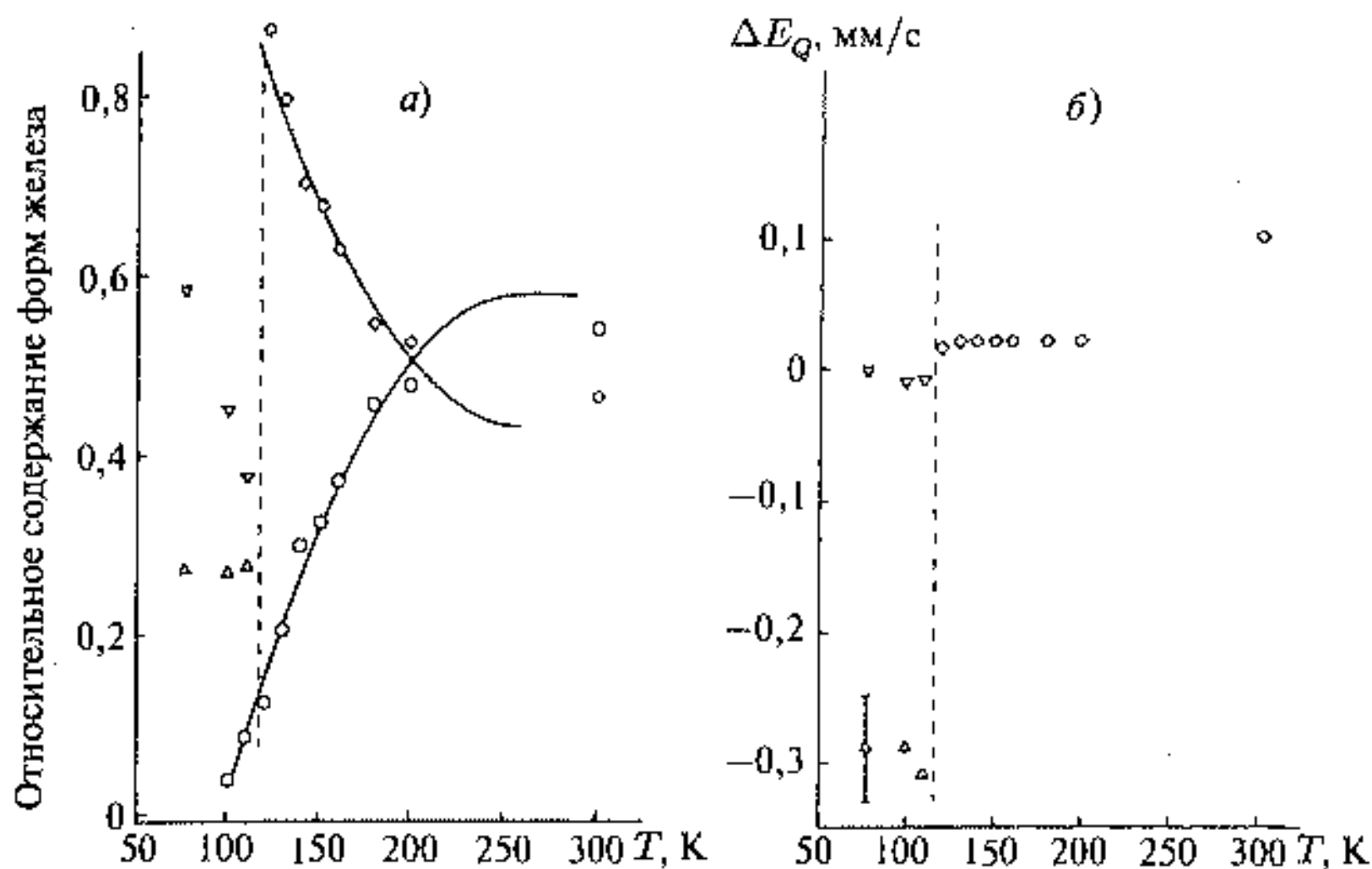
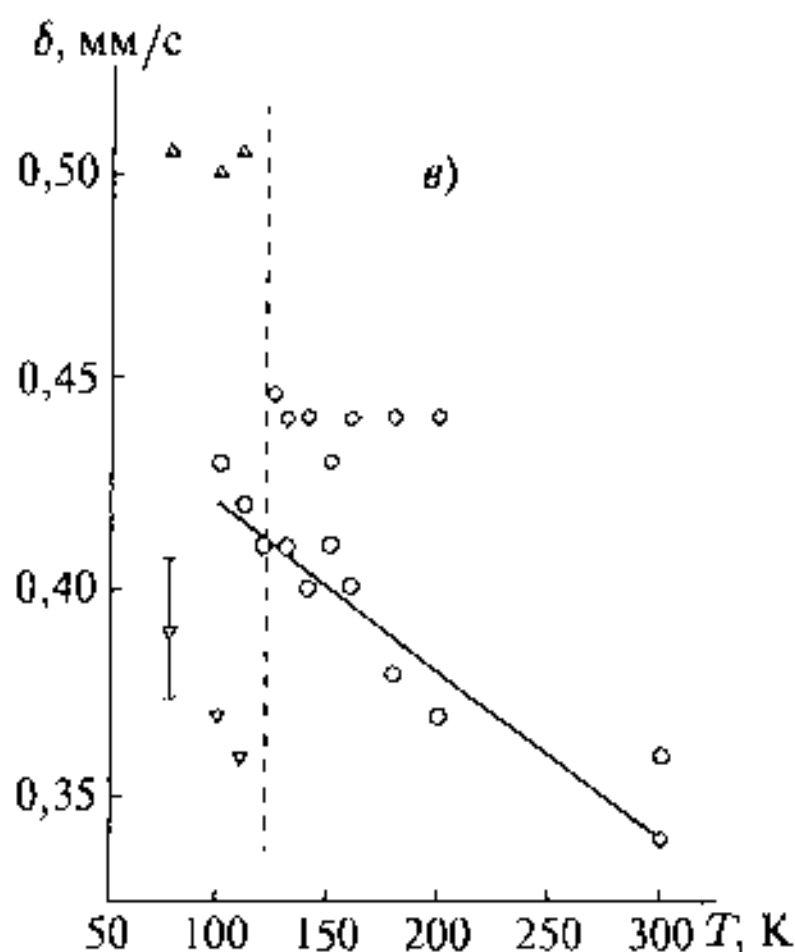


Рис. 16.31. Результаты компьютерного моделирования мессбауэровских спектров наноструктуры α - γ - Fe_2O_3 : температурные зависимости спектральных площадей различных форм железа (а), квадрупольного сдвига ΔE_Q магнитной СТС (б) и измеренного сдвига δ (в) для различных фаз наноструктуры: \circ — парамагнитная фаза (квадрупольный дублет); ∇ — магнитная фаза γ - Fe_2O_3 ; Δ — магнитная фаза α - Fe_2O_3 ; \circ — магнитная двойниковая фаза Fe_2O_3 . Пунктирной линией обозначена область фазового перехода Морина



ферромагнетизмом). Понижение T_M связано с соотношением магнитной дипольной энергии (E_M) и обменной энергии (E_{E_x}). Действительно, угол коллинеарности $\alpha \sim E_M/E_{E_x}$ [10], а поскольку с уменьшением размера кластера понижается E_{E_x} , что следует из понижения T_{C0} для наносистемы, то возрастает вероятность неколлинеарного антиферромагнетизма. В результате переход Морина происходит уже при $T = 120$ К.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство для перехода Морина в наноструктуре. Несмотря на широкое распределение кластеров по размерам, фазовый переход происходит при фиксированной температуре $T_M \approx 120$ К без промежуточных температур, которые могли бы

растягиваться от $T_M = 260$ К для очень больших кластеров до 120 К. Однако этого не происходит. Это свидетельствует о коллективном превращении всей наноструктуры, когда фазовый переход в одном кластере инициирует фазовый переход всего образца. Подобные фазовые переходы с коллективным превращением всего образца наблюдаются, например, при переходе аустенита в мартенсит в углеродных сталях (мартенситные переходы) [30].

*Коллективные магнитные фазовые переходы
с образованием двойниковых наноструктур*

Обратимся к данным на рис. 16.30. При низких температурах $T < 120$ К в наноструктуре присутствуют обе фазы α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 . При температурах выше $T = 120$ К кроме перехода Морина происходит превращение α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 в одну общую структуру, подобную по параметру ΔE_Q α - Fe_2O_3 фазе, но с сохранением структур α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 фаз по данным рентгеноструктурного анализа. Температурные зависимости изомерного сдвига (рис. 16.31 в) свидетельствуют о резком изменении δ при $T = 120$ К. В результате δ для α -фазы уменьшается, а для γ -фазы возрастает скачком до средней величины $\delta = 0,45$ мм/с.

Эти данные свидетельствуют о том, что в наноструктуре происходят коллективные превращения γ - и α -фаз в α -подобную фазу с сохранением кубической симметрии шпинели. Подобный эффект можно объяснить на основе образования двойниковой структуры. Явление двойникового известно при процессах кристаллизации, при механических деформациях и спекании зародышей. Двойникование происходит при быстром тепловом расширении или сжатии и при нагревании деформированных кристаллов [31].

Для наносистемы в процессе ее образования происходит спекание зародышей оксидов железа с последующим быстрым охлаждением, что приводит к образованию сильно взаимодействующих кластеров. Это взаимодействие приводит к возникновению напряжений и давлений на кластеры, вызывает магнитные фазовые переходы первого рода и снижение критических точек магнитных фазовых переходов T_{C0} .

Таким образом, двойниковые переходы в наносистемах приводят к возникновению своеобразного фазового перехода наногетерофазной α - γ -системы оксидов железа в однофазную (по данным мессбауэровской спектроскопии) двойниковую наноструктуру, в которой γ -фаза подстраивается под α -фазу (в этом случае изомерный сдвиг возрастает). Подобный переход представляет, видимо, новое свойство гетерогенной наносистемы, в которой инициатор перехода — кластер, обладающий коллективным фазовым переходом первого рода из коллинеарного антиферромагнетика в неколлинеарный с поворотом спина на 90° (переход Морина), вызывает коллективный переход в двойниковую наноструктуру. Действительно, температура фазовых переходов двойникового T_D совпадает с температурой фазовых переходов антиферромагнетик — слабый ферромагнетик T_M . В результате коллективный переход Морина, который весьма чувствителен к дефектам, в наноструктуре инициирует фазовый переход нового типа.

Подобный фазовый переход с образованием двойниковой структуры наблюдался в нанокристаллах ZrO_2 .

Магнитные фазовые переходы в наноструктурах, подвергнутых действию давления со сдвигом

Действие давления со сдвигом приводит к наноструктурированию массивного вещества и к уменьшению размеров нанокристаллитов до $5 \div 10$ нм. Одновременно пластическая деформация приводит к генерации большого количества дефектов, влияющих на магнитные свойства наноструктур, и в частности на характер и критические параметры магнитных фазовых переходов. В этой связи, для нанокомпозитов, включающих нанокластеры α - γ -оксидов железа, которые позволяют сохранять в наносистеме напряжения и дефекты после снятия давления и сдвига, можно наблюдать магнитные фазовые переходы первого рода и дальнейшее снижение критических температур T_{C0} , обусловленные увеличением плотности дефектов. Для массивных тел наноструктурирование также должно приводить к сдвигу критических точек магнитных фазовых переходов и изменению характера магнитных фазовых переходов (с первого рода на второй или наоборот).

Здесь мы остановимся на магнитных фазовых переходах в двух типах наносистем на основе: 1) нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размерами $20 \div 50$ нм (см. предыдущий пункт) и 2) металлического европия. Наносистема 1 включала образцы нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размерами $20 \div 50$ нм (образец 1.1) и нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размерами $20 \div 50$ нм с добавкой 50% мономерного акриламида (образец 1.2). Наносистема 2 состояла из образцов металлического Eu (образец 2.1), металлического Eu с добавкой 1% нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размером $20 \div 50$ нм (образец 2.2) и металлического Eu с добавкой 10% адамантана (образец 2.3) [28, 32].

Установка высокого давления с наковальнями Бриджмена позволяла получать давления до 5 ГПа при одновременном накоплении суммарного сдвига с шаговым изменением 10° за 5 с. В опытах применялось давление 2 ГПа с углом поворота от 120 до 240° .

На рис. 16.32 приведены мессбауэровские спектры наносистемы 1 при комнатной температуре.

Спектр образца 1.1 (см. рис. 16.31 а) состоит из линий магнитной СТС и немагнитного квадрупольного дублета нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 . Действие давлений со сдвигом приводит к незначительному изменению спектра, что проявляется в уменьшении относительного содержания парамагнитного дублета A от 0,33 до $A = 0,28$ (рис. 16.31 б). Гораздо заметнее изменение соотношения доли магнитной СТС и парамагнитного дублета в наносистеме 1.2 (рис. 16.31 в). Действительно, в нагруженном образце доля парамагнитного дублета возросла до величин $A = 0,42$. Известно, что действие давления до 2 ГПа со сдвигом приводит к полимеризации акриламида. После снятия напряжения полимер оставляет неизменными сдви-

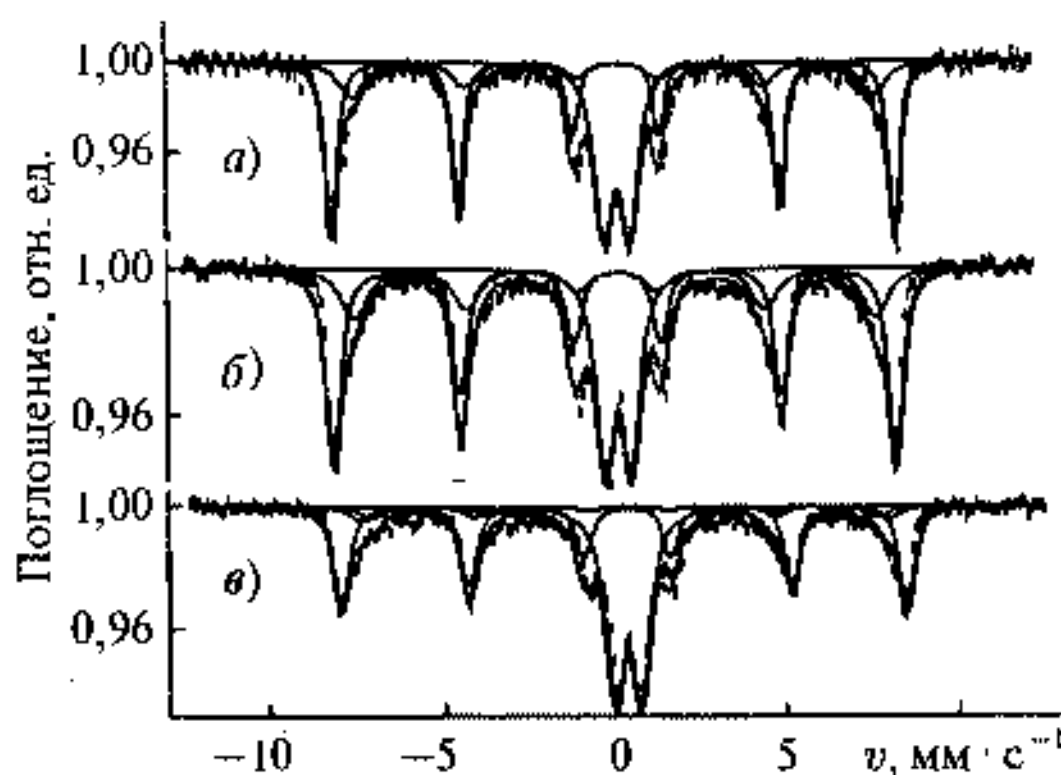


Рис. 16.32. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe наносистемы 1 при комнатной температуре: образец 1.1 (а), образец 1.1 после действия давления 2 ГПа со сдвигом 240° (б), образец 1.2 после действия давления 2 ГПа со сдвигом 240° (в)

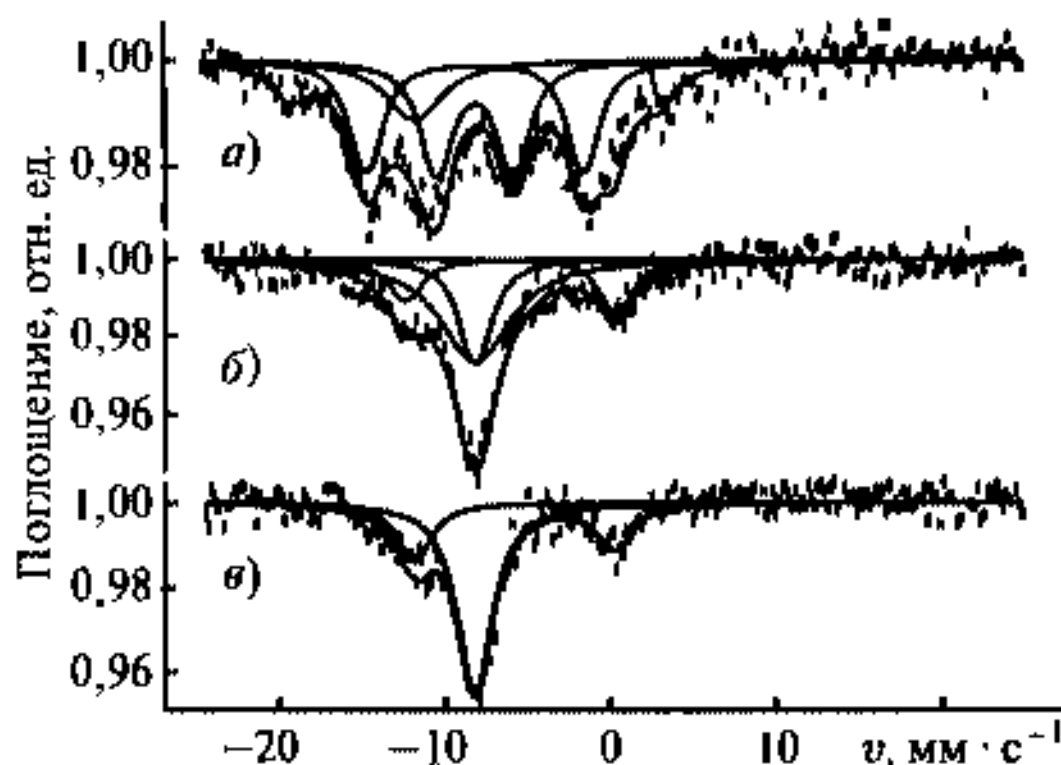


Рис. 16.33. Мессбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктуры 2.1 при $T = 77$ (а), 90 (б) и 100 К (в) после действия давления 20 ГПа с углом поворота наковален 120°

говые деформации на образце нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 , препятствуя их рекристаллизации и восстановлению прежнего фазового равновесия.

На рис. 16.33 приведены мессбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктуры 2.1 при $T = 77$, 90 и 100 К после действия давления со сдвигом.

Спектр при $T = 77$ К состоит из линий магнитной СТС от металлического Eu в магнитоупорядоченном состоянии, уширенной линии от EuO и линии Eu_2O_3 . Неразрешенные компоненты этих линий возникают из-за сложных ядерных переходов ^{151}Eu ($\pm 7/2 \rightarrow \pm 5/2$). Мессбауэровский спектр при $T = 90$ К содержит четыре компоненты — синглет от металлического Eu в немагнитном (парамагнитном) состоянии с узкой линией, уширенную линию от металлического Eu и две линии от EuO

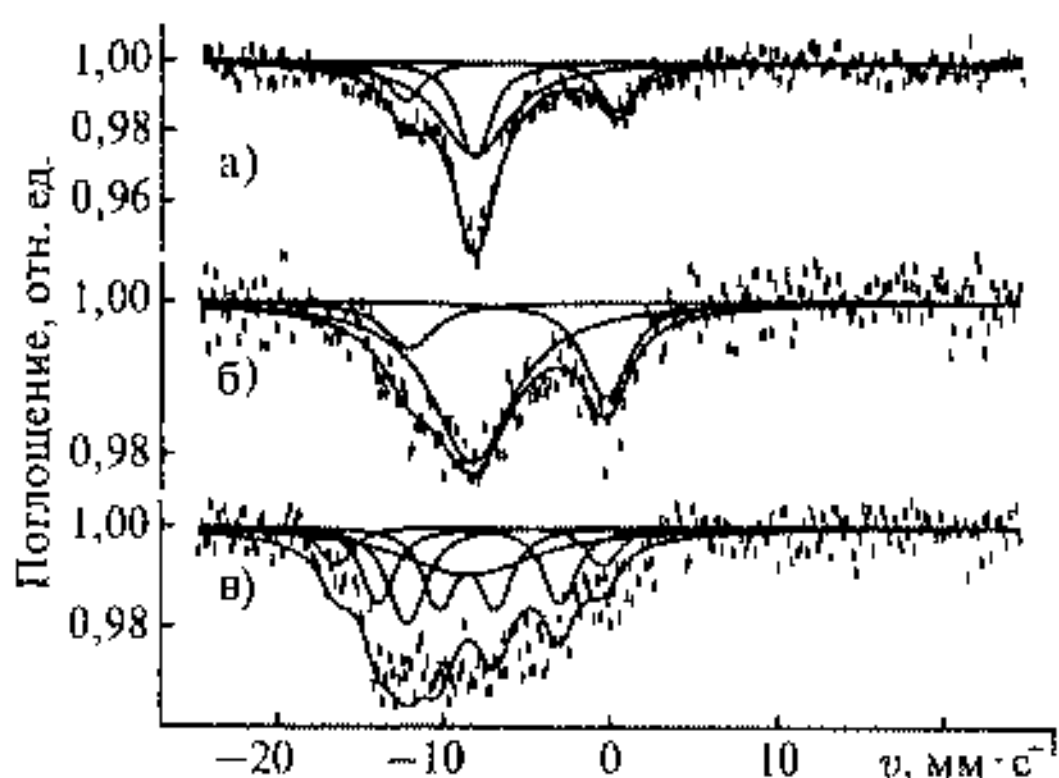


Рис. 16.34. Мессбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктур 2.1 (а), 2.2 (б) и 2.3 (в) при $T = 90$ К после действия 2 ГПа с углом поворота наковален 120°

и Eu_2O_3 . Мессбауэровские спектры ^{151}Eu при $T = 100$ К состоят из трех компонент, соответствующих немагнитному состоянию металлического Eu с узкой линией и линий от EuO и Eu_2O_3 . Следует отметить, что для ненагруженного образца металлического EuO критическая температура магнитного фазового перехода — температура Нееля — $T_N = 87$ К [33], при этом вид спектра аналогичен приведенному на рис. 16.32 в.

На рис. 16.34 сопоставлены мессбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктур 2.1, 2.2, 2.3 при $T = 90$ К после действия давления со сдвигом.

Спектр наноструктуры 2.1, включающий четыре компонента, уже описан (рис. 16.32 б). Спектр наноструктуры 2.2 состоит из трех компонент — широкой линии металлического Eu и линий от EuO и Eu_2O_3 . В спектре наноструктуры 2.3 присутствуют три компонента, отвечающие линиям магнитной СТС металлического Eu в магнитупорядоченном состоянии, очень широкой монолинии металлического Eu и монолинии EuO (рис. 16.33 в).

Мессбауэровский спектр ^{57}Fe наноструктуры 2.2 при $T = 300$ К после действия давления со сдвигом (рис. 16.35) демонстрирует практически полную потерю магнитного упорядочения в кластерах α - и γ - Fe_2O_3 .

Действительно, в спектре наблюдается только квадрупольный дублет, характеризующий парамагнитное состояние иона Fe^{3+} в кластерах.

Анализируя экспериментальные результаты можно сделать следующие выводы:

1. В наноструктуре 1.1, 1.2, 2.2, подвергнутой действию давления со сдвигом, наблюдаются магнитные фазовые переходы первого рода, когда намагниченность наноструктуры исчезает скачком при некоторой критической температуре. Это является следствием того, что для изученных наносистем при повышении температуры измерения от 77 до 300 К наблюдается переход нанокластеров оксидов железа из магнитного состояния, характеризуемого магнитной СТС,

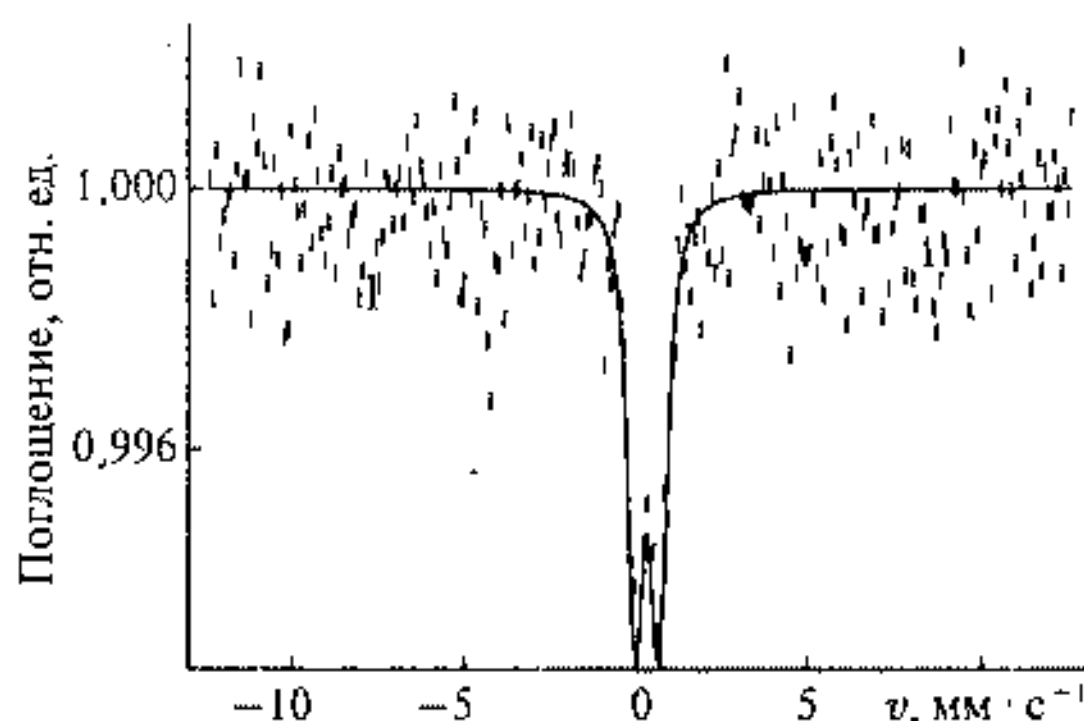


Рис. 16.35. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe наноструктуры 2.2 при комнатной температуре после действия давления 2 ГПа с углом поворота наковален 240°

в парамагнитное состояние без уширения и сдвига линий, т. е. без признаков суперпарамагнетизма.

- Критические температуры магнитных фазовых переходов (T_C или T_N) для наноструктур 1.1, 1.2 и 2.2 с включением оксидов железа значительно ниже температур магнитных фазовых переходов массивных образцов. Введение акриламида (наноструктура 1.2) или металлического Eu (наноструктура 2.2) еще больше понижают критические точки магнитных фазовых переходов в кластерах.
- Для наноструктуры 2.1 нагруженного металлического Eu в противоположность наноструктурам оксидов железа характерен магнитный фазовый переход второго рода. Это следует из того, что выше критической температуры перехода (~ 90 К) в спектре наблюдается суперпозиция узкой линии от немагнитного Eu и широкой линии от неразрешенной магнитной СТС магнитоупорядоченного Eu. Таким образом, температура магнитного фазового перехода T_N для наноструктурированного Eu увеличена до ~ 100 К по сравнению с температурой T_N для массивного металла.
- Добавление к металлическому европию 1% нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 (образец 2.2) или 10% адамантана (образец 2.3) приводит к дальнейшему повышению T_N , что особенно хорошо проявляется для наносистемы 2.3.

Все эти перечисленные свойства характерны для наноструктур с относительно крупными нанокластерами, которые должны сохранять также большую плотность дефектов, образованных действием высокого давления со сдвигом.

Это наводит на мысль попытаться использовать распределение дефектов в наноструктуре, имеющее максимум плотности дефектов в области размеров кластеров $30 \div 50$ нм, для характеристики магнитных свойств наноструктур. Эти критические плотности дефектов должны соответство-

вать критическим размерам кластера при изменении характера магнитного фазового перехода от первого рода — ко второму роду и наоборот.

Наличие максимума на зависимости концентрации дефектов от размера кластера (см. формулу 16.40) характерным образом отражается на температурных зависимостях намагниченности нанокластерной структуры, включающей кластеры различного размера. Термодинамический потенциал наносистемы магнитные кластеры — среда — дефекты с учетом магнитного взаимодействия кластеров записывается в виде суммы

$$G = G_c + G_m, \quad (16.42)$$

где

$$G_c = \nu_V N_V + \nu_S N_S + \mu_v(P_0)n_v + \mu_s(P_0)(n_0 - n_v) + \alpha S(n) \quad (16.43)$$

термодинамический потенциал системы кластер—среда—дефекты без намагничивания, а

$$G_m = -HM - 0,5NkT_c m^2 + \\ + NkT \left\{ 0,5 \ln \left[\frac{(1-m)^2}{4} \right] + m \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right] \right\} \quad (16.44)$$

учитывает магнитные взаимодействия. Здесь H — внешнее магнитное поле, M — магнитный момент кластера, $m = M/M_0$ — относительный магнитный момент кластера, N_V — количество атомов основной структуры в кластере, N — количество атомов основной структуры со спином $1/2$ в кластере, N_S — количество атомов в межкластерной среде, приходящееся на один кластер, n_0 — полное количество дефектов в системе кластер + среда, n_v — количество дефектов в кластере, $c_v = n_v/N_V$ — концентрация дефектов в кластере, $c_s = (n_0 - n_v)/N_S$ — концентрация дефектов на внешней границе кластеров, v — объем дефекта, ν_V — химический потенциал основной структуры кластера, ν_S — химический потенциал основной структуры межкластерной среды, μ_v и μ_s — химические потенциалы дефектов в кластере и вне его, α — поверхностное натяжение границы кластер — среда, S — площадь поверхности кластера.

При условии, что $dN_V = 0$, $dN_S = 0$, $dn_v = 0$

$$dG_c = \mu_v(P_0) dn_v - \mu_s(P_0) dn_v + \alpha dS(n_v)$$

или

$$dG_c = \left[\Delta\mu^0 + kT \ln \left(\frac{c_v}{c_s} \right) \right] dn_v + \alpha \left(\frac{dS}{dn_v} \right) dn_v. \quad (16.45)$$

где $\Delta\mu^0(P_0) = \mu_v^0(P_0) - \mu_s^0(P_0)$. Производная $dS/dn_v = v dS/dV$, поскольку объем кластера $V = Nw + n_v v$ и $dV = v dn_v$ (w — объем элементарной ячейки основной структуры).

Для кластера сферической формы $dS/dV = 2/R$, поэтому

$$dG_c = \left\{ \left[\Delta\mu^0(P_0) + kT \ln \left(\frac{c_v}{c_s} \right) \right] + \frac{2\alpha v}{R} \right\} dn_v. \quad (16.46)$$

Для мольной величины потенциала

$$g_c = \frac{G_c}{N_V} \quad (16.47)$$

получается

$$\frac{dg}{dc_v} = \left[\Delta\mu^0(P_0) + kT \ln \left(\frac{c_v}{c_s} \right) \right] + v\delta P \quad (16.48)$$

и $dg_c/dm = 0$, где $\delta P = 2\alpha v/R$ — избыточное капиллярное давление в кластере. При этом мольное значение G_m принимает вид

$$g_m = \frac{G_m}{N_V} = - \frac{HM}{N_V} - 0,5ukT_C m^2 + \\ + ukT \left\{ 0,5 \ln \left[\frac{(1-m^2)}{4} \right] + m \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right] \right\}, \quad (16.49)$$

где $u = N/N_V$ — концентрация спинов в кластере.

Первый член этого уравнения — HM/N_V — представляет собой магнитную дипольную энергию кластера (M) в суммарном магнитном поле соседей, отнесенную к одному атому основной структуры. Суммируя поля шести ближайших соседей, можно оценить напряженность внешнего магнитного поля на кластере как

$$H = 2 \left(\frac{2M}{L^3} \right) + 4 \left(\frac{M}{L^3} \right) = 8 \left(\frac{M}{L^3} \right), \quad (16.50)$$

где $L = 2R + r$ — расстояние между центрами кластеров. Магнитный момент кластера может быть представлен как $M = mM_0$, где $M_0 = p_s N$ — максимальный магнитный момент кластера, p_s — магнитный момент атома. Тогда

$$\frac{HM}{N_V} = 8 \left[\frac{(p_s N)^2}{N_V L^3} \right] m^2 = 8 \left(\frac{p_s^2 N u}{L^3} \right) m^2.$$

В результате

$$g_m = - 8 \left(\frac{p_s^2 N u}{L^3} \right) m^2 - 0,5ukT_C m^2 + \\ + ukT \left\{ 0,5 \ln \left[\frac{(1-m^2)}{4} \right] + m \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right] \right\}. \quad (16.51)$$

Очевидно, что критическая температура T_C зависит от дефектности структуры кластера, т. е. значения c_v . В линейном приближении вблизи $c_v = 0$ (этому состоянию соответствует критическая температура бездефектного кластера T_C^0) эта зависимость может быть представлена следующим выражением

$$T_C = T_C^0 (1 + \beta c_v). \quad (16.52)$$

Поэтому

$$\frac{dg_m}{dc_v} = -0,5ukT_C^0\beta m^2, \quad (16.53)$$

$$\frac{dg_m}{dm} = -16\left(\frac{p_s^2 Nu}{L^3}\right)m - ukT_C^0(1 + \beta c_v)m + 0,5ukT \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right], \quad (16.54)$$

соответственно,

$$g = g_c + g_m. \quad (16.55)$$

Температурная зависимость относительной намагниченности m находится из условий минимума термодинамического потенциала по c_v и m , отвечающих частным равновесиям системы. Соответственно по c_v

$$\frac{dg}{dc_v} = \left[\Delta\mu^0(P_0) + kT \ln \left(\frac{c_v}{c_s} \right) \right] + v\delta P - 0,5ukT_C^0\beta m^2 = 0, \quad (16.56)$$

и по m

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dm} = & -16\left(\frac{p_s^2 Nu}{L^3}\right)m - ukT_C^0(1 + \beta c_v)m + \\ & + 0,5ukT \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right] = 0. \end{aligned} \quad (16.57)$$

Введя обозначение

$$e(m) = \frac{1}{m} \ln \left[\frac{1+m}{1-m} \right],$$

условия частных производных по c_v и m можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} c_v = c_s \exp \left\{ \left(-\frac{\Delta\mu^0}{kT_C^0} - \frac{v\delta P}{kT_C^0} + 0,5u\beta m^2 \right) \left(\frac{T_C^0}{T} \right) \right\}, \\ 0,5e(m) \left(\frac{T}{T_C^0} \right) = 1 + \beta c_v + \frac{16p_s^2(N/L^3)}{kT_C^0} \end{aligned}$$

или, имея в виду, что $c_s = c_0 - (1/q)c_v$,

$$\begin{aligned} c_v = c_0 q(R) 0,5e(m) \left(\frac{T}{T_C^0} \right) \times \\ \times \left[1 + q(R) \exp \left\{ \left(\frac{\Delta\mu^0}{kT_C^0} + \frac{v\delta P}{kT_C^0} - 0,5u\beta m^2 \right) \left(\frac{T_C^0}{T} \right) \right\} \right]^{-1} = \\ = 1 + \beta c_v + \frac{16p_s^2(N/L^3)}{kT_C^0}. \end{aligned} \quad (16.58)$$

Подставляя это выражение для c_v , получим условия равновесия системы

$$(\beta c_0)q(R) \left[1 + q(R) \exp \left\{ \left(\frac{\Delta\mu^0}{kT_C^0} + \frac{v\delta P}{kT_C^0} - 0,5(u\beta)m^2 \right) (T_C^0/T) \right\} \right]^{-1} +$$

$$+ 1 - 0,5e(m) \left(\frac{T}{T_C^0} \right) + \frac{16p_s^2(N/L^3)}{kT_C^0} = 0, \quad (16.59)$$

Последний член этого уравнения, описывающий диполь-дипольное взаимодействие в системе кластеров, можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{16p_s^2(N/L^3)}{kT_C^0} = \frac{16(4\pi/3)p_s^2n_k u / (2 + r/R)^3}{kT_C^0}, \quad (16.60)$$

где $n_k = N_V / (4\pi R^3/3)$ — плотность числа атомов основной структуры.

В итоге

$$(\beta c_0)q(R) \left[1 + q(R) \exp \left\{ \left(\frac{\Delta\mu^0}{kT_C^0} + \frac{v\delta P}{kT_C^0} - 0,5(u\beta)m^2 \right) (T_C^0/T) \right\} \right]^{-1} + \\ + 1 - 0,5e(m) \left(\frac{T}{T_C^0} \right) + \frac{16(4\pi/3)p_s^2n_k u / (2 + r/R)^3}{kT_C^0} = 0. \quad (16.61)$$

Поскольку

$$q(R) = \left[\left(1 + \frac{r}{R} \right)^3 - 1 \right] = \left[\left(1 + \frac{r}{a} \frac{a}{R} \right)^3 - 1 \right]$$

и

$$\frac{v\delta P(R)}{kT_C^0} = \frac{2\alpha v}{RkT_C^0} = \left(\frac{2\alpha v}{akT_C^0} \right) \left(\frac{a}{R} \right),$$

в системе семь независимых параметров: βc_0 , $\mu = \Delta\mu / (kT_C^0)$, $u\beta$, R/a , r/a , $(2\alpha v/a)/(kT_C^0)$ и $p_s^2 n_k u / (kT_C^0)$.

Полученное условие равновесия (16.27) связывает намагниченность m и температуру T неявным образом. Оно является трансцендентным уравнением как по T так и по m , т. е. не может быть разрешено в квадратурах, поэтому решение может быть получено либо численно, либо приближенно. В табл. 16.1 приведены термодинамические, структурные и магнитные параметры системы, которые используются для построения кривых намагниченности.

На рис. 16.36, 16.37 представлены зависимости относительной намагниченности от температуры для оксида железа и металлического европия соответственно.

Модель магнитных фазовых переходов в наноструктурированных системах, включающих дефекты, позволяет объяснить всю совокупность рассмотренных выше эффектов как на оксидных, так и на металлических наносистемах.

Для кластеров оксидов железа с размерами 20 ÷ 50 нм должны наблюдаться магнитные фазовые переходы первого рода (Z-образные кривые). Намагниченность таких кластеров при температуре выше T_C исчезает скачком. При этом T_C также зависит от размера кластеров, составляющих систему. Если размер кластера больше максимального критического

Таблица 16.1

Значения термодинамических, структурных и магнитных параметров системы для расчета по уравнению (16.61) зависимости намагниченности от температуры

Параметр	Кластер	
	Металл	Оксид
$a, \text{ м}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$
c_0	0,33	0,33
u	1	0,4
$\alpha \text{ Н} \cdot \text{ м}^{-1}$	1	1
$T_C^0 \text{ К}$	100	800
β	-30	-30
$\Delta\mu^0$	0	-1,3
$p, \text{ Дж} \cdot \text{ с} \cdot \text{ А}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-26}$
$n_k \text{ м}^{-3}$	$1 \cdot 10^{29}$	$7 \cdot 10^{29}$

Примечания к таблице: $R/a = 500, 400, 300, 200, 100, 50, 25, 12, 6$; c_0 — максимальная концентрация дефектов; u — концентрация спинов; T_C^0 — температура перехода в бездефектном кластере; β — коэффициент, равный dT_C/dc_0 ; p — магнитный момент атома; n_k — плотность атомов основной структуры

($R_{\text{сг}}^{\text{max}}$), то происходит магнитный фазовый переход второго рода, характерный для массивных образцов, и T_C возрастает. Уменьшение размера ($< R_{\text{сг}}^{\text{min}}$) также приводит к магнитным фазовым переходам второго рода вследствие снижения концентрации дефектов.

На характер магнитных фазовых переходов и величину T_C влияет магнитное взаимодействие между кластерами. Однако изменение расстояния между ними менее заметно отражается на температурной зависимости намагниченности, чем изменение размера. Так, максимальное увеличение T_C при уменьшении расстояния между кластерами от величины R (рис. 16.36) до величины, равной постоянной решетки (a), составляет около 6%. При этом магнитные фазовые переходы первого рода становятся магнитными фазовыми переходами второго рода.

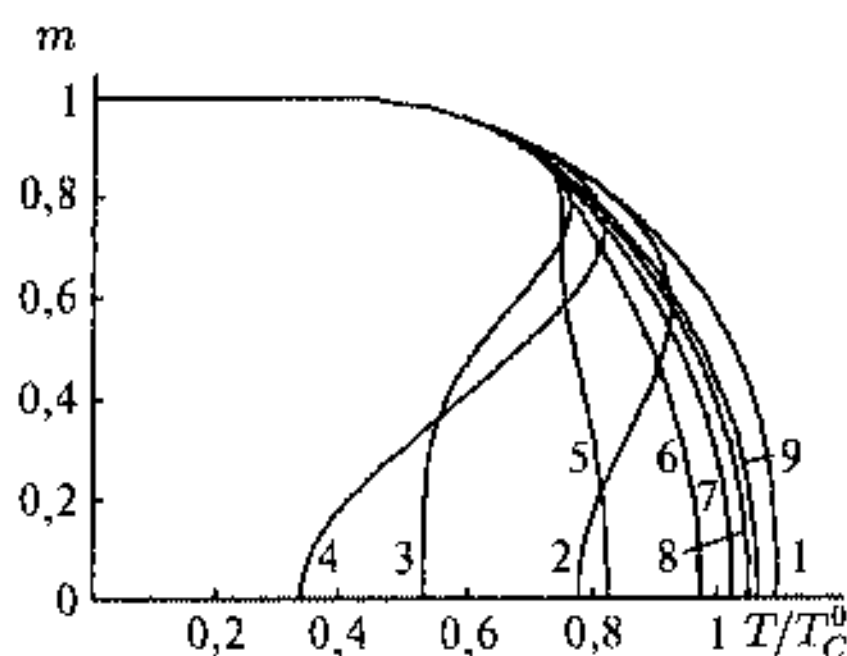


Рис. 16.36. Температурная зависимость T/T_C^0 относительной намагниченности (m) оксида железа при различных значениях R/a : 6 (1), 12 (2), 25 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 300 (7), 400 (8), 500 (9) (R — радиус кластера, a — шаг решетки)

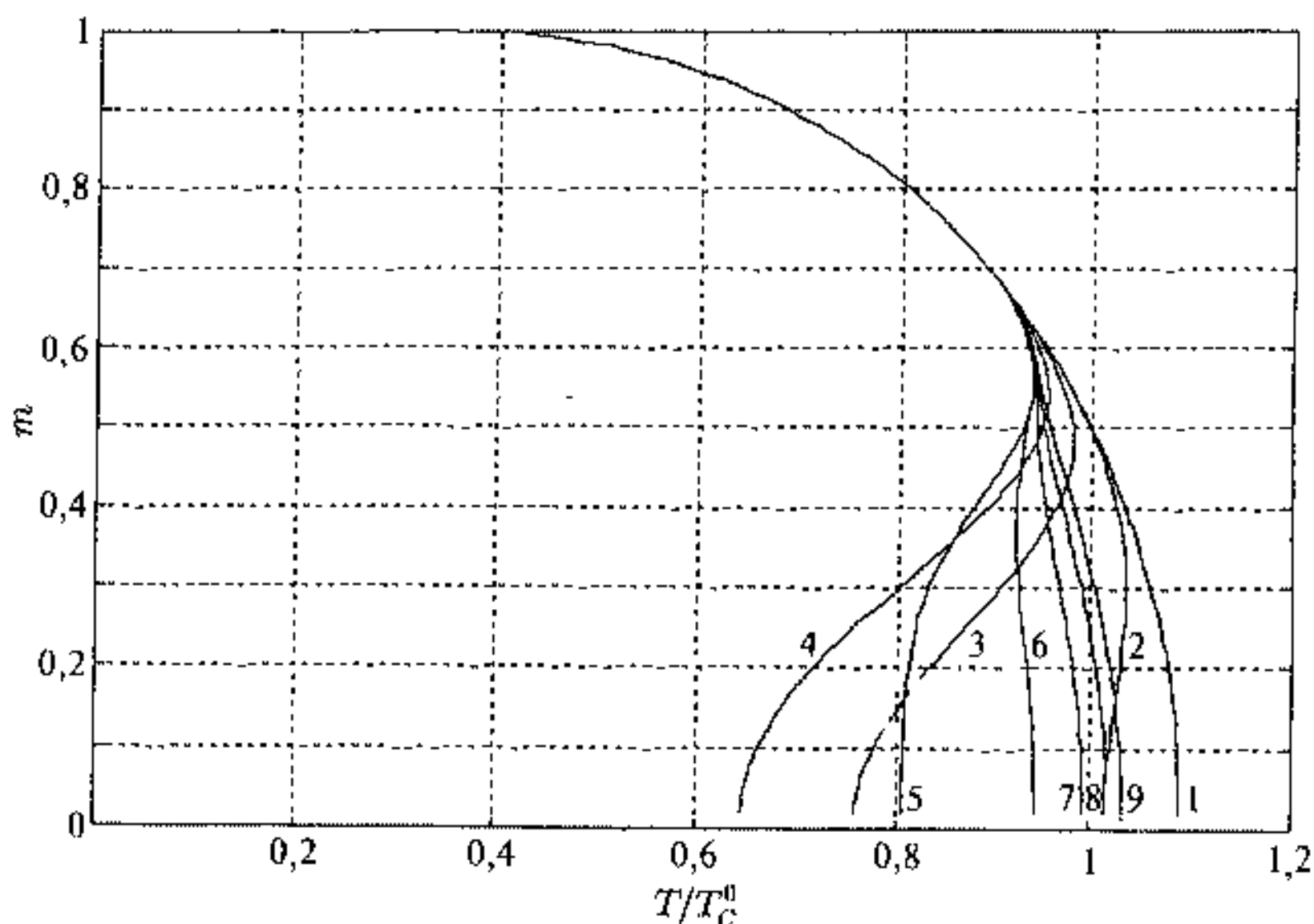


Рис. 16.37. Температурная зависимость T/T_C^0 относительной намагниченности (m) металлического европия при разных значения R/a : 6 (1), 12 (2), 25 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 300 (7), 400 (8), 500 (9) (R — радиус кластера, a — шаг решетки)

Наноструктурирование под действием давления со сдвигом наносистем 1.1 и 1.2, содержащих оксиды железа, приводит к уменьшению среднего размера кластера и среднего расстояния между ними. В случае наносистемы 1.1 влияние уменьшения размера кластера на T_C компенсируется компактированием, увеличивающим магнитное взаимодействие кластеров. Для наносистем 1.2 или 2.2 происходит только уменьшение T_C и увеличение вклада магнитного фазового перехода первого рода. Это особенно заметно для наноструктуры 2.2, в которой все нанокластеры оксида железа теряют магнитное упорядочение при комнатной температуре. Таким образом, увеличение межкластерного расстояния уменьшает магнитные взаимодействия, затягивает скачкообразные магнитные фазовые переходы и увеличивает вероятность магнитных фазовых переходов первого рода.

Для образца 2.1, включающего металлический европий, действие давления со сдвигом приводит к наноструктурированию материала. Исходный металл ниже T_N обладает доменной структурой, в которой размер доменов доходит до десятков нанометров [4]. Выше $T_N \sim 90$ К происходит магнитный фазовый переход первого рода и металлический Eu скачком теряет магнитное упорядочение. В магнитоупорядоченном состоянии структура металлического европия рассматривается как состоящая из доменов — нанокластеров, упакованных в кристаллической решетке металлического европия. Если размеры этих магнитных доменов-нанокластеров близки к $20 \div 30$ нм, то обеспечивается максимальная плотность дефектов,

а следовательно, и напряжений, что и вызывает в металлическом европии магнитные фазовые переходы первого рода.

Эти выводы подтверждаются существованием в редкоземельных металлах больших коэффициентов магнитоstriction. Действие давления со сдвигом уменьшает размер доменов-кластеров до размера менее критического, что приводит к уменьшению концентрации дефектов и снятию напряжений в металле. В результате происходит разрушение магнитного фазового перехода первого рода и, как следствие, затягивание магнитоупорядоченного состояния в область более высоких температур. Это приводит к увеличению T_N для металлического европия. Добавление к металлическому Eu 1% кластеров оксида железа способствует увеличению данного эффекта. Это происходит из-за более высоких напряжений деформации сдвига для оксидов железа по сравнению с металлическим европием, что приводит к уменьшению размеров, входящих в наноструктуру. В большей степени этот эффект проявляется после введения матрицу европия молекулярных кластеров адамантана, которые сохраняют напряжения в наноструктуре после снятия давления. Кроме того, введение примеси кластеров оксидов железа и молекул адамантана способствует, по-видимому, равномерности наноструктурирования при действии давления со сдвигом. Таким образом, наноструктурирование вещества приводит как к уменьшению, так и к увеличению T_C (T_N) наноматериалов.

Литература к главе 16

1. *Эверитт Х.* Квантовые вычислительные устройства. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямс и П. Алвисатос. М.: Мир, 2002. С. 45.
2. *Neel L.* // *Compt. rend.* 1949. Vol. 228. P. 664; *Ann. Geophys.* 1949. Vol. 5. P. 99.
3. *Bean C. P.* // *J. Appl. Phys.* 1955. Vol. 26. P. 1381.
4. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.
5. *Brown W. F. Jr.* // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 130. P. 1677.
6. *Petit C., Taleb A., Pileni M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 1805.
7. *Белозерский Г. Н., Павлюхин Ю. Т., Гитцович В. Н.* // *ЖЭТФ.* 1976. Т. 70. С. 717.
8. *Suzdalev I. P., Buravtsev V. N., Imshennik V. K., Maksimov V. K., Matveev V. V., Volynskaya A. V., Trautwein A. X., Winkler H.* // *Z. Phys. D.* 1996. Vol. 36. P. 163.
9. *Suzdalev I. P., Kurinov I. V., Tsybal E. Yu., Matveev V. V.* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1994. Vol. 55. P. 127.
10. *Афанасьев А. М., Суздалев И. П., Ген М. Я., Гольданский В. И., Корнеев В. П., Манькин Э. А.* // *ЖЭТФ.* 1970. Т. 64. С. 115.
11. *Амулявичус А. П., Суздалев И. П.* // *ЖЭТФ.* 1973. Т. 64. С. 702.
12. *Stoner E. C., Wohlfarth E. P.* // *Phil. Trans. Royal Soc. London A.* 1948. Vol. 240. P. 599.
13. *Mulyukov Kh. Ya., Korznikova G. F., Valiev R. Z.* // *Phys. Stat., Sol. (a).* 1991. Vol. 125. P. 609.
14. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.

15. *Thomas L., Lioni F., Ballou R., Gatteschi., Sessoli R., Barbara B.* // Nature. 1996. Vol. 383. P. 145.
16. *Cava R. J. et al* // Progress in Solid State Chemistry. 2002. Vol. 30. P. 1.
17. *Chien C. L.* // *Аппл. Rev. Mat. Sci.* 1995. Vol. 25. P. 129.
18. *Jin S., Tiefel T. H., McCormack M., Fastnacht R. A., Ramesh R., Chen L. H.* // Science. 1994. Vol. 264. P. 413.
19. *Pissas M., Kallias G., Devlin E., Simopoulos A., Niarchos D.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 5770.
20. *Lynn J. W., Erwin R. W., Borchers J. A., Huang Q., Santoro A., Peng J. L., Li Z. Y.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4046.
21. *Суздаев И. П., Суздаев П. К.* // Успехи Химии. 2001. Т. 70. С. 203.
22. *Suzdalev I. P., Buravtsev V. N., Imshennik V. K., Maksimov Yu. V., Matveev V. V., Novichikhin S. V., Trautwein A. X., Winkler H.* // Z. Phys. D. 1996. Vol. 37. P. 55.
23. *Суздаев И. П., Траутвайн А. Х.* // Химическая физика. 1996. Т. 15. С. 96.
24. *Bean C. V., Rodbell D. S.* // Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 104.
25. *Murad E., Johnston J. H.* Modern inorganic chemistry. Moessbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry / Ed. Long G. J. N. Y.: Plenum Press, 1987. Vol. 2.
26. *Суздаев И. П., Плачинда А. С., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В., Рейман С. И., Хромов В. И., Дмитриев Д. А.* // Химическая физика. 1998. Т. 17. С. 104.
27. *Суздаев И. П., Максимов Ю. В., Новичихин С. В., Буравцев В. Н., Имшенник В. К., Матвеев В. В.* // Химическая физика. 2000. Т. 19. С. 105.
28. *Суздаев И. П., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В., Жаров А. А., Имшенник В. К., Новичихин С. В., Матвеев В. В.* // Известия Академии наук. Сер. хим. 2003. С. 1848.
29. *Дзялошинский И. Е.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. С. 1454.
30. *Шульце Г.* Металлофизика. М.: Мир, 1971.
31. *Хирш Д., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
32. *Suzdalev I. P., Buravtsev V. N., Maksimov Yu. V., Zharov A. A., Imshennik V. K., Novichikhin S. V., Matveev V. V.* // J. Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. P. 485.
33. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. С. 194.

Заключение

Любой пройденный материал ставит неумолимые вопросы перед читателем, что вынес он полезного или даже интересного из этой книги и чем характеризуется будущее развитие физико-химии кластеров?

Не дожидаясь ответа на эти вопросы от научной общественности, можно с известной долей субъективизма отметить основные моменты и тенденции книги.

Все изложение построено вокруг оси — масштаба измерения — нанометров (нано), при этом прослеживается тенденция перехода от изолированных одиночных нанокластеров к наносистемам и наноструктурам, затем к наноматериалам, которые предполагают уже наличие систем, с которыми можно работать в удобных условиях и не надо опасаться, что они могут разрушиться от дуновения ветра, далее к наноустройствам и нанотехнологиям.

При таком подходе способ классификации нанокластеров и наноструктур вряд ли играет большую роль, однако для порядка все же следует придерживаться некоторого абриса, роль которого выполняют методы получения кластера. Наличие голого кластера или кластера, стабилизированного лигандной оболочкой, кластера в растворе, кластера, включенного в структуру твердого тела или полимерную сетку, наличие одномерной, двумерной или трехмерной наноструктуры определяются многочисленными способами и приемами, заимствованными как из химии, так и из физики, которые могут составить самостоятельную область исследований и применений с выходом в нанотехнологии.

Экспериментальные методы исследования, безусловно, стали неотъемлемой частью физико-химии кластеров, более того, развитие многих методов, таких, например, как туннельная микроскопия, спектроскопические методы с применением синхротронного излучения, электронная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия и др. способствовали развитию самой науки о кластерах.

Нанокластер состоит из атомов на поверхности и из атомов внутри кластера, причем для нанокластеров с размерами несколько нанометров большая часть атомов находится на поверхности. Изучение свойств такой поверхности и таких внутренних атомов проводится с помощью двух подходов: микроскопического и термодинамического. Применение микроскопического подхода, основанного на методах квантовой химии и расчета молекулярных орбиталей, может быть выполнено, подобно комплексам металлов, для весьма ограниченного числа атомов. Однако с увеличением размера кластера и точность расчета падает, и необходимо вводить различного рода ограничения. При термодинамическом

подходе, наоборот, требуется достаточный коллектив для определения термодинамических свойств и здесь ставится под вопрос правомочность применения термодинамики к объекту, включающему несколько атомов или молекул. Лучшим критерием здесь, конечно, будет эксперимент, как уже мог убедиться читатель на протяжении этой книги.

Микроскопический подход позволяет представить себе изменение активности атомов на поверхности, рассмотреть элементарные акты химической реакции, например, в процессе адсорбции или катализа, разделить вклад поверхностных и внутренних атомов. Термодинамический подход дает возможность предсказать существование и оценить параметры, характерные для наноразмерного состояния вещества, например свободную энергию Гиббса и Гельмгольца, минимальный размер кластера при нуклеации, поверхностное натяжение поверхности нанокластера и перераспределение поверхностного натяжения для двухфазных наносистем.

Большое значение для понимания строения и свойств нанокластеров имеет построение как микроскопических моделей, так и термодинамических моделей.

К этому необходимо добавить построение различного рода компьютерных моделей, основанных на средствах вычислительной математики и физики. Основываясь на подобии построения безлигандного кластера строению многоатомного атома и одновременно атомному ядру была построена оболочечная, электронная модель кластера или желеобразная модель и предсказано существование магических чисел кластеров, соответствующих наиболее стабильным состояниям, которые действительно были обнаружены для кластеров щелочных и некоторых благородных металлов. Также микроскопический подход позволяет создать модель наиболее стабильных кластеров инертных газов или благородных металлов на основе наиболее плотной атомной упаковки, которая хорошо выполняется, например, для молекулярных кластеров.

С помощью термодинамических моделей для нанокластеров было предсказано существование ряда критических параметров, которые отсутствуют у массивных тел или отдельных атомов: это существование критического размера твердо-жидкого состояния кластера, критического размера для магнитных фазовых переходов первого рода, менее которого кластер теряет магнитное упорядочение скачком, критическую концентрацию дефектов в наноструктуре, обеспечивающих магнитные фазовые переходы первого рода.

Существование твердо-жидкого состояния кластера было обнаружено и с помощью многочисленных компьютерных моделей путем применения молекулярной динамики или метода Монте-Карло. С помощью этих моделей было предсказано существование более стабильных и менее стабильных конфигураций кластеров.

В области молекулярных кластеров помимо создания гигантских кластеров палладия и других металлов огромные успехи достигнуты в области супрамолекулярного дизайна на основе лигандных кластеров молибдена и вольфрама. Возможности кристаллизации молекулярных кластеров

строго одного размера в кластерные кристаллы позволяют измерять такие коллективные свойства нанокластера, как теплоемкость или магнитную восприимчивость, а также наблюдать эффекты магнитного квантового туннелирования, которые характеризуют молекулярный кластер как молекулярный магнит.

Все безлигандные газовые кластеры вряд ли могут служить основой для кластерных материалов, однако они служат основой для изучения микроскопической структуры кластеров и их свойств без влияния лигандной оболочки. Кроме того, это основной материал для изучения кластерных реакций, которые обладают особенностями по сравнению с реакциями в молекулярных пучках из-за наличия у кластеров реальной поверхности.

Кластеры инертных газов всегда привлекали к себе внимание тем, что возбужденное состояние этих кластеров стабильнее, чем основное, и это дает замечательные возможности для конструирования возбужденных состояний и их распада за счет радиационных и безызлучательных переходов.

Кластеры воды и малых молекул имеют большое практическое значение для формирования атмосферы и окружающей среды и здесь ярко проявляется зависимость формы кластера от числа молекул, образующих кластеры.

Также зависимость формы кластера от числа атомов и от размера наблюдается для малых кластеров углерода (менее 25 атомов углерода). Для таких кластеров наблюдаются магические числа, соответствующие sp^2 -гибридизации атомов углерода. Для больших кластеров образуются стабильные кластеры C_{60} , C_{70} и т. д., названные фуллеренами. Эти кластеры уже при определенных давлениях и температурах образуют углеродные материалы, называемые фуллеритами, обладающие уникальными тепловыми и прочностными свойствами.

Углеродные нанотрубки представляют собой наноматериалы, которые используются в наноустройствах и виде нанопроводов, нанодиодов, полевых транзисторов, холодных эмиттеров, и одновременно замечательные объекты для моделирования изменения прочностных и проводящих свойств за счет изменения хиральности, многослойности, изгиба и т. д.

Коллоидные кластеры — наиболее изученные и распространенные нанообъекты — приобретают все большую популярность в связи с возможностью конструирования из них кластерных кристаллов с изменяющимися электронными, оптическими и магнитными свойствами за счет разнообразных супрамолекулярных сочленений — спейсеров.

Наибольший простор и поистине безграничные возможности открываются при конструировании разнообразных органико-гибридных наносистем (матричных наносистем). Эти наноструктуры могут включать органические макромолекулы, полимеры, блоксополимеры и нанокластеры разнообразных металлов. Варьирование структуры и свойств в таких наносистемах осуществляется как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровне. Это приводит к созданию новых наноматериалов с уникальными прочностными, электрическими и магнитными свойствами.

Белки и нуклеотиды, представляющие собой организованные биополимеры и имеющие первичную, вторичную, третичную и четвертичную супрамолекулярную организацию в нанометровом диапазоне, обладают, как известно, замечательными специфическими биологическими функциями.

Твердотельные нанокластеры и наноструктуры, получаемые с помощью твердотельных химических реакций, поверхностной эпитаксии, с помощью консолидации нанокластеров или наноструктурирования массивных материвлов, предоставляют большие возможности варьирования прочностных свойств наноматериалов от сверхпрочности до сверхтекучести, за счет изменения размеров кластеров и плотности дефектов. Получаемые полупроводниковые наногетероструктуры используются для создания светодиодов с перестраиваемой длиной волны и лазеров. Уменьшение размеров кластеров менее некоторого критического размера приводит к возникновению в нанокластерах и наноструктурах необычных магнитных фазовых переходов первого рода, когда намагниченность вещества исчезает скачком с повышением температуры. Большой прогресс достигнут в области создания наноматериалов с гигантским магнетосопротивлением, которые уже используются в наноустройствах в качестве магнитных переключателей и элементов магнитной записи. На основе твердотельных наноструктур созданы пластины для высокочастотных аккумуляторов батарей и ультраконденсаторов. Именно на основе наноматериалов получены впечатляющие результаты по увеличению термоэдс (эффект Зеебека).

Чего же можно ожидать в будущем области физико-химии нанокластеров и наноматеривлов?

Конечно, необходимо развитие теоретических моделей нанокластеров и наноструктур на основе квантово-механических и квантостатистических подходов, позволяющих отслеживать размерные эффекты. Компьютерные модели с применением, например, молекулярной динамики также представляют большой интерес, поскольку они позволяют проводить и компьютерные эксперименты, меняя температуру, давление и другие параметры наносистемы. Безусловно, нельзя снимать со счета и термодинамические модели, которые всегда к месту и позволяют предсказывать для наносистемы совершенно новые результаты, не зная многих деталей строения кластеров. Большая будущность за кинетикой и механизмом кластерных реакций как методами исследования структуры самих кластеров и получения совершенно новых кластерных ансамблей и комплексов, которые ранее отсутствовали (во всяком случае, в стационарных земных условиях).

Ждет своего развития теория гигантского магнетосопротивления для манганитов и других перовскитов, теория влияния наноразмера на сверхпроводимость.

Однако наибольшее разнообразие свойств следует ожидать при синтезе и конструировании наноструктур и наноматериалов. Прежде всего, совершенствование методов получения монодисперсных кластеров, применения методов направленного роста с помощью эпитаксии или молекулярного наслаивания позволят создавать управляемые по размерам

и свойствам элементы наноустройств и целые электронные схемы. Большой прогресс здесь ожидается при применении нанотрубок, металлсодержащих фуллеренов и фуллеритов для формирования новых наноматериалов и наноустройств.

Большой интерес представляют бифункциональные или многофункциональные материалы, в которых магнитное или электрическое состояние связано с электронной проводимостью, например, ферроэлектрики (сегнетоэлектрики), ферромагнетики, сверхпроводники, материалы с гигантским магнетосопротивлением, фотохромные и электрохромные наноматериалы. Здесь появляется уникальная возможность управления свойствами за счет воздействия слабых электрических или магнитных полей. Создание управляемых кластерных магнитов позволит продолжить выполнения закона Мура о миниатюризации по времени размеров электронных устройств для компьютеров и перейти от цифровых к квантовым компьютерам.

Наконец, большое будущее за так называемыми интеллектуальными наноматериалами, которые должны программированно менять свои свойства за счет изменения условий среды, давления, температуры, воздействия молекул газовой или жидкой фазы и т. д. Такие наноматериалы можно назвать и сенсорами.

В качестве примера можно привести наноматериалы с возрастающей или убывающей с повышением температуры прочностью за счет изменения размера кластера или воздействия внешней среды, с изменяющейся электропроводностью и, наконец, наноматериалы, в которых магнитное состояние может быть разрушено или восстановлено при наложении или снятии давления. Эти и другие весьма радужные перспективы позволяют закончить эту книгу на оптимистичной ноте с надеждой на продолжение активного интереса у читателя к науке о кластерах.

Нельзя построить содержательную общую теорию нелинейных систем, – считал Джон фон Нейман.

Великий математик ошибался.

В этом убеждают книги этой серии, посвященные синергетической парадигме, нелинейной науке, бифуркациям, фракталам, хаосу и многим другим интересным вещам.

Об авторе

Игорь Петрович СУЗДАЛЕВ

Заведующий лабораторией физико-химии нанокластеров и наноструктур Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, доктор физико-математических наук, профессор.



Читает курс лекций «Физико-химия нанокластеров и наноструктур» в МГУ, на факультете наук о материалах. Окончил Московский инженерно-физический институт, факультет экспериментальной и теоретической физики, по специальности «Ядерная физика». Автор двух книг: «Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии» (1979) и «Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений» (1988) и более 300 статей в журналах. Член Ученых советов ИХФ РАН и ГЕОХИ РАН. Член Международного совета по применению Мессбауэровской (гамма-резонансной) спектроскопии.

3127 ID 27098



9 785484 002436

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Тел./факс: 7 (095) 135-42-16
Тел./факс: 7 (095) 135-42-46



URSS

E-mail:
URSS@URSS.ru
Каталог изданий
в Интернете:
<http://URSS.ru>

Любые отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу URSS@URSS.ru. Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на web-странице этой книги в нашем интернет-магазине <http://URSS.ru>