

материалов и технологий

Э. РОДУНЕР

Размерные
эффекты
в наноматериалах



ТЕХНОСФЕРА

УДК 539.2

ББК 30.3

Р 61

Р 61 Родувер Э.

Размерные эффекты в наноматериалах

Москва: Техносфера, 2010. – 352 с. + 15 с. цв. вклейки

ISBN 978-5-94836-265-6

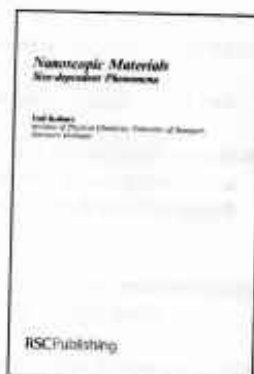
Нанотехнологии, позволяющие манипулировать веществом на уровне атомов и молекул и обещающие в значительной степени изменить жизнь будущих поколений, становятся ведущим направлением развития общества в XXI столетии. На основе нанотехнологий можно создавать новые материалы, системы и устройства, которые по своим характеристикам значительно превосходят существующий уровень.

В монографии преимущественно на примере наночастиц рассмотрено проявление физико-химических свойств материалов, связанное с размерными эффектами. Основное внимание уделено структуре, электронному строению, магнитным характеристикам, каталитическим и термодинамическим особенностям. Рассматриваются также разнообразные возможности применения нанотехнологий во многих областях техники, медицины, науки и общественной жизни.

Книга является ценным и интересным современным руководством для студентов, аспирантов, научных сотрудников и разработчиков, специализирующихся в области нанотехнологий и наноматериалов.

УДК 539.2

ББК 30.3



© 2006, The Royal Society of Chemistry

© 2010, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-265-6

ISBN 978-0-85404-857-1(англ.)

Содержание

Предисловие редактора и переводчика	7
Предисловие автора к русскому изданию	9
Предисловие к английскому изданию	10
Глава 1. Введение	14
1.1. Кластеры и наночастицы	14
1.2. Предвидение Фейнмана	16
Литература	17
Дополнительная литература	17
Глава 2. Объемная фаза и поверхности раздела	18
2.1. Градиенты вблизи поверхностей раздела	18
2.2. Правила координационных чисел	20
2.3. Наука о поверхности как источник информации для нанонауки	22
2.4. Размеры частиц и микродеформации	25
2.5. Биомиметика. Природа – источник вдохновения для развития нанотехнологии	32
Ключевые моменты	34
Литература общего характера	35
Цитированная литература	35
Дополнительная литература	35
Глава 3. Геометрическая структура, магические и координационные числа для малых кластеров	36
3.1. Последовательность радиальных функций потенциальной энергии	36
3.2. Магические числа для замкнутых геометрических оболочек	43
3.3. Магические числа для замкнутых электронных оболочек	46
3.4. Энергия когезии и координационное число	50
Ключевые моменты	54
Литература общего характера	54
Цитированная литература	54
Дополнительная литература	55
Глава 4. Электронная структура	56
4.1. Дискретные состояния и зонная структура	56
4.2. Размерные эффекты и симметрия в квантовых структурах	57
4.3. Переходы неметалл – металл	63
4.3.1. Общие критерии	63
4.3.2. Особый случай – двухвалентные элементы	66
4.3.3. Экспериментальные критерии и методы измерения металлических свойств	69
4.4. Работа выхода, потенциал ионизации и электронное сродство	74
4.5. Электронная структура полупроводниковых и металлических кластеров	79
4.5.1. Оптические переходы в полупроводниковых нанокластерах	79

4.5.2. Фотохимические и фотофизические процессы в полупроводниковых наночастицах	85
4.5.3. Оптические свойства металлических нанокластеров	91
4.6. Электронные устройства на полупроводниковых квантовых точках	95
Ключевые моменты	98
Литература общего характера	99
Цитированная литература	100
Дополнительная литература	101
Глава 5. Магнитные свойства	102
5.1. Общие сведения о магнетизме	102
5.1.1. Основные представления	102
5.1.2. Парамагнетизм Кюри	103
5.1.3. Парамагнетизм Кюри–Вейсса	104
5.1.4. Антиферромагнетизм	105
5.1.5. Ферромагнетизм и ферримагнетизм	106
5.1.6. Молекулярные магниты	108
5.1.7. Суперпарамагнетизм	111
5.1.8. Другие формы магнетизма	113
5.2. Концепция фрустрации	114
5.3. Магнитные характеристики малых кластеров	119
5.3.1. Теоретические предсказания	119
5.3.2. Экспериментальные наблюдения магнетизма кластеров	126
5.4. Ферромагнитный порядок в тонких пленках и моноатомных цепочках	133
5.5. Размерные эффекты, выявляемые магнитно-резонансными методами	137
5.5.1. Ядерный магнитный резонанс	137
5.5.2. Электронный парамагнитный резонанс	139
Ключевые моменты	142
Литература общего характера	143
Цитированная литература	143
Дополнительная литература	145
Глава 6. Термодинамика малых систем	146
6.1. Ограничения классической термодинамики	146
6.1.1. Формальное приближение	146
6.1.2. По ту сторону термодинамического предела	147
6.1.3. Разрушение концепции о фазовых состояниях	150
6.2. Основы теории капиллярности	154
6.3. Фазовые переходы в свободных каплях жидкости	158
6.4. Эффект лотоса	160
6.5. Классическая теория зародышеобразования	167
6.6. Регулирование формы нанокристаллов	175
6.7. Размерные эффекты в ионной проводимости твердых тел	184
6.8. Принципы самоорганизации	186
Ключевые моменты	192

Литература общего характера	193
Цитированная литература	194
Дополнительная литература	195
Глава 7. Адсорбция, фазовые превращения и динамика процессов в поверхностных слоях и порах	197
7.1. Поверхностная адсорбция и конденсация в порах	197
7.1.1. Изотерма адсорбции Ленгмюра	197
7.1.2. Уравнение Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ)	198
7.1.3. Адсорбция в микропорах	201
7.1.4. Адсорбция и конденсация в мезопорах	204
7.1.5. Определение объема и среднего размера мезопор	205
7.2. Гистерезис адсорбции и критическое состояние пор	206
7.3. Температура плавления жидкости, стесненной в порах	216
7.4. Фазовые переходы в слоях	224
7.4.1. Образование твердых и жидких слоев на гладких поверхностях	224
7.4.2. Фазовые переходы в жидкостях, стесненных внутри гладких пор	226
7.5. Сосуществование жидкостей и ионных растворов в порах	231
7.6. Влияние давления	232
7.7. Динамические процессы в порах	233
7.7.1. Диэлектрические характеристики	233
7.7.2. Диффузия и вязкость в стесненных условиях	238
Ключевые моменты	245
Литература общего характера	246
Цитированная литература	246
Дополнительная литература	248
Глава 8. Зародышеобразование, фазовые переходы и динамика кластеров	249
8.1. Температура и энтальпия плавления	249
8.1.1. Введение	249
8.1.2. Плавление кластеров олова на подложках	250
8.1.3. Плавление нанокристаллов с покрытиями	255
8.1.4. Плавление изолированных кластеров натрия	255
8.1.5. Поведение изолированных кластеров серебра	261
8.1.6. Моделирование плавления других металлических кластеров	263
8.1.7. Дискретное периодическое плавление кластеров индия	263
8.1.8. Вызываемое водородом плавление кластеров палладия	265
8.2. Динамическое поведение кластеров металла	266
Ключевые моменты	272
Литература общего характера	272
Цитированная литература	272
Дополнительная литература	273
Глава 9. Фазовые переходы в двухмерных системах	274
9.1. Плавление тонких слоев	274
9.2. Структурные фазовые переходы в тонких слоях	275

9.3. Стеклование в тонких полимерных пленках	277
9.4. Поверхностные фазы в сплавах	278
Ключевые моменты	278
Цитированная литература	278
Дополнительная литература	279
Глава 10. Катализ металлическими наночастицами	280
10.1. Некоторые общие принципы катализа с использованием металлических наночастиц	280
10.2. Каталитические кластеры с регулируемым размером	282
10.3. Зависимость каталитической активности от формы частиц	289
10.4. Влияние напряжений	292
10.5. Влияние легирования	296
10.6. Взаимодействие с подложкой	299
10.7. Влияние внешнего смещающего напряжения	303
Ключевые моменты	305
Литература общего характера	306
Цитированная литература	306
Дополнительная литература	308
Глава 11. Применения: факты и фантазии	309
11.1. Наноматериалы	309
11.1.1. Общие соображения	309
11.1.2. Использование в медицине	310
11.1.3. «Умные» поверхности	312
11.1.4. Катализ	312
11.1.5. Защита окружающей среды	312
11.2. Нанотехнологии	313
11.2.1. Наномеханика	314
11.2.2. Нанозлектроника	317
11.2.3. Приложения, связанные со спинами и наномагнетизмом	321
11.2.4. Приложения в оптике	322
11.3. Надежды, опасности и разочарования	325
11.3.1. Нужна ли нанотехнология вообще?	325
11.3.2. Проблемы здоровья и состояния окружающей среды	326
11.3.3. Этические и социальные проблемы	326
11.3.4. Не является ли нанотехнология миражом?	328
Ключевые моменты	328
Литература общего назначения	329
Цитированная литература	329
Дополнительная литература	331
Послесловие. Влияние размерных эффектов и поверхностей раздела на физико-химические свойства консолидированных наноматериалов	332

Предисловие редактора и переводчика

Нанотехнология, позволяющая манипулировать веществом на уровне нанокристаллитов, молекул и атомов, обещает в значительной степени изменить жизнь будущих поколений и становится одним из ведущих направлений развития общества в XXI столетии. На основе нанотехнологии можно создавать новые материалы, системы и устройства, которые по своим характеристикам значительно превосходят свой существующий уровень. На русском языке уже опубликовано немало переводных и отечественных изданий, посвященных общим и основополагающим принципам нанотехнологии, а предлагаемая монография Э. Родунера имеет ярко выраженный учебный характер: она основана на курсе лекций автора в Штутгартском университете (ФРГ) для магистров-химиков. Эти лекции посвящены одной из центральных проблем нанотехнологической науки – проявлению размерно-зависимых эффектов в наномасштабных (наноразмерных, нанокристаллических, наноструктурных, нанокомпозитных и т.д.) материалах.

Основные главы книги посвящены особенностям объема и границ раздела в кластерах и наночастицах, их электронной структуре, магнитным, каталитическим и термодинамическим характеристикам. Автор справедливо заостряет внимание на крушении обычных подходов классической термодинамики при описании нанообъектов типа кластеров и наночастиц с характерным размером порядка пяти нанометров и менее. К сожалению, сведения о размерных эффектах в консолидированных, т.е. состоящих из неизоллированных кластеров и наночастиц, материалах в монографии практически не описываются (за исключением небольшой гл. 9, посвященной двумерным системам). Мы постарались в какой-то степени кратко восполнить этот пробел в послесловии, написанном на основе нашего обзора в РХЖ (Российский химический журнал, т. 53, № 2, 2009, с. 4–14), в котором из-за ограниченного объема механические свойства наноматериалов также не рассматривались. Дело в том, что нанотехнологическая проблематика размерно-зависимых эффектов в полном формате необычайно широка (она охватывает и материалы, и устройства, и системы, включая, конечно, медицинские и биологические аспекты), что естественно делает трудным или даже невозможным ее характеристику в рамках небольшой монографии или тем более журнального обзора. Некоторые дополнительные сведения и ссылки можно найти в обзорной статье самого автора (E. Roduner. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 583–592).

Рекомендуемая автором монографии литература несколько расширена за счет наиболее представительных монографий, изданных в нашей стране в последнее время. Можно было бы также подискутировать с автором по поводу некоторых определений (например, в случае самоорганизации и самосборки), но нужно иметь в виду, что в нанотехнологии и нанонауке для многих понятий процесс оптимизации содержательной терминологии находится в стадии становления и наличие разных мнений представляется вполне естественным.

В заключительной главе кратко излагаются области применения нанотехнологии и ее социально-этические аспекты. Хочется надеяться, что книга Э. Роднера будет интересной и полезной для широкого круга читателей. Мы благодарны автору за обсуждение ряда моментов текста и написание предисловия к русскому изданию.

*Р.А. Андриевский,
А.В. Хачоян*

Черноголовка, март 2009 г.

Предисловие автора к русскому изданию

Интересно наблюдать за масштабными социальными процессами, напоминающими волны, захлестывающие всю планету и вызывающие новые надежды или новые опасения. Например, сейчас во всем мире происходит глобализация, сметающую привычную систему мировой торговли. Неожиданно возникший финансовый кризис, подобно волне цунами, разрушает экономику многих стран и многие прежние ценности, созданные тяжелым и длительным трудом. Аналогичные волны легко заметить в развитии моды или музыкальных стилей, которые хотя и являются более короткими и относительно «слабыми», тем не менее также вызывают общее возбуждение и сложные чувства причастности к единому мировому сообществу.

Наука не является исключением, и в ней тоже можно заметить похожие «волны» интереса и увлеченности (разумеется, более серьезные, чем в случае с модой), способные вовлекать в исследования целые поколения исследователей. В настоящее время, похоже, все мировое сообщество увлеклось нанонаукой, и для получения грантов на исследования множество ученых использует в названиях своих проектов магические слова и приставки *нано-*, *опто-* или *био*. Разумеется, стоит задуматься, разумно ли концентрировать все научные исследования лишь на нескольких направлениях (можно напомнить английскую поговорку, что «не стоит укладывать все яйца в одну корзину!»), однако финансирование исследований всегда ограничено, так что у ученых мало выбора. С другой стороны, можно полагать, что сейчас наступило именно время нанотехнологий, и проблема заключается лишь в разумном соотношении усилий и затрат на разные научные направления. Разумеется, следует избегать излишнего увлечения отдельными темами в ущерб общего развития.

В любом случае, нанонаука и нанотехнология, безусловно, обладают огромным потенциалом развития. Для оценки перспектив (а также возможных опасностей), связанных с новой наукой, необходимо прежде всего тщательно изучить ее физико-химические основы, чему и посвящена предлагаемая книга. Я рад появлению русского издания книги, способствующему развитию и передаче научных знаний в этой отрасли. Надеюсь, что книга будет интересна и полезна российским читателям.

Эмиль Родунер

Штутгарт, март 2009 г.

Предисловие к английскому изданию

При размышлении об общих закономерностях развития человечества очень трудно избавиться от ощущения, что изменения в науке, общественной жизни и культуре носят взрывной характер и происходят в нарастающем темпе. В действительности, представление об ускорении общественного и технического прогресса носит, скорее всего, психологический характер, хотя бы по той причине, что у нас нет никаких объективных критериев, позволяющих оценивать скорость изменения культурных явлений. Кроме того, ощущение стремительности прогресса объясняется и тем, что мы знаем новое и новейшее время истории гораздо лучше и подробнее далекого прошлого, и этот «избыток информации» смещает акценты восприятия и придает близким по времени событиям излишнюю значимость и ценность. Некоторые социологи и историки любят говорить даже об «экспоненциальном» развитии общества и науки, что представляется весьма маловероятным. Действительно, любое длительное экспоненциальное ускорение уже давно должно было привести нас к «бесконечной» скорости развития. Вспомним, что в природе вообще нет никаких «бесконечных» процессов, и для нее характерны скорее осцилляции относительно средних значений. Во всех, даже самых быстрых процессах всегда существуют и непрерывно возникают факторы, замедляющие развитие, хотя их иногда трудно заметить. Кстати, именно наличие таких скрытых факторов и делает почти невозможным любую экстраполяцию состояния общественной системы или прогнозирование ее развития.

Эти общие рассуждения имеют непосредственное отношение к данной книге, посвященной стремительно развивающейся *нанотехнологии*, которую многие авторы рассматривают в качестве основы промышленности и техники XXI столетия. Скорость и масштабы связанных с нанотехнологией изменений представляются поразительными, что, естественно, вызывает множество преувеличенных ожиданий, разочарований и страхов. Наиболее разумное поведение в этой ситуации заключается, по-видимому, в спокойной и трезвой оценке реальных возможностей возникающей науки и связанных с нею рисков. В этой связи особенно важно, чтобы возможно большее число молодых специалистов получило серьезные познания в новых отраслях и смогло самостоятельно оценивать цели развития или выносить взвешенные решения. Автор данной книги ставил своей целью именно создание учебного курса, призванного познакомить студентов с физическими основами новой науки.

В узком смысле, термин «нанотехнология» используется для обозначения всех методов, позволяющих манипулировать и управлять *отдельными* атомами, молекулами и другими частицами вещества в нанометрическом диапазоне размеров. Разработка технологических приемов изготовления и контроля производства наноразмерных изделий была основным направлением развития новой науки в течение последнего десятилетия. Этим объясняется большое число книг, посвященных технологиям, в которых уделялось мало внимания разъяснению физических и химических основ процессов, протекающих в наноматериалах. Именно этим вопросам и посвящена предлагаемая читателю книга.

В широком смысле, термин *нанотехнология* подразумевает наличие и использование *наноматериалов*, но при этом стоит с самого начала оговорить, что нано-

материалы вовсе не всегда являются продуктами этой технологии. Речь идет скорее о геометрическом определении, поскольку к наноматериалам относят все объекты из любых веществ, в которых одно или больше линейных измерений лежит в нанометрическом диапазоне (1–100 нм). Основой такого определения является то, что такие объекты (именно в силу малости размеров) приобретают целый ряд свойств, отсутствующих у таких же веществ в объемном состоянии. Множество таких свойств и связанных с ними физико-химических явлений было обнаружено за последние десятилетия в самых разных областях материаловедения и составило, собственно говоря, новую науку, названную нанотехнологией. В качестве наглядных примеров таких объектов с необычными характеристиками можно указать ультрадисперсные порошки (спрессованные или спеченные), блок-сополимеры, гибридные (на основе органических и неорганических веществ) нанокompозитные материалы, углеродные нанотрубки, микропористые неорганические среды (например, полученные методом золь–гель), квантовые точки, самоорганизующиеся структуры, тонкие пленки, волокна и т.п. Огромное число и разнообразие новых материалов, а также возможностей их практического применения постоянно привлекают внимание специалистов из самых разных областей науки. Их принципиальное отличие от привычных проявляется, например, в том, что удельная поверхность новых порошков уже превышает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, вследствие чего в таких материалах поверхностные эффекты (которыми обычно пренебрегают) не только становятся заметными, но начинают играть доминирующую роль в поведении, свойствах и возможностях применения. Совершенно очевидно, что любому масштабному производству и техническому использованию таких материалов должно предшествовать тщательное изучение их физико-химических свойств и закономерностей их совместного поведения. Это согласуется с общей направленностью развития современных технологий на массовое производство, что подразумевает интерес скорее к *коллективному* поведению объектов, чем к их индивидуальным характеристикам.

Интересующая нас область науки относится к физической химии, лежащей на «пересечении» физики, химии и технологии. В этой связи стоит сразу отметить, что существующие учебники физической химии почти не содержат сведений об эффектах, связанных с размерами частиц и получаемых из них материалов. Студенты-химики находят в учебниках массу полезных сведений из термодинамики идеальных газов (относящихся к объемным свойствам и имеющим огромное значение для теории горения, аэродинамики и т.д.). Для материаловедов и других специалистов, работающих в области нанотехнологии, более важны сведения о поверхностных явлениях и связанных с ними эффектах, с которыми им все чаще придется сталкиваться при работе с новыми материалами. В предлагаемой книге на феноменологическом уровне изложен обширный объем экспериментальных данных по свойствам поверхностей, размерным эффектам, законам скейлинга и другим проблемам, связанным с нанотехнологией. Кроме этого, в конце глав заинтересовавшийся читатель найдет ссылки на оригинальные публикации по теме и важнейшие материалы.

Стоит упомянуть, что основные научные концепции нанотехнологии, строго говоря, вовсе не отличаются новизной. Например, капиллярные явления и свя-

занное с ними уравнение Гиббса—Томсона известны более ста лет. Развитие нанотехнологий лишь вновь привлекло особое внимание ученых ко многим старым задачам и явлениям, что, с одной стороны, уже привело к появлению интересных новых результатов, а с другой — заставило специалистов серьезно задуматься о физической сущности давно известных представлений и понятий. Более того, широкие возможности практического создания новых материалов на основе нанотехнологии вызвали очень большой интерес промышленных кругов и общественности, что привлекло к исследованиям много новых специалистов и стимулировало много новых разработок. Нанотехнология также выступает объединяющим началом для различных научных дисциплин и технологий. Например, множество объединенных научных коллективов сейчас создают новые материалы и необычные электронные устройства (типа квантовых компьютеров и т.п.). Одновременно материаловеды и химики, создающие сверхтонкие порошки и микрочастицы, оказались неожиданно вовлеченными в медико-биологические исследования, связанные, например, с направленной доставкой лекарственных препаратов внутри организма. Такие ситуации не только расширяют кругозор и возможности ученых, но и заставляют их по-новому взглянуть на цели и возможные опасности собственных исследований. Сказанное еще раз подчеркивает необходимость серьезного подхода к изучению масштабных эффектов и их возможного воздействия. Новые идеи и методы могут возникнуть лишь в результате вовлечения в активную научную деятельность молодых талантливых ученых, что и является одной из основных целей автора.

Нанотехнология сейчас переживает период бурного развития, постоянно расширяющего границы ее научного и практического использования. Мы регулярно читаем о фантастических достижениях и необычных веществах или явлениях, обнаруженных в этой области науки. В этих условиях популярные книги общего характера быстро устаревают, но предлагаемая книга посвящена физическим основам нанотехнологии, что позволяет автору надеяться на ее относительную «долгоговечность».

Я лично всегда верил, что наибольшее значение для развития любой науки имеет креативность, свободный выбор и творческий талант создающих ее ученых, а также плохо поддающееся определению стремление к реализации своих мечтаний. Поэтому мне кажется, что сейчас для развития нанотехнологии очень важно просто привлечь в нее большое число молодых талантливых людей. Возможно, наибольшую ценность представляют в данный момент те поисковые (или даже бессистемные по замыслу) работы, которые в США принято называть зародышами идей. Хорошо спланированные и правильно организованные систематические исследования очень важны на зрелом этапе развития любой науки или технологии, но в начальный период наиболее ценные результаты всегда получаются в гораздо более «гибких», неплановых и поисковых работах, обеспечивающих исследователя максимальную свободу в поиске целей, методик и моделей.

В связи с последней фразой я хочу особо подчеркнуть, что свобода творческого поиска вовсе не означает освобождение исследователя от моральной ответственности перед обществом за последствия его работы. *Каждый ученый несет личную ответственность за свою деятельность и ее результаты в соответствии с обще-*

принятыми моральными принципами. Я уверен, что одна из главных опасностей для развития науки вообще сейчас связана с постоянно возрастающим недоверием общества к науке, ученым и крупным корпорациям, занимающимся выпуском высокотехнологических изделий и услуг. Когда широкая общественность начинает считать, что научные сообщества и крупные фирмы руководствуются в своей деятельности только своими собственными интересами и прибылью, у политиков возникает естественное желание ограничить эту деятельность законодательно или другими мерами. Сложность проблемы заключается в том, что политики и юристы плохо разбираются в реальных проблемах развития науки, вследствие чего они обычно ужесточают нормы и правила, пытаясь угадать тенденции технологического прогресса и ослабить их возможное опасное воздействие. В последней главе книги я пытаюсь экстраполировать некоторые из этих тенденций и оценить связанные с ними социальные и этические проблемы.

Данная книга возникла на основе лекций для магистров Штутгартского университета, поэтому мне хотелось бы особо поблагодарить группу студентов, которые прослушали этот курс в необработанном виде и невольно стали подопытными «морскими свинками». Хочется подчеркнуть, что именно их интересные вопросы и неожиданные комментарии во многом способствовали превращению лекционных заметок в полноценную книгу. В работе над книгой приняли активное участие Беттина Бек, Стефан Карольчак и Курт Хофер (читавшие рукопись и внесшие в нее ряд важных и интересных поправок). Диана Заузер, Габриэль Бренинг и Изольд Розенкранц очень помогли в оформлении рисунков, а Ингл Бланкешип составила предметный указатель. Кроме того, я хочу выразить отдельную благодарность моей жене Ханне и членам семьи, постоянно помогавшим в процессе работы над книгой.

Эмиль Родунер

Штутгарт, ноябрь 2005 г.

1.1. Кластеры и наночастицы

Частицы, размеры которых лежат в диапазоне 1–100 нм, относят к категории *наноматериалов*, а их соотношение с другими известными в науке микрочастицами (размеры меньше 1 нм имеют отдельные атомы) наглядно демонстрируется на рис. 1.1. Вообще говоря, наночастицы могут иметь самую разнообразную форму (сферы, пластинки, глобулы, стержни и объекты с более сложной геометрией). Близкие к сферическим наночастицы с размерами меньше 10 нм обычно называют *кластерами*, и в них содержится конечное (точнее говоря, реально счетное) число атомов. Число содержащихся в кластере атомов быстро возрастает с увеличением его диаметра, как показано на рис. 1.2 для кластеров натрия. При диаметре в 1 нм кластер содержит лишь 13 атомов, а при 100 нм – уже около 10^7 атомов. Обычно кластеры имеют симметричную структуру, но их симметрия существенно отличается от той, которой пользуются физики при описании кристаллических форм объемного вещества (впрочем, в некоторых случаях кластеры вообще могут иметь нерегулярную или даже аморфную структуру). По мере роста числа атомов кластер меняет свою форму, а после некоторого критического числа атомов (то есть размера) в нем, естественно, начинают энергетически преобладать те закономерности, которые характерны для обычного (объемного) состояния совокупности атомов данного вещества.

Важнейший для темы данной книги факт заключается в том, что при уменьшении размеров частиц до 100 нм и меньше практически всегда наблюдается драматическое и резкое изменение многих важных физических параметров вещества. В частности, очень сильно меняются такие привычные и ценные характери-

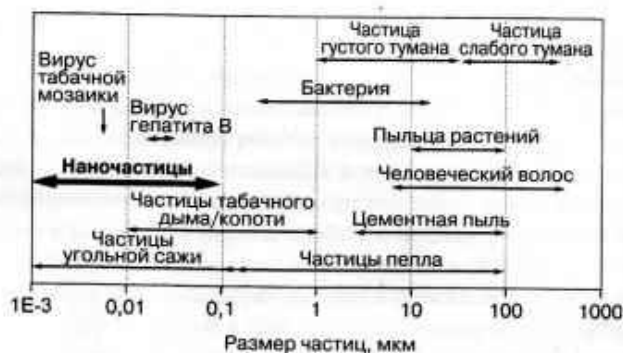


Рис. 1.1. Характерные размеры очень малых частиц. К наночастицам относят образования с размерами ниже 0,1 мкм (выделено шрифтом на рисунке)

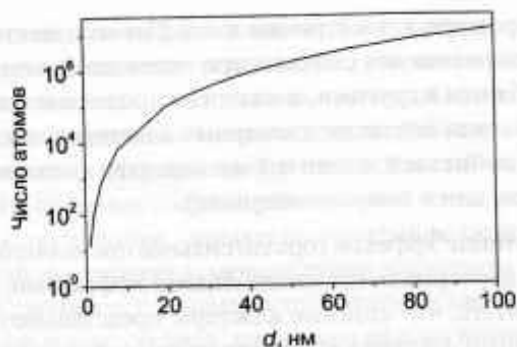


Рис. 1.2. Число атомов натрия в сферическом кластере диаметром d

ки, как температура плавления, цвет (то есть запрещенная зона и область оптических переходов), потенциал ионизации, прочность, каталитическая активность и избирательность, магнитные свойства и величина намагниченности насыщения. Короче говоря, многие физические параметры веществ, обычно считающиеся постоянными (и поэтому часто называемые просто их характерными константами), при некотором масштабе объектов вдруг становятся не просто переменными величинами, а переменными очень сложного типа. Удобнее всего разделить проявляющиеся при малых размерах эффекты на две большие группы.

- **Масштабные эффекты.** Начнем с того, что свойства атомов на поверхности отличаются от свойств атомов внутри объемного вещества, вследствие чего (по мере роста размера частиц) всегда должно изменяться важнейшее в данных условиях отношение (поверхность/объем). Изменение этого известного отношения приводит к постепенному переходу от геометрически необычных состояний к нормальному, объемному состоянию вещества.
- **Квантовые эффекты.** Если электронная волновая функция оказывается связанной с частицей типа небольшого (напоминающего молекулу) кластера, то в кластере возникают дискретные энергетические уровни, похожие на те, которые соответствуют отдельным атомам. В сущности, кластеры могут рассматриваться в качестве таких объекта, из-за чего их часто называют просто *суператомами*. Простейшая квантовая модель таких частиц описывает частицы, находящиеся в некотором «квантовом» ящике. Добавление новых атомов в кластер постепенно «размывает» дискретную систему энергетических уровней, переводя их привычную систему уровней для объемного, твердотельного образца. С физической точки зрения более серьезным является то, что введение новых атомов означает и рост числа валентных электронов системы, в результате чего переполняются вырожденные энергетические уровни, некоторые электроны начинают переходить на более высокие энергетические уровни и т.п. Ситуация несколько напоминает известную по учебникам картину переполнения электронных уровней в атомах периодической таблицы химических элементов. Заполненные электронные оболочки представляют собой особые устойчивые квантовые состояния или конфигурации, что позволяет нам говорить о потенциалах

ионизации, сродстве к электронам и т.п. Давно известно, что именно эти характеристики меняются скачком при переходе от одних элементов периодической таблицы к другим, и аналогия продолжается в полной мере при использовании или создании атомарных кластеров, в которых перекрывание атомных орбиталей носит тот же характер (независимо от того, идет речь о металлах или о полупроводниках).

Разумеется, квантовые эффекты гораздо сильнее проявляются в небольших кластерах и очень часто перекрываются масштабными эффектами. В некотором смысле можно просто считать, что атомные кластеры представляют собой очень интересный, промежуточный физический объект между отдельными атомами и объемными структурами, позволяющий разумным образом оценивать природные явления одновременно «с двух разных сторон, рассматривая их из некоторого центра».

1.2. Предвидение Фейнмана

29 декабря 1959 года Ричард Фейнман на ежегодном собрании Физического общества США прочитал свою знаменитую, ставшую легендарной лекцию под названием «Внизу полным-полно места. Приглашение в новый мир физики» (There is Plenty of Room at the Bottom: Invitation to Enter a New Field of Physics), в которой предсказал появление нанотехнологии и обозначил ее характерные особенности. В своей лекции Фейнман четко обозначил проблему управления и *манипуляции микрообъектами*, что фактически соответствует нанотехнологическому подходу, а в справедливости его предсказаний мы можем легко убедиться сегодня, спустя полвека. Некоторые догадки Фейнмана представляются поразительными. Например, он спрашивал: «Почему мы не можем записать все 24 тома *Encyclopedia Britannica* на острие иголки?» В 1959 году такая возможность казалась фантастикой, но за последние десятилетия мы стали свидетелями непрерывного и исключительно быстрого возрастания плотности записи информации, что уже изменило все привычные представления и методы переработки информации. Еще одно фантастическое предложение Фейнмана («Давайте повысим разрешающую способность электронных микроскопов в сотни раз!») неожиданно реализовалось в создании так называемых сканирующих туннельных микроскопов, что позволило не только изучать поведение микрообъектов, но и целенаправленно манипулировать ими. При этом стоит отметить, что Рорер и Бинниг (получившие за свое блестящее достижение Нобелевскую премию по физике 1986 года) добились успеха за счет использования микромеханических устройств, а не рекомендованной самим Фейнманом иерархии уменьшающихся по размеру роботов (в лекции Фейнмана проблема формулировалась в виде шуточного лозунга: «Мы научим муравьев сборке, а они станут обучать совсем крошечных букашек!»). Создание сканирующих туннельных микроскопов стало одним из важнейших достижений области нанотехнологий и науки вообще, поскольку мы, люди, привыкли воспринимать мир зрительно, и непосредственное наблюдение и визуализация динамики микрообъектов представляют для нас особый интерес.

Многие конкретные направления развития нанотехнологий связаны с биологией, что подметил еще сам Фейнман, обративший особое внимание на возмож-

ности записи и переработки информации на клеточном уровне. Именно такие механизмы используются живыми организмами, что позволяет им не только синтезировать требуемые вещества внутри клеток, но и обеспечивать сложные процессы переработки информации в мозгу человека, работающего подобно малой по объему, но чрезвычайно эффективной вычислительной машине. Фейнман говорил о возможности создания сверхмалых объектов желаемого типа, обращая преимущественно к технологам, однако он прекрасно понимал, что проблема уменьшения масштабов изучения и манипуляции веществом является весьма серьезной и вовсе не сводится к решению технологических задач и осложнений. Будучи блестящим физиком, он знал, насколько сильно изменяются при изменении масштабов сами свойства веществ и связанные с ними закономерности. Например, напомним читателю, что магнетизм принципиально является *коллективным эффектом*, обусловленным поведением множества магнитных доменов, которые никак не могут быть уменьшены до атомарного размера, и т.д. Квантовые особенности поведения отдельных атомов и кластеров принципиально отличают их от атомов в макроскопических системах, и именно это отличие угадал Фейнман, предсказавший, что *способность управлять объектами на микроскопическом уровне открывает перед нами широчайшие возможности создания новых веществ с новыми свойствами*. Собственно говоря, эта фраза практически точно определяет сущность и общую тенденцию развития не только нанотехнологии, но и современного материаловедения вообще.

Литература

1. R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, 23, 22; *J. Micromech. Syst.*, 1992, 1, 60; www.zywex.com/nanotech/feinman.html.

Дополнительная литература

- 1*. Р. Фейнман. *Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Химия и жизнь*, № 12, 20–26 (2002).
- 2*. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы*. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
- 3*. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии* / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004 (2006, 2008). – 328 с.
- 4*. Ю.И. Головин. *Введение в нанотехнику*. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
- 5*. *Нанотехнологии. Азбука для всех* / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.

ГЛАВА 2

ОБЪЕМНАЯ ФАЗА И ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

2.1. Градиенты вблизи поверхностей раздела

С простейшей точки зрения газовые, жидкие и твердые однокомпонентные физические тела разделены четкими границами, на которых происходят «мгновенные» скачки физико-химических свойств, присущих различным веществам и фазам. Разумеется, в природе изменения свойств никогда не происходят абсолютно резко и неожиданно, так что в любом случае два фазовых состояния разделяются не абстрактной геометрической границей, а некоторым промежуточным слоем или областью, имеющей (по меньшей мере) атомно-молекулярную толщину. Очень важным обстоятельством является то, что химический потенциал в любой равновесной системе должен иметь одинаковые значения по объему, то есть не может изменяться скачком при переходе через фазовую границу. Большинство других характеристик, связанных с фазовым состоянием, обычно меняется довольно резко в тонком промежуточном слое, например вдоль направления, перпендикулярного поверхности. Интересно, что многие свойства в этой узкой области при этом изменяются довольно сложным образом, претерпевая своеобразные колебания, как это показано на рис. 2.1.

Предположим, что мы имеем дело с поверхностью идеального монокристалла, подвергнутого раскалыванию в вакууме. После такой операции плотность кристалла становится формально равной нулю сразу после пересечения образовавшейся поверхности раскола, вследствие чего понятно, что все взаимодействия и силы, относящиеся к атомам или молекулам на его поверхности, становятся со-



Рис. 2.1. Схема изменения распределения плотности поверхностного заряда (осцилляции Фриделя) вдоль направления, перпендикулярного поверхности электронного газа со спиновой поляризацией, соответствующего проводимости электронов в металле. Рисунок взят из работы [1] (см. также ссылки [2–4]) с разрешения издательства Wiley

вершенно несимметричными, поскольку все связи с атомарными «партнерами» на одной стороне неожиданным и чудесным образом исчезают. Естественно, такая ситуация является совершенно ненормальной с точки зрения силового и термодинамического равновесия, вследствие чего система будет «искать» новые варианты баланса взаимодействующих сил, результатом чего обычно выступают процессы перестройки или релаксации кристаллической решетки. Практически это означает изменение локальных параметров кристаллической решетки, то есть возникновение новой функции распределения атомов по решетке, по крайней мере, в приповерхностном слое. Наиболее вероятным вариантом этого выступает постепенное изменение строения и плотности слоев решетки, из чего, естественным образом, вытекает и некоторое изменение связанных с этим физических характеристик. Модификация волновых функций атомов в кристаллической решетке обычно приводит к изменению важнейших параметров системы, таких как длина связи, молекулярная ориентация, коэффициенты атомарной и ионной подвижности, электрическая проводимость и даже коэффициент оптического преломления. Это не должно удивлять нас, поскольку речь идет о пересечении фазовой границы, где каким-то образом должны возникнуть условия, обеспечивающие конечность градиентов для всех интересующих нас физических параметров, характеризующих физическую систему. Разумеется, чаще всего такие межфазные границы представляют собой некие неравновесные метастабильные состояния, поскольку при их пересечении не сохраняется даже величина химического потенциала для компонент системы.

Характерный масштаб размера системы λ_0 в этих случаях зависит от протяженности действия сил взаимодействия между частицами. Например, когезия между атомами благородных газов определяется величиной относительно короткодействующих сил притяжения Ван-дер-Ваальса, спадающих с расстоянием пропорционально r^{-6} , что соответствует всего нескольким диаметрам атомов. С другой стороны, кулоновское взаимодействие между двумя ионами меняется пропорционально $1/r$, то есть действует на значительно более дальних расстояниях, однако в ионной решетке (с чередованием анионов и катионов) возникает эффективный кулоновский потенциал $\sim r^{-3}$.

Поведение любой физической системы, характерные размеры которой значительно превышают λ_0 , описывается привычными характеристиками объемных материалов, однако ситуация изменяется, как только какой-то размер или диаметр образующих систему структур становится сравнимым с λ_0 . При малых размерах соответствующим образом должны учитываться свойства граничных областей, поскольку границы раздела действительно начинают играть важную роль в описании (понятно, что именно граничные и промежуточные области или объекты обычно очень трудно определять и описывать). С одной стороны, такие системы перестают быть, строго говоря, периодическими, но с другой — они не могут быть отнесены и к аморфным состояниям вещества, хотя бы по той причине, что поверхности раздела всегда существенно отличаются от тех веществ, в которых градиенты физических характеристик одинаковы по всем направлениям.

2.2. Правила координационных чисел

Важнейшим параметром при описании любых эффектов, связанных с размерами и размерностью, выступает широко используемое в разных областях физики отношение A/V (поверхность/размер), которое в простейшем случае сферической частицы с диаметром d или радиусом R имеет вид

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi R^2}{4\pi R^3/3} = \frac{3}{R} = \frac{6}{d}. \quad (1)$$

Зависимость типа $\sim d^{-1}$ характерна для простых геометрических тел (типа кубов, длинных цилиндров, тонких пластин и т.п.), однако в более сложных структурах размерная зависимость характеристик перестает быть простой линейной функцией. Простые формы свойственны веществам лишь в достаточно простых состояниях равновесия, хотя разнообразные линейные аппроксимации широко и успешно используются во многих практических задачах. Для сферических или кубических частиц, где число атомов возрастает с размером по кубическому закону, линейная зависимость свойств от размера, естественно, сменяется зависимостью типа $\sim N^{-1/3}$.

В контексте описания интересующих нас систем часто используется также термин *дисперсия* (параметр F), которым обозначают долю атомов на поверхности материала. Если вдоль радиуса r_0 в кубическом кластере располагается n атомов, то их полное число составляет $N = n^3$, а число атомов на поверхности равно $6n^2$ (для шести граней куба). Добавляя к этому атомы на 12 ребрах куба ($12n$ атомов) и 8 атомов на вершинах куба, легко подсчитать, что дисперсия равна

$$F = \frac{6n^2 - 12n + 8}{n^3} = \frac{6}{N^{1/3}} \left(1 - \frac{2}{N^{1/3}} + \frac{8}{6N^{2/3}} \right) = \frac{6}{N^{1/3}}, \quad (2)$$

что иллюстрирует зависимость на рис. 2.2.

Для очень крупных сферических кластеров радиуса R зависимость дисперсии от размеров и числа атомов может считаться точной, то есть пропорциональной отношению объема оболочки толщиной $2r_0$ к общему объему. Предполагая, что плотность упаковки атомов не меняется при соблюдении условия $N = R^3/r_0^3$, можно получить для дисперсии F выражение в виде

$$F = \frac{4\pi R^2 \times 2r_0}{4\pi R^3/3} = \frac{6r_0}{R} = \frac{6}{N^{1/3}}, \quad (3)$$

совпадающее с уравнением (2). Некоторые авторы [6] провели даже более сложные расчеты и учли тот факт, что плотность атомов на поверхности всегда несколько ниже, чем в объеме, что позволяет получить более точную формулу $F = 4/N^{1/3}$. Эти результаты очень удобны для описания больших кластеров (с числом атомов N около сотни), однако для более мелких образований ситуация выглядит гораздо сложнее и требует учета информации относительно детальной структуры самого кластера.

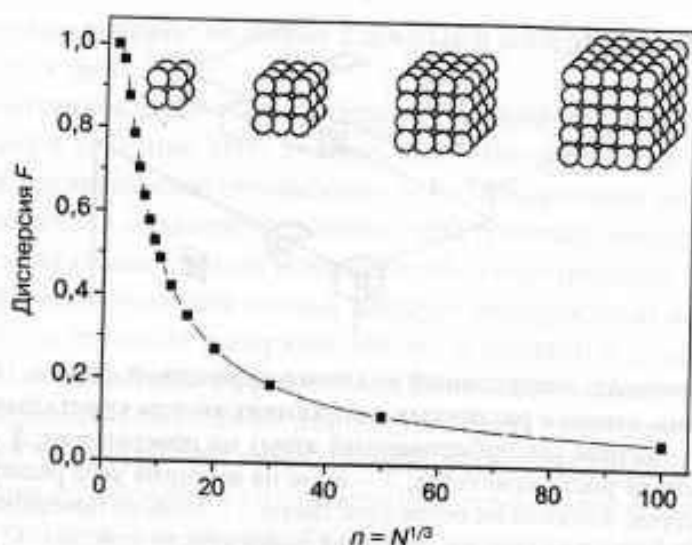


Рис. 2.2. Зависимость значения дисперсии F от числа n атомов вдоль радиуса r_0 в кубическом кластере вплоть до значений $n = 100$, когда полное число атомов в кластере N составляет $n^3 = 10^6$. На рисунке схематически представлена структура первых четырех кластеров описываемого типа

В принципе можно смело полагать, что дисперсия равна $F = 0,4$ для кластеров с $N = 10^3$ и $F = 0,04$ для кластеров с $N = 10^6$.

Помимо отношения A/V (поверхность/размер) и дисперсии F , для достаточно точного описания различных явлений на молекулярном уровне необходимо использование еще одного параметра, а именно количества «соседей» рассматриваемого атома в ближайшем окружении, которое традиционно называется координационным числом. Из простых геометрических соображений ясно, что поверхностные атомы (и тем более атомы, располагающиеся вдоль ребер и вершин кластеров) всегда имеют меньше ближайших соседей, вследствие чего они слабее взаимодействуют с веществом образца в целом. Их энергия будет всегда несколько превышать энергию атомов в объеме, в результате чего именно с поверхности обычно и начинается плавление образца. Наличие развитой поверхности при этом существенно влияет на многие физические характеристики частицы в целом, что будет рассмотрено ниже на многих примерах, связанных с размерными эффектами, в которых важную роль будут играть координационные числа соответствующих атомарных структур. Читатель может легко убедиться, что многие свойства частиц вещества оказываются обратно пропорциональными величине обратного диаметра этих частиц, что и соответствует просто кубическому корню из числа атомов системы.

В упрощенной форме физический смысл понятия о координационном числе часто разъясняют на основе кристаллической решетки, построенной из атомов кубической формы, как показано на рис. 2.3. Число атомов в ближайшем окружении при этом оказывается связанным с числом «контактирующих» граней куба, и каждый из соседних атомов вносит некоторый вклад в энергетическую стабилизацию атома. Наиболее устойчивыми в этой модели атомами оказываются атомы, расположенные в объеме (на рисунке они, естественно, не видны)

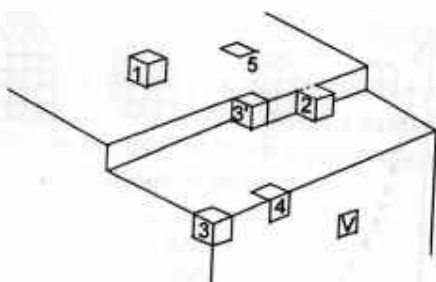


Рис. 2.3. Кристалл, построенный из атомов кубической формы. Цифрами обозначены атомы в различных положениях внутри кристаллической решетки. 1 – атом (адсорбированный атом) на поверхности; 2 – атом на ступеньке роста кристалла; 3 – атом на вершине угла решетки; 3' – атом на уступе; 4 – атом на ребре кристалла; 5 – атом на поверхности; V – поверхностная вакансия на растущей поверхности кристалла. Номера соответствуют также числу атомов в первой координационной сфере

имеющие по 6 ближайших соседей (или по 12 в модели плотноупакованных твердых сфер). Менее стабильными оказываются атомы, располагающиеся вблизи поверхности или непосредственно на ней. Кубики-атомы на рисунке снабжены цифрами, соответствующими числу соседей, что можно считать самой простой оценкой энергетического состояния, играющей важную роль в процессах роста кристалла, катализа на поверхности и т.п.

При более точном рассмотрении воздействия окружения необходимо учитывать и слабое взаимодействие с более удаленными соседями, что имеет особое значение при расчете энергии стабилизации атомов, находящихся на вершинах или ребрах кристалла. Например, дальние взаимодействия необходимо учитывать для оценки разности энергий между атомом (3) на вершине угла решетки (то есть кубика, контактирующего поверхностью с тремя ближайшими соседями и ребрами – с еще тремя) и атомом (3') на уступе, который тоже граничит поверхностью с тремя соседями, но имеет шесть соседей по ребрам куба.

2.3. Наука о поверхности как источник информации для нанонауки

Теоретическое и экспериментальное исследование разнообразных свойств поверхностей макроскопических монокристаллов (и вообще, любых поверхностей раздела) играло исключительно важную роль в развитии многих наук в течение всего прошлого столетия. Уже в первые десятилетия XX века такие исследования привели к развитию очень ценных основных концепций химии поверхностных явлений во всем их разнообразии, от изотерм адсорбции при диссоциации двухатомных молекул до описания процессов их десорбции с поверхности металлов. Основания новой науки заложил знаменитый физик Ленгмюр, однако позднее огромный вклад в ее развитие внесли великие химики Эмметт, Поляны, Френдлих, Боденштейн, Ридель и многие другие [7]. За последние десятилетия в этой облас-

ти было разработано множество новых сложных и интересных методик, о которых рассказывается ниже.

Качественный скачок в развитии экспериментальной техники изучения поверхностей произошел в середине 1960-х годов, когда были развиты принципиально новые методики исследования, основанные на использовании различных пучков (эти методики получили название фотонных, электронных, молекулярных и ионных зондов), а также сканирования поверхностей этими пучками. В наши дни такие методы позволяют получать весьма ценную информацию относительно не только химического строения поверхностей, но и динамики поведения атомных и электронных поверхностных структур. Они обладают высокой чувствительностью и могут использоваться в самых разных условиях, от исследования мономолекулярных слоев до систем при сверхвысоких давлениях [1], что делает науку о поверхности одним из важнейших направлений современной физической химии. Изучение характеристик границ раздела и существующих на них физических систем позволяет получать очень ценную информацию относительно поведения наноматериалов вообще.

В качестве наглядного примера новых методик можно привести исследования процессов восстановления (реконструкции) поверхности кремния по измерениям дифракции низкоэнергетических электронов (*low energy electron diffraction*, LEED). Изучаемые эффекты связаны с тем, что при облучении часть электронных связей поверхностных атомов с ближайшими соседями разрывается, после чего поверхность «стремится» повысить свою энергию за счет насыщения оборванных связей, что приводит, например, к образованию димеров на внешней (100) кристаллической плоскости кремния. Естественным следствием такой «димеризации» поверхности выступают релаксационные процессы, затрагивающие 3–4 атомарных слоя кремния, прилегающих к поверхности, как показано на рис. 2.4 (см. цв. вклейку).

Процессы реконструкции металлических поверхностей изучались во многих работах, в результате чего обнаружилось, что межатомные расстояния в «складках» внешних слоев многих металлических образцов (например, в иридии, платине, поверхности (100) золота и т.п.) могут изменяться очень сильно, вплоть до нескольких процентов. Более того, выяснилось, что вследствие таких эффектов поверхностные слои объемного образца могут приобретать гексагонально упакованную структуру, в отличие от квадратной решетки обычного типа в подложке [1].

Параметры релаксации поверхностной структуры (100) хлорида натрия были оценены в работе Бенсона и др. [8]. В соответствии с моделью смещений поверхностных атомов, представленной на рис. 2.5, при этом наблюдается тенденция к образованию ионных пар NaCl. При релаксации крупные, отрицательно заряженные атомы хлора постепенно замещаются ионами из объемной фазы, в то время как движение более мелких ионов натрия в целом имеет осциллирующий характер, то есть поток этих ионов испытывает некоторые «колебания», переходя из одного слоя в другой, как показано на рисунке в правой части. Результатом этих сложных процессов выступают обогащение поверхностного слоя ионами хлора и колебания плотности заряда при изменении расстояния от поверхности раздела (читателю стоит сравнить эти колебания с кривой рис. 2.1).

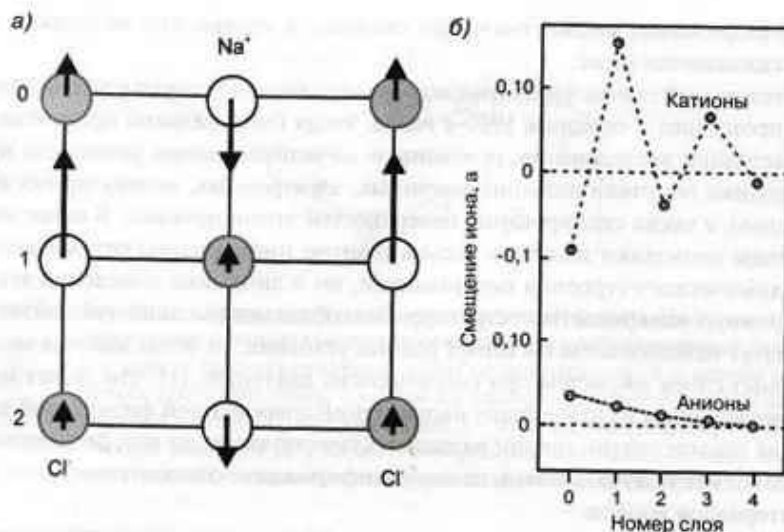


Рис. 2.5. Релаксационные процессы в поверхностной структуре (100) хлорида натрия. (а) Стрелками указаны смещения положений ионов в нулевом, первом и втором слое (отсчитывая от поверхности). (б) Величина смещения положения ионов решетки (в единицах постоянной решетки) в виде функции от порядкового номера слоя в кристаллической структуре. Перепечатывается с разрешения авторов работы [8]. © American Chemical Society

Свободная энергия образования поверхности всегда положительна, поскольку формирование любой поверхности (из объемного состояния) требует затрат энергии. Кроме этого, любые многокомпонентные частицы при перестройке поверхности требуют дополнительных затрат энергии на внутреннюю перестройку атомарных или молекулярных структур, минимизирующих свободную энергию, связанную с данной поверхностью (это явление называется поверхностной сегрегацией). Все описанные процессы приводят к тому, что физико-химическое строение поверхности начинает отличаться от объемной фазы, причем многие примеси (например, атомы углерода и т.п.) начинают затем концентрироваться в приповерхностном слое благодаря диффузии. Именно поэтому в поверхностных слоях сплавов очень часто повышается содержание низкоплавкой компоненты, что, например, особенно заметно в сплавах золото/серебро, где в верхнем слое обычно содержится большое количество серебра [7].

Еще одним важным параметром понижения энергии, то есть стабилизации чистой (ювенильной) поверхности с высокой энергией, выступает возможность адсорбции на ней молекул, результатом чего является так называемая адсорбционная перестройка поверхности, ход которой, естественно, зависит от типа адсорбируемых веществ. Например, поверхность (110) платины может образовывать совершенно различные структуры и иметь разные характеристики после адсорбции на ней водорода, монооксида углерода или кислорода [7]. В последнем случае плоскость (110) перестраивается, образуя сложную ступенчатую поверхность с микроучастками или микрогранями в виде плоскости (111). Интересно

отметить, что при этом общая площадь поверхности возрастает, но ее энергия уменьшается, чего и следует ожидать из общефизических соображений. Простое объяснение этого эффекта сводится к установлению равновесия между экзотермическим процессом адсорбции (из-за выделения теплоты адсорбции) и эндотермическим процессом перестройки всей поверхности.

Поверхности раздела типа между твердой и жидкой фазой (или похожие на них системы) очень часто встречаются и играют особо важную роль в электрохимии, где давно детально разработано множество интересных моделей для поведения вещества на межфазных границах. Представления о двойном электрическом слое на контактной поверхности электродов, развитые еще Гельмгольцем и Пуи-Чепменом, являются классическими [9]. К этим же моделям может быть отнесена известная и широко применяемая теория DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) электростатической стабилизации коллоидов [10]. Преципитация коллоидов представляет собой обычно процесс образования нанокластеров, а в твердых телах градиенты различных величин также определяют характер основных процессов, что представляет особый интерес для задач и проблем полупроводниковой техники, почти постоянно связанных с процессами на поверхностях раздела.

В последние годы одним из важнейших направлений развития электрохимии твердого тела стала так называемая «химия дефектов в твердых телах», связанная с процессами на границе кристаллических зерен и их воздействием на электрическую и ионную проводимость полупроводниковых материалов. Эти новые направления имеют огромное значение для теории твердого тела, электрохимии, теории коррозии, материаловедения и других наук, связанных с новейшими технологическими применениями, например для производства датчиков новых типов и т.п. [11]. В самое последнее время исследователи в области нанонауки и нанотехнологии обратили свое внимание на процессы, относящиеся к фотографии.

2.4. Размеры частиц и микродеформации

В настоящее время просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) является одним из наиболее ценных методов, позволяющих *ex situ* определять форму и размеры исследуемых наночастиц. В частности, этот метод дает возможность получать (измеряя параметры относительно небольшого числа кристаллических зерен) средние размеры зерен и их распределение по размерам.

Более привычным способом изучения состояния порошковых тел у физиков-экспериментаторов остается классический метод Шеррера, основанный на анализе ширины брэгговских пиков на рентгенограммах [12]. Полная ширина линии на середине высоты пика в этом методе определяется формулой

$$\Gamma = \frac{K\lambda}{\langle L \rangle_{\text{vol}} \cos \theta}, \quad (4)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, K – константа Шеррера (равная 0,9 для сферических частиц), 2θ – угол рассеяния, а $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ – усредненная по объему длина столбчатых кристаллов, что соответствует числу отражающих плоскостей, умно-

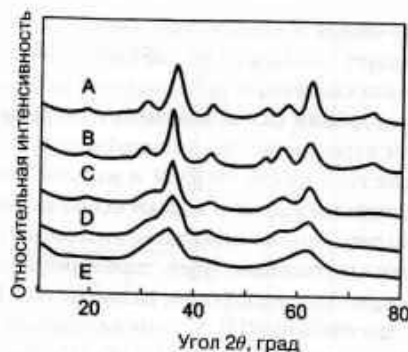


Рис. 2.6. Рентгенограмма образца из окиси железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) со средним диаметром наночастиц 7,3 нм (А), 5,6 нм (В), 3,6 нм (С), 2,4 нм (D) и 1,9 нм (Е). Отчетливо заметно уширение пиков с уменьшением размера частиц. Печатается с разрешения авторов работы [14]. © American Chemical Society

женному на их эффективную длину d (подробности читатель найдет в работе [13]). Для частиц сферической формы величина $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ равна $0,75 \langle D \rangle_{\text{vol}}$, где D – диаметр зерен. Точность формулы Шеррера вполне достаточна для описания систем с малыми зернами (значительное уширение линий) и незначительными деформациями. В качестве примера использования формулы Шеррера для анализа экспериментальных данных можно привести рис. 2.6.

Микронапряжения в кристаллической системе характеризуются среднеквадратичным отклонением постоянной решетки от ее среднего значения. Его величина зависит от размера зерен, что, естественно, предполагает наличие градиентов радиального напряжения, однако данные рентгеноструктурного анализа позволяют получать лишь усредненные по объему, гомогенные размеры частиц. Для оценки деформаций решетки ϵ и размерного эффекта необходимо воспользоваться более сложным и точным методом Вильямсона и Холла [15]. На основе дифференциальной зависимости рассеяния от угла θ можно разделить вклад обоих указанных эффектов и получить зависимость величины $\Gamma \cos \theta$ от $\sin \theta$ в виде:

$$\Gamma \cos \theta = \frac{K\lambda}{\langle L \rangle_{\text{vol}}} + 4\epsilon \sin \theta. \quad (5)$$

Существует также метод Уоррена и Авербаха [16], основанный на использовании Фурье-преобразования кривых отражения, позволяющий не только разделить влияние микродеформаций и размеров частиц, но даже получить распределение частиц по размерам. Преимуществом метода является то, что в нем анализируется не только уширение спектральных линий, но и изменение их формы, а его усовершенствованный вариант, основанный на процедуре подгонки экспериментальных данных по рассеянию синхротронного излучения, позволяет, в частности, изучать в реальном масштабе времени *in situ* кинетику процессов роста кристаллических зерен с временным разрешением около 5 минут [13].

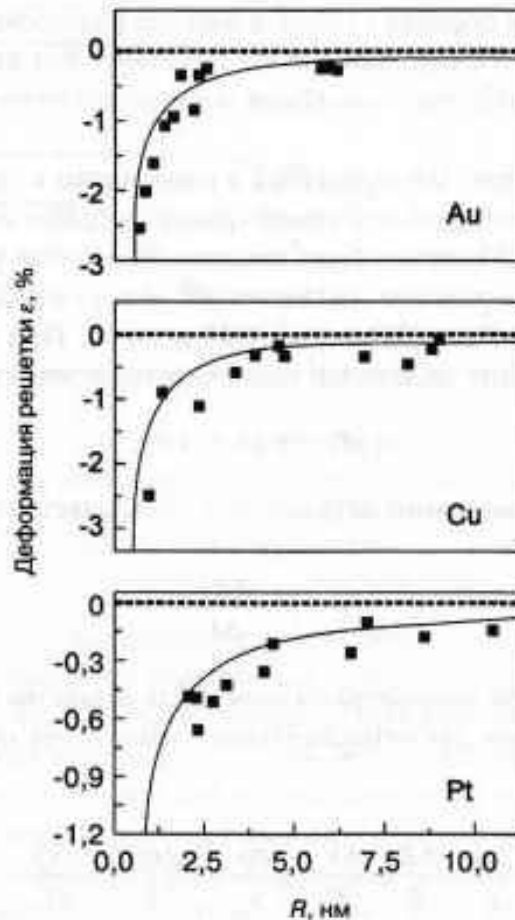


Рис. 2.7. Зависимость среднего значения сжатия решетки от размера кластеров некоторых металлов. Печатается с разрешения авторов работы [19]. © American Chemical Society

Стоит отметить, что форма и ширина брэгговских отражений (рефлексов) зависят не только от размеров частиц, но и от их положений. Вообще говоря, пики от более мелких частиц характеризуются чуть более высокими (до нескольких процентов) значениями, что связано с так называемым сжатием решетки в системах с более мелкими зернами. Экспериментально полученные типичные зависимости постоянной решетки от размера кластеров некоторых металлов приведены на рис. 2.7 вместе с кривыми соответствующего теоретического расчета.

Эффект сокращения постоянной решетки возникает из-за уменьшения координации поверхностных атомов. Формально его часто связывают с избыточным давлением, возникающим вследствие поверхностного натяжения. В соответствии с законом Лапласа в жидкой сферической капле радиуса R между внутренней и внутренней частью поверхностного слоя возникает разность давлений Δp ,

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}, \quad (6)$$

где γ – поверхностное натяжение. На основе этого подхода Соллиард и Флиери [17] рассмотрели физическое состояние для кластеров и легко подсчитали, что при по-

верхностном натяжении порядка 1 Дж/м^2 в частице радиусом 2 нм возникает избыточное давление около 1 ГПа . Ниже будет показано, что именно это достаточно высокое давление способствует модификации кристаллических структур при малых значениях R .

В случае твердого тела, находящегося в равновесии с собственными парами, параметр γ является некоторой функцией кристаллографического показателя грани кристалла, а радиус R соответствует расстоянию от этой грани до центра ячейки в нормальном к поверхности направлении. Это утверждение носит название теоремы Вульфа (см. работу [18] и рис. 6.13 в гл. 6). При упругой деформации твердого тела приращение свободной поверхностной энергии γA имеет вид

$$d(\gamma A) = \gamma dA + A d\gamma, \quad (7)$$

а коэффициент поверхностного натяжения g определяется формулой

$$g = \gamma + \frac{A d\gamma}{dA}. \quad (8)$$

Используя в качестве параметра сжимаемость вещества $k = \Delta V/(V\Delta p)$, мы можем записать выражение для относительного изменения постоянной решетки в виде

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta V}{3V} = \frac{k\Delta p}{3} = \frac{2Ag}{3R} \approx \frac{2k\gamma}{3R}. \quad (9)$$

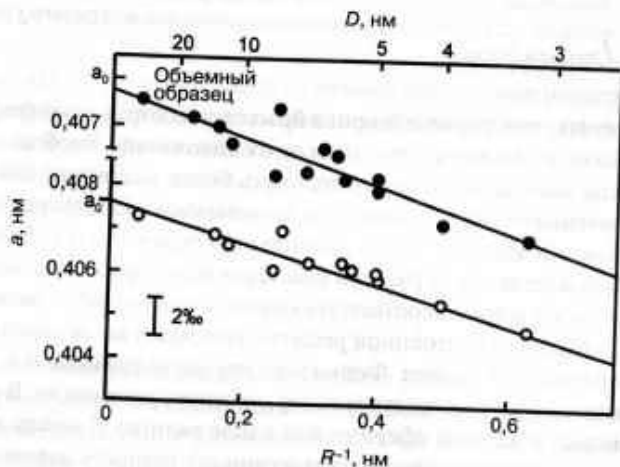


Рис. 2.8. Усредненные параметры решетки осадченных на тонкой углеродной пленке кристаллитов золота, в виде функции от усредненного обратного радиуса частиц R (или диаметра D соответственно). Параметры определялись по дифракционным пикам для (220) (точки) и (422) (кружочки), величина a_0 соответствует параметру решетки внутри объема образца. Из работы [17], с разрешения издательства Elsevier

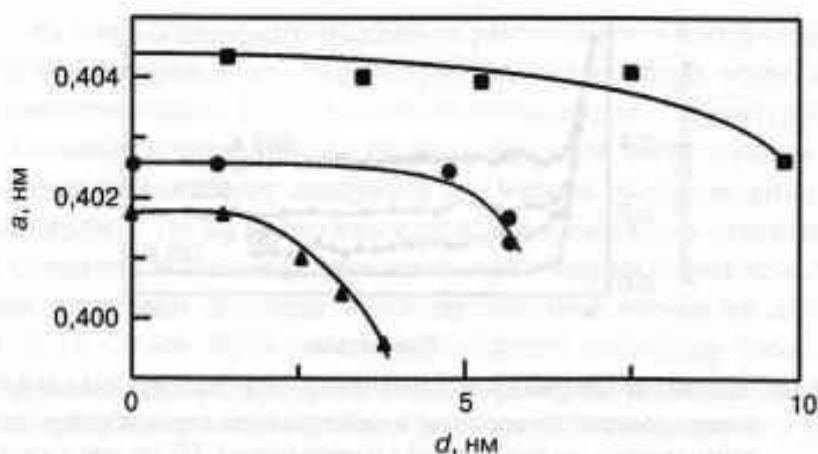


Рис. 2.9. Зависимость параметра решетки a от расстояния d до центра частицы для слоя MgO на частицах Al с радиусом 11,4 нм (квадратики), 8,0 нм (кружки) и 5,2 нм (треугольники). Из работы [20], с разрешения издательства Elsevier

Предполагая далее, что величина k для поверхности совпадает со сжимаемостью вещества внутри объемного образца, мы можем экспериментально получить линейные зависимости вида Δa ($1/R$) и определить величину g по наклону получаемых прямых. Как показано на рис. 2.8 для двух граней кристалла золота, получаемые в результате таких измерений данные действительно с достаточной точностью являются линейными и позволяют определить поверхностное напряжение на исследуемых кристаллографических гранях золота. Величина g в цитируемой работе оказалась равной $3,1 \pm 7$ Н/м для грани (220) и $3,2 \pm 1,0$ Н/м для (422), что значительно выше величины поверхностного натяжения γ , составляющей около 2,0 Н/м. Полученный результат свидетельствует, что кристаллическая поверхность действительно испытывает напряжение, вследствие чего межатомные расстояния на ней оказываются больше, чем на бесконечной кристаллической плоскости (111) золота, находящейся в равновесном состоянии [17].

Тщательные измерения по описываемой методике позволяют достаточно точно определять вид зависимостей постоянной решетки от расстояния до центра частицы. В качестве примера на рис. 2.9 приводятся зависимости такого типа, иллюстрирующие влияние двух факторов: усредненного значения постоянной решетки (которое постепенно уменьшается с ростом размера частиц) и дополнительного уменьшения средних значений, обусловленного близостью к поверхности малых частиц.

На рис. 2.10 показана эволюция микродеформаций структуры нанокристаллического железа при отжиге в зависимости от времени и температуры по данным работы [13]. Деформация исходных образцов (полученных пульсирующим электроосаждением) составляла 0,68%, а при отжиге в начале резко уменьшалась, но затем оставалась почти постоянной длительной время, причем сохраняющаяся степень деформации зависела от температуры отжига образцов и изменялась от 0,3% (при 663 К) до 0,1% (при 753 К). Это позволяет предположить, что микродеформации обусловлены двумя механизмами, один из которых имеет релаксационный характер, а второй — нерелаксационный. Вклад второго механизма,

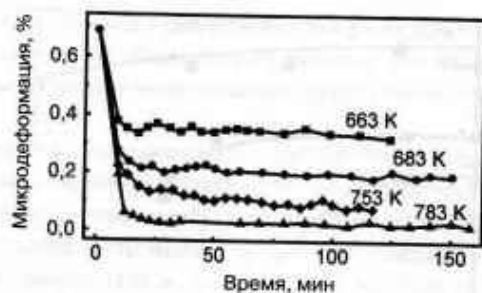


Рис. 2.10. Эволюция микродеформаций в образцах нанокристаллического железа в зависимости от времени и температуры термообработки (приводятся данные лишь по некоторым температурам). Печатается с разрешения авторов работы [13]. © American Chemical Society

очевидно, зависит от температуры, однако авторам [13] удалось зафиксировать также влияние размера частиц. Для этого они приготовили и подвергли отжигу дополнительно образцы со средним (по объему) диаметром частиц 19 нм, которые пришли к конечным значениям 46 нм (отжиг при температуре 663 К), 92 нм (683 К), 234 нм (753 К) и 395 нм (783 К). Описываемое явление отражает очевидный факт, что крупные частицы термодинамически устойчивее мелких, что соответствует так называемому *созреванию по Оствальду* (см. разд. 5 в гл. 6). Дальнейшие наблюдения подтвердили, что микродеформации в нанокристаллитах действительно изменяются пропорционально значениям постоянных решетки.

Препятствием к применению предложенных подходов является только тот факт, что все они (и получаемые из них выводы) построены на использовании уравнения Брэгга, полученного для кристаллических тел в виде периодических структур бесконечного размера. Проблема состоит в том, что интересующие нас наночастицы практически всегда представляют собой неперiodические квазикристаллы или кластеры с икосаздрической симметрией, в результате чего все рассуждения о перестройке кристаллических поверхностей могут рассматриваться только в виде чисто феноменологических теорий. В более общем случае необходимо применять формулу Дебая [21], описывающую интенсивность потока электронов после рассеяния на некоторой (кристаллической или аморфной) совокупности атомов и имеющую вид:

$$I(k) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N F_i F_j \frac{\sin(k \cdot r_{ij})}{k \cdot r_{ij}}, \quad (10)$$

где через F_1 и F_2 обозначены атомные коэффициенты рассеяния, соответствующие i -ому и j -ому атомам системы, $k = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ представляет собой вектор рассеяния для волны с длиной λ , а r_{ij} — расстояние между атомами i и j . Описываемая формулой (10) интенсивность $I(k)$ представляет собой усреднение по ориентации всех атомов системы или кластера, вследствие чего формула Дебая чрезвычайно удобна для обработки данных дифракции рентгеновского рассеяния на порошковых образцах и материалах. В сущности, это уравнение позволяет рассчитывать

интенсивность дифракционного рассеяния рентгеновского излучения на основе небольшого числа варьируемых параметров и, что является особо важным, без введения дополнительных предположений относительно структуры самих микрочастиц. Атомные конфигурации по этой формуле вычисляются с помощью простого метода наименьших квадратов и с учетом распределения частиц или зерен по размерам, а также возможных ошибок «укладки» в отдельных кристаллитах [22]. Современные компьютеры позволяют осуществлять прямые вычисления (*ab initio*, из первых принципов) дифракционных профилей для кластеров с размерами до 15–20 нм. Время расчета составляет несколько часов, что вполне достаточно для исследования большого числа наночастиц, представляющих практический интерес. К сожалению, объем (а соответственно, время и цена) вычислительных операций возрастает пропорционально квадрату числу атомов в рассматриваемой системе (то есть пропорционально шестой степени диаметра кластера), и это пока не позволяет использовать метод для анализа строения более крупных частиц.

В качестве наглядного и яркого примера проявления размерного эффекта на рис. 2.11а показано уширение дифракционной линии, соответствующее микро- и нанокристаллическим образцам порошка карбида кремния. Дифракционный максимум для наноматериала в этом случае оказывается настолько узким, что (с учетом сложной формы спектра) отражающей плоскости даже трудно оценить однозначно [22]. На рис. 2.11б приводится расчетная кривая изменения ширины дифракционной линии в зависимости от размеров зерна.

В качестве еще одного примера можно сравнить полные дифрактограммы, полученные для стабилизированных органическими лигандами нанокластеров Pd (с хорошо определенной икосаэдрической формой) с дифрактограммами объемных частиц Pd, обладающих гранецентрированной (ГЦК) структурой (рис. 2.12).

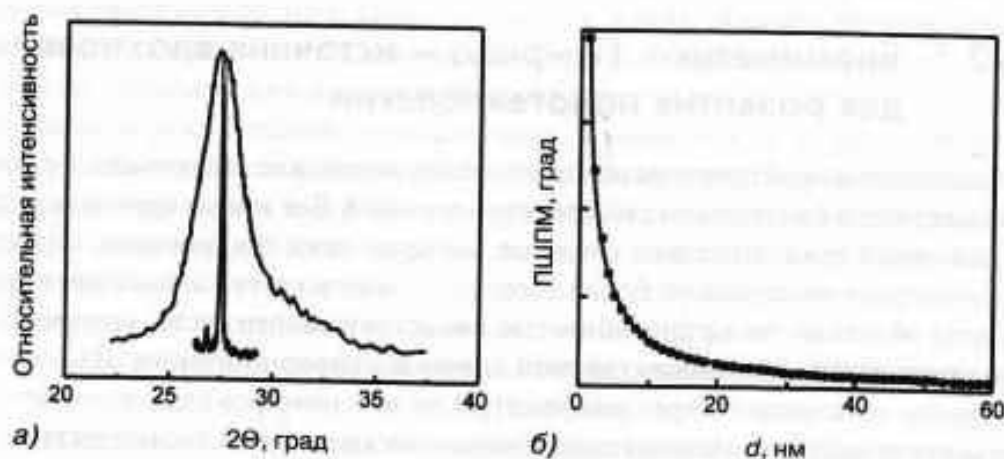


Рис. 2.11. (а) Две рентгеновские дифрактограммы, соответствующие рефлексу (111) для микрокристаллического (размер зерен – несколько $\mu\text{м}$) и нанокристаллического (размер зерен – 3,9 нм) порошка $\beta\text{-SiC}$. (б) Зависимость полной ширины дифракционного пика на половине максимума (ПШПМ) от размера зерен, полученная на основе вычислений *ab initio* из дифрактограмм по формуле Дебая. Перепечатывается с разрешения авторов работы [22]

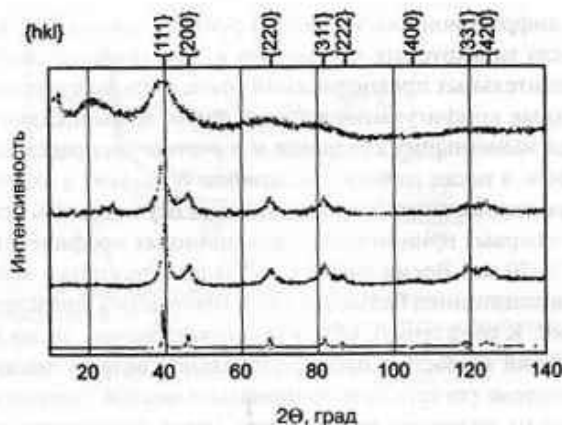


Рис. 2.12. Рентгеновские дифрактограммы для нанокластеров Pd с разным числом оболочек: двумя (Pd_{35} , $d = 1,0$ нм), пятью (Pd_{161} , $d = 2,6$ нм), семью-восемью (Pd_{1415} и Pd_{2057} , $d = 3,7\text{--}4,2$ нм) и металлического порошка Pd с размерами зерен $50\ \mu\text{м}$ (сверху вниз). Положения дифракционных линий на Pd с ГЦК-структурой указаны в фигурных скобках (hkl)

В этой ситуации положения дифракционных пиков для кластеров и объемных частиц совпадают, вследствие чего вычисленные значения параметров решетки должны совпадать, независимо от точности измерений [23]. Следует отметить, что наличие органических лигандов на поверхности наночастиц приводит к дополнительному понижению поверхностной энергии, то есть эффекту, представленному на рис. 2.9.

2.5. Биомиметика. Природа – источник вдохновения для развития нанотехнологии

В созданиях живой природы мы практически никогда не сталкиваемся с объемным веществом в физическом смысле этого термина. Все живые организмы представляют собой исключительно сложные, иерархически построенные структуры из композитных материалов. Более того, входящие в состав живых организмов структуры обладают также способностью самостоятельного роста, которая основана на принципах супрамолекулярной химии и самоорганизации. Изменяясь в размерах (от нанометров через микрометры до миллиметров) такие структуры и ткани могут существенно изменять свои механические и физико-химические свойства, что объясняется наличием огромного числа разнообразных переходных поверхностей между компонентами системы. В таких структурах очень часто на нанометрическом уровне органические и неорганические компоненты сочетаются естественным образом, в результате чего отдельные элементы живых клеток и организмов получают способность выполнять огромное количество разнообразных операций и функций в очень небольших объемах пространства.

Например, кожные покровы многих существ и насекомых включают в себя много разнообразных веществ (хитин, белки и кристаллы кальцита) в сложных пропорциях, в результате чего возникают органические ткани и структуры, сочетающие в себе самые разнородные свойства и особенности. При этом вещества, составляющие ткани организма, могут легко изменять свои оптические и механические характеристики, примером чего служит коллаген, который может быть прозрачным (например, в роговице глаза) или мутным, жестким или гибким и т.д. Одновременно коллаген обладает важной способностью соединяться с кристаллами гидроксиапатита, необходимого для образования в живых организмах прочной костной основы.

Поразительно, но образуемые в живых организмах структуры одновременно отличаются красотой, высокой воспроизводимостью и специфичностью. С давних пор ученых поражало фантастическое разнообразие так называемых диатомид, органов насекомых и удивительно чувствительных функциональных устройств восприятия у многих организмов. Эти сложные структуры, развиваясь и усложняясь, передаются в живых организмах из поколения в поколение, так что ученым остается только классифицировать их и придумывать им новые обозначения и названия. Термин «биомиметика» означает изучение и копирование принципов построения и функционирования биологических структур для их применения в науке и технике. В настоящее время это направление в науке охватывает огромный класс сложных физико-химических проблем, связанных с пониманием законов морфологии (учения о развитии форм), принципов самоорганизации вещества, методов биохимического синтеза на подложках, молекулярного распознавания, высокой селективности природных ферментов и множества других интересных процессов.

Очень интересно, что изучение многих природных процессов неожиданно привело к взаимодействию или даже объединению научных дисциплин, ранее развивавшихся независимо. Попытки понять, каким образом происходит в природе преобразование света в электрохимическую энергию и как в живом объекте сочетание органических и неорганических материалов приводит к возникновению биологических тканей (проявляющих, в зависимости от внешних условий, гибкость или жесткость), уже привели к созданию множества междисциплинарных исследовательских групп. В этих группах специалисты из самых разных и казавшихся далекими областей (химики, биологи, инженеры и даже физики) пытаются понять друг друга, начинают вырабатывать общую идеологию, терминологию и стратегию исследований. За последние двадцать лет такое сотрудничество уже привело к блестящим достижениям в разных направлениях, из которых можно особо выделить материаловедение. Например, в результате многих комплексных исследований (в которых использовались сложные методы молекулярных «отпечатков», синтеза на заданной структуре, самосборки вещества и гидрофобно-гидрофильного равновесия в жидких системах и т.п.) уже удалось создать целый набор новых функциональных наноматериалов с регулируемыми физическими свойствами, высокой фотохимической и термической стабильностью и т.д. В настоящее время ученые в лабораториях могут синтезировать материалы с удивительными свойствами, которые по механической прочности можно сравнить с

паутиной, а по способности к самоочищению — с листьями цветков лотоса. Анализ структуры кожи дельфина уже позволил инженерам создать материал «риблет», представляющий собой полимерную пленку со сложной системой «бороздок», которая с успехом используется в качестве покрытия поверхности крыльев в современных самолетах и значительно снижает аэродинамическое сопротивление. Созданы материалы, способные требуемым образом сопротивляться воздействию растворителей, едких сред, света, электромагнитного излучения или температуры. В будущем мы сможем проектировать и создавать так называемые умные материалы в виде тонкопленочных электронных устройств, датчиков солнечных батарей, биосовместимых имплантатов (включая источники питания), искусственных мышц и сложных устройств, предназначенных для доставки лекарственных средств внутри организма.

Ключевые моменты

- На границе раздела фаз меняются почти все физико-химические свойства веществ, однако эти скачки характеристик практически никогда не являются «разрывами», а носят обычно математически «гладкий» или даже колебательный характер.
- Очень важную роль в описании свойств частиц вещества играет отношение поверхность/объем, которое в простых структурах обычно обратно пропорционально диаметру рассматриваемых структур. Это важнейшее отношение связано и проявляется в усредненном значении координационных чисел вещества рассматриваемых частиц, и именно этим объясняется тот факт, что большинство связанных с масштабом физико-химических характеристик для наноматериалов включает в себя зависимости типа $1/d$, где d — диаметр структуры.
- Атомы на поверхностях, ребрах и углах кристаллических структур всегда обладают большей энергией, чем атомы внутри объемного образца кристалла. Избыток энергии связан с ненасыщенностью химических связей атомов в этих положениях, что может быть выражено численно через соответствующие координационные числа, вследствие чего материаловедение для наноструктурных поверхностей должно основываться на физико-химических принципах строения поверхностей раздела.
- Релаксационные процессы в описываемых структурах приводят к некоторому увеличению плотности решетки, и часто способствуют образованию димеров из поверхностных атомов.
- В живой природе процессы самоорганизации вещества постоянно создают наноконпозиты с поразительными характеристиками, что может служить источником вдохновения или простого копирования. Биомиметика, или подражание природе, требует от исследователей тщательного изучения и понимания принципов самоорганизации атомно-молекулярных структур и развития методик управления синтезом перспективных искусственных материалов.

Литература общего характера

- G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- C. Sanchez, H. Arribart and M.M. Giraud Guille, Biomimetism and bio-inspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nature Mater.*, 2005, **4**, 277.

Цитированная литература

1. G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
2. R.L. Kautz and B.B. Schwartz, *Phys. Rev. B*, 1976, **14**, 2017.
3. J. Bardeen, *Phys. Rev. B*, 1936, **49**, 653.
4. A. Blandin, E. Daniel and J. Friedel, *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 180.
5. D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 3315.
6. J. Jortner, *Z. Physik D*, 1992, **24**, 247.
7. G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 9201.
8. G.C. Benson, P.I. Freeman and E. Dempsey, *Advances in Chemistry Series No. 33*, American Chemical Society, Washington, 1961, p. 26.
9. C.H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
10. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
11. J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2000.
12. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 1918, **2**, 98.
13. H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C.E. Krill, A. Fitch and R. Hempelmann, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2467.
14. J.A. López-Pérez, M.A. López Quintela, J. Mira, J. Rivas and S.W. Charles, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 8045.
15. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall*, 1953, **1**, 497.
16. (a) B.E. Warren and L.E. Averbach, *J. Appl Phys.*, 1950, **21**, 536; (b) B.E. Warren and L.E. Averbach, *J. Appl Phys.*, 1952, **23**, 497.
17. C. Solliard and M. Flueli, *Surf Sci*, 1985, **156**, 487.
18. C. Herring, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, R. Gomer and C.S. Smith (eds), University of Chicago, Chicago, 1953, p. 5.
19. Q. Jiang, L.H. Liang and D.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6275.
20. J. Woltersdorf, A.S. Nepijko and E. Pippel, *Surf Sci*, 1981, **106**, 64.
21. P. Debye, *Ann. Phys.*, 1915, **46**, 809.
22. R. Pielaszek, S. Gierlotka, S. Stelmakh, E. Grzanka and B. Palosz, *Defect and Diffusion Forum*, 2002, **208–209**, 187.
23. A. Züttl, Ch. Nützenadel, G. Schmid, D. Chartouni and L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.*, 1999, **293–295**, 472.

Дополнительная литература

- 1*. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саркнин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* / Пер. с англ. под ред. В.И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 2*. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы*. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
- 3*. Е.Д. Шукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия*. – М.: Высшая школа, 2007. – 444 с.
- 4*. Б.Д. Сумм. *Основы коллоидной химии*. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 240 с.
- 5*. Г.Б. Сергеев. *Нанохимия*. – М.: КДУ, 2007. – 336 с.

ГЛАВА 3

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ДЛЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ

3.1. Последовательность радиальных функций потенциальной энергии

Физико-химические свойства наночастиц определяются не только их размерами, но и типом укладки атомов в кристаллической структуре. Экспериментальные и теоретические исследования уже доказали, что объемные свойства в кластерах многих молекул (типа CCl_4 , NH_3 , CO_2 и гексафторидов) начинают проявляться только после того, как число атомов в них доходит примерно до ста. С другой стороны, стоит отметить, что кластеры металлов или благородных газов, содержащие даже несколько тысяч атомов, продолжают сохранять локальную икосаэдрическую структуру, характеризующуюся осевой (вращательной) симметрией 5-го порядка. Эти элементы симметрии, естественно, никак не могут сохраняться в нормальном кристалле с пространственным повторением элементарных ячеек при обычном трансляционном переносе. Пространственный кристаллический образец может содержать структуры с такими элементами симметрии, однако такие структуры, конечно, следует называть не кристаллическими, а *квазикристаллическими*. Такие объяснения остаются недостаточными для удовлетворительного описания того эффекта, что наночастицы из отдельных атомов продолжают сохранять икосаэдрическую структуру даже после того, как объемная структура в целом становится обычным кристаллом. В сущности, при достаточно малых значениях отношения поверхность/объем эти структуры вполне могут удовлетворять общим характеристикам объемного кристалла, однако проблема связана с тем, что при этом в системах может изменяться характер фазовых переходов. Дело в том, что в некоторых случаях эффективные расстояния действия межмолекулярных сил (относительно центра массы структуры) могут соответствовать длине электронных волновых функций, что приводит не только к смещению точек перехода неметалл – металл, но и к анизотропии отталкивающей составляющей межмолекулярного потенциала [1]. Для малых частиц (с очень изогнутой поверхностью) поверхностное натяжение при этом просто переходит в поверхностное давление, величина которого может достигать нескольких ГПа (см. уравнение (6) в гл. 2), в результате чего изменяется параметр упаковки, и структура в целом приобретает вид, характерный для данного материала при более высоких давлениях.

Большинство теоретических исследований в данной области относится к кластерам из атомов металлов или благородных газов, что объясняется простотой уравнений, описывающих сферические атомы, или удобством использования близ-

ких к сферическим потенциалам взаимодействия в двухатомных молекулах этого типа. Нулевое приближение для потенциала твердых шаров имеет вид

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq s) \\ 0 & (r > s), \end{cases} \quad (1)$$

где скачок значения потенциала от 0 до бесконечности происходит в точке σ , соответствующей критической величине межатомного расстояния. Эта модель, в которой рассматриваются только несжимаемые молекулы, которые не взаимодействуют друг с другом при расстояниях больше критического, очень далека от реальности и, в сущности, очень плохо описывает почти все характеристики большинства веществ. Для описания атомно-молекулярных взаимодействий гораздо более реалистичным является известный потенциал Ленарда–Джонса

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где первый член в квадратных скобках соответствует отталкиванию на малых расстояниях, а второй – притяжению на больших расстояниях. Обычно для этого потенциала принимают значения $n = 12$ и $m = 6$, вследствие чего его обычно называют просто потенциалом «двенадцать-шесть». Величина σ соответствует равенству сил притяжения и отталкивания, а параметр ε – энергии связи в двухатомных молекулах. Очень часто в молекулярной физике используется также потенциал Морзе, описываемый уравнением

$$V(r) = \varepsilon [1 - \exp(-a(r - r_0))]^2, \quad (3)$$

где коэффициент a соответствует жесткости или параметру порядка. Особую привлекательность этому потенциалу придает то, что, во-первых, он довольно точно соответствует химическим связям между элементами, а во-вторых, его использование позволяет получить точные решения уравнения Шредингера.

Очень интересные результаты получаются при исследовании зависимости структуры и правил симметрии кластеров в зависимости от размеров в процессе роста. Пространственные ограничения должны выглядеть одинаково для всех сферических частиц. Как будет показано в гл. 3, в металлах делокализация выделенных структур означает дополнительные условия стабилизации, что невозможно в системах атомов благородных газов. В предельном случае формулы Ленарда–Джонса мы имеем дело с переходом от одного типа симметрии упаковки кристаллов к другому, что связано только с изменением формы радиального потенциального взаимодействия, в результате чего меняется соотношение притягивающих и отталкивающих составляющих взаимодействия и их воздействия на длину химических связей при равновесии. Сказанное может быть легко и точно выражено количественно через вклады последовательных сфер (оболочек) кристаллической решетки. Пользуясь этим потенциалом, можно найти, например, что любой атом в объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре имеет 8 ближайших со-

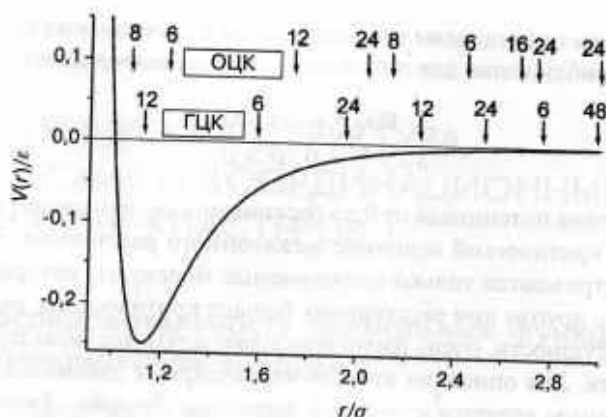


Рис. 3.1. Радиальное положение координационных сфер на кривой потенциальной энергии для кристаллов с ГЦК- и ОЦК-структурами при потенциале взаимодействия Ленарда–Джонса (12-6)

седей на расстоянии s и 6 соседей на расстоянии $1,155s$. В ГЦК-структуре атому соответствуют 12 ближайших соседей на расстоянии s' и 6 соседей – на расстоянии $1,414s'$. Вклады от различных оболочек можно оценить, например, для кривой на рис. 3.1, где представлен типичный пример потенциала типа Ленарда–Джонса. Очевидно, что наиболее заметный вклад в энергию взаимодействия вносят атомы, находящиеся на расстоянии $1,6\sigma$ от рассматриваемого, а атомы на третьей координационной сфере можно не учитывать. Кроме того, можно вычислить, что на расстоянии 3σ от центрального атома могут находиться 132 атома в случае ОЦК-структуры и лишь 128 атомов в случае ГЦК-структуры, что естественно проявляется в некоторых характеристиках. Кроме того, при расчете полной энергии в этих случаях, помимо энергии двухатомных взаимодействий, необходимо учитывать и так называемые многочастичные эффекты.

Потенциал Ленарда–Джонса очень удобен для моделирования поведения кластеров из атомов различных благородных газов, поскольку позволяет вводить и варьировать характерные для данных элементов параметры ϵ и σ , оставляя фиксированными размерные параметры n и m . В этом приближении не существует независимого параметра размера, в результате чего структура кластеров всех элементов изменяется при одних и тех же размерах, соответствующих заданному числу атомов в координационных сферах. Для моделирования и изучения чисто размерных эффектов гораздо более удобным представляется потенциал Морзе.

Особо удобными для моделирования нанокластеров являются икосаэдрические структуры, которым и соответствуют представленные на рис. 3.1 данные. К сожалению, следует сразу отметить, что икосаэдры не образуют совершенно правильной периодической структуры, вследствие чего вводимое в модели представление о кристаллическом окружении (координационные сферы, законы симметрии) является, строго говоря, справедливым только для центрального атома, а с увеличением размеров ошибки возрастают (координационное число для центрального атома равно 12). Икосаэдры могут рассматриваться в качестве элементов частично искажен-

ной ГЦК-системы, однако им соответствует более плотная упаковка, вследствие чего межатомные расстояния между самими сферами оказываются примерно на 5% меньше, чем внутри сфер (см. гл. 2), поэтому получаемые в этой модели значения энергии связи приблизительно на 8% превышают те, которые соответствуют гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетке или ГЦК-решетке из тех же атомов.

Представляется почти очевидным, что характерная длина взаимодействия между атомами и молекулами является одним из важнейших параметров, определяющих фазовые переходы в системе. Огромное количество теоретических работ в этой области связано как с простыми потенциалами (типа твердых сфер и потенциала Ленарда–Джонса), так и со сложными взаимодействиями белковых со-

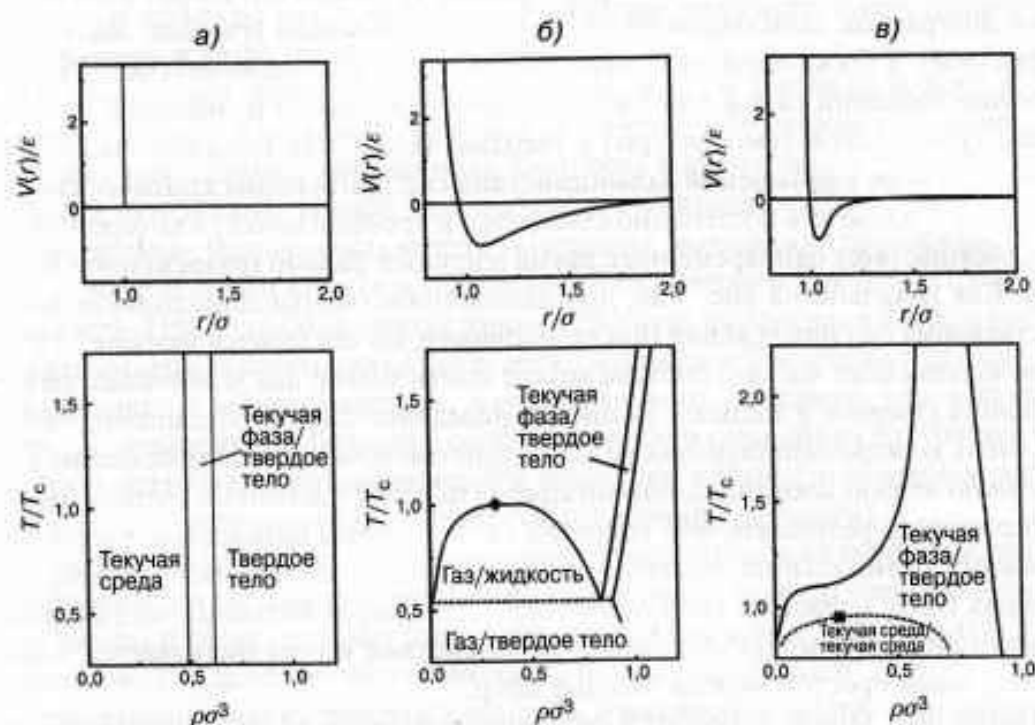


Рис. 3.2. (а) Фазовая диаграмма для точной модели твердых сфер или потенциала в виде «ступеньки» (вверху) демонстрирует возможность существования лишь двух фазовых состояний – жидкого (при объемной доле Ψ , затвердевшего вещества ниже 0,494) и кристаллического (при объемной доле расплавленного вещества Ψ_m выше 0,545). (б) Фазовая диаграмма (нижний рисунок) для системы с дальнодействующими силами, типа потенциала Ленарда–Джонса 12-6 (верхний рисунок) в виде функции от численной плотности частиц ρ (в единицах σ^3 , где σ – эффективный диаметр взаимодействия). (в) Фазовая диаграмма (нижний рисунок) для системы с короткодействующими силами, характерными для коллоидных частиц с очень малым поверхностным зарядом (верхний рисунок). На диаграмме выделяется характерная критическая точка между разреженной текучей средой (ее можно назвать «газом») и плотной текучей средой (ее можно назвать «жидкостью»). Значительные флуктуации плотности в области критической точки способствуют так называемой нуклеации (образованию зародышей кристаллической фазы). Перепечатывается с разрешения авторов работы [6]. © 1997, AAAS

единений, требующими длительных численных расчетов [2, 3]. В зависимости от упаковки (но независимо от температуры!) моделирование систем из твердых сфер всегда приводит к существованию трех отдельных фаз, как показано на рис. 3.2а. При объемной доле выше 54,5% системы из твердых сфер всегда переходят в кристаллическое состояние, а ниже этого значения вначале образуют двухфазное состояние (промежуточное между жидкостью и твердым телом в зависимости от энтропии системы), а затем (при объемной доле ниже 49,4%) всегда переходят в жидкое состояние.

Для потенциала твердых сфер не существует так называемой критической температуры, ниже которой система всегда переходит в жидкое состояние. Молекулярные вещества с относительно дальнедействующим притягивающим взаимодействием (типа потенциала Ленарда–Джонса 12-6) обычно имеют сложные фазовые диаграммы, описывающие три основных состояния (твердое, жидкое и газообразное), а также области, соответствующие сосуществованию фаз. Речь идет о сосуществовании газа и твердого тела, газа и жидкости и, наконец, жидкости (выше критической температуры) с твердым телом, как показано на рис. 3.2б. Однако по мере уменьшения дальнедействия сил притяжения критическая точка жидкость – жидкость постепенно смещается к тройной точке, в которой твердая фаза сосуществует одновременно с двумя жидкими фазами (разреженной и плотной). Как показано на рис. 3.2в, при дальнейшем уменьшении радиуса дальнедействующих сил притяжения (когда, например, он становится меньше 25% диаметра коллоидных частиц) система может иметь только два устойчивых фазовых состояния (твердое и жидкое). Разница в поведении систем обусловлена тем, что при очень короткодействующих силах полностью исчезает взаимодействие с частицами во второй координационной сфере (то есть с частицами «через» ближайшего соседа), в результате чего упаковка каждой сферы определяется всего лишь условиями оптимального расположения ближайших частиц. Естественно, что в системах более сложного типа (например, в кластерах белковых частиц) радиус эффективного межмолекулярного взаимодействия всегда оказывается гораздо больше, чем в простой модели твердых сфер.

Потенциал Морзе включает в себя параметр (радиус) взаимодействия и поэтому является очень удобным для моделирования различных размерных эффектов, связанных с формой потенциала (при сравнении сферических потенциалов с другими и т.п.). Например, в работе Мозелера и Нордика [4] моделировалось поведение кластеров из атомов с двухчастичными взаимодействиями по потенциалу Морзе, и было обнаружено, что для исследуемых систем с уменьшением радиуса взаимодействия постепенно исчезает разница в значениях точек плавления и кипения. Этот эффект наглядно проявляется в благородных газах, для атомов которых силы притяжения в потенциале взаимодействия действительно являются короткодействующими, так как они относятся к так называемым дисперсионным силам, зависимость которых от расстояния имеет вид r^{-6} . В качестве примера можно указать ксенон, для объемных образцов которого значения температуры плавления и кипения очень близки (161 и 165 К соответственно). С другой стороны, кластеры металлических атомов металлов (обладающих делокализованными электронами и, следовательно, относительно большим радиусом взаимодействия) ос-

таются устойчивыми в расплавленной фазе в существенно более широком температурном диапазоне.

В некоторых случаях очень незначительные по величине и короткодействующие вклады в потенциал отталкивания могут весьма существенно влиять на поведение системы в целом и приводить к заметным физическим эффектам [3]. Например, некоторые такие взаимодействия могут приводить к так называемому разделению (выделению) микрофаз, в результате чего в коллоидных системах в заметных объемах часто возникают известные ламеллярные состояния, размеры которых варьируются от нескольких нанометров вплоть до микрометров. Закономерности таких процессов, конечно, должны учитываться разработчиками при проектировании и создании разнообразных самоорганизующихся структур, поскольку эти эффекты могут выступать в качестве дополнительных параметров регулирования и управления процессами.

Дальнодействующие взаимодействия практически всегда включают в себя некоторые элементы ангармоничности, классическим примером чего может служить известная в физике повышенная плотность колебательных энергетических состояний вблизи «дна» кривой гармонического потенциала. Известно, что в этой области удельная теплоемкость вещества начинает значительно превосходить значение $3k$ на отдельный атом (как определено классическим законом теплоемкости Дюлонга–Пти), что объясняется именно фазовым переходом в жидкое состояние, при котором теплоемкость существенно возрастает. В некоторых случаях этот эффект является весьма заметным, в результате чего, например, как показано в работе [5], теплоемкость бензола в особом состоянии (адсорбция внутри пор цеолита NaY) оказывается примерно на 30% выше, чем в обычном объемном состоянии (то есть практически при критическом значении плотности).

Особого интереса заслуживает поведение взвешенных в жидкости частиц различных размеров (от коллоидных до миллиметровых), причем при больших размерах частиц в таких системах преобладают внешние взаимодействия (типа гравитационных), вследствие чего в них начинается преципитация. Примеры такого поведения очень распространены в природе, и именно благодаря этим процессам образуются галиды серебра, золи золота, глины, частицы кремния, латекса и т.п. Вообще говоря, коллоидные системы и процессы предоставляют массу возможностей для формирования наночастиц самого разного типа. Основой возникновения метастабильных состояний в таких системах (то есть состояний типа суспензий и взвесей) является электрический заряд частиц, благодаря которому они отталкиваются друг от друга. В таких взаимодействиях важнейшую роль играют две компоненты, характер которых наглядно демонстрируют кривые на рис. 3.3а. Прежде всего, необходимо учитывать молекулярные силы притяжения Ван-дер-Ваальса, которые, как уже отмечалось, пропорциональны шестой степени внешнего диаметра частиц ($n = 6$ в потенциале 12-6). На очень небольших расстояниях, близких к прямому физическому контакту частиц, силы притяжения становятся настолько сильными, что происходит их слипание (флокуляция). С другой стороны, существует и отталкивающая часть потенциала, обусловленная взаимодействием двойных электрических слоев на поверхности частиц. Отталкивание очень сильно зависит от концентрации электролита в растворе, что, кстати, создает много

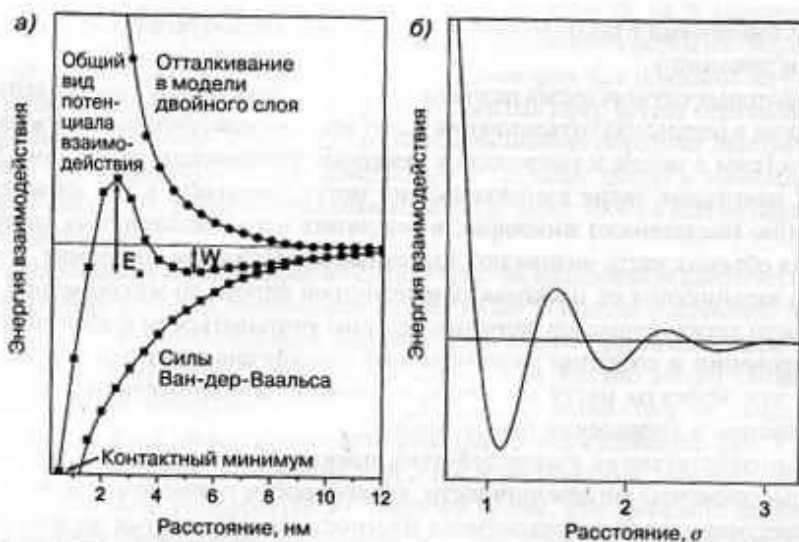


Рис. 3.3. (а) Схема потенциалов взаимодействия между частицами в коллоидной системе по расчетам модели ДЛВО (точка контактного минимума смещена относительно системы координат). (б) Парный потенциал в жидкой среде, демонстрирующий эффект «осциллирующего» взаимодействия. Перепечатывается с разрешения авторов работы [7]

дополнительных возможностей для стабилизации коллоидных систем. Например, в разреженном электролите при высоких значениях заряда на поверхности частиц дальнодействующий потенциал отталкивания складывается из двух частей, в результате чего возникает суммарный пик отталкивания (соответствующий расстоянию между частицами в 1–4 нм), который создает весьма эффективный энергетический барьер для процессов агрегации [7]. В более концентрированных растворах электролита на расстояниях больше 3 нм возникает вторичный минимум энергии W (см. рис. 3.3а), который также препятствует сближению и контакту частиц, в результате чего они либо удерживаются на этом минимальном расстоянии, либо остаются свободно диспергированными в растворе, то есть придают раствору кинетическую стабильность. При дальнейшем повышении концентрации электролита происходит нейтрализация воздействия поверхностных зарядов частиц, из-за чего исчезает активационный барьер между контактными и вторичными минимумами, после чего, естественно, происходит коагуляция частиц системы. Количественно этот эффект описывается упоминавшейся выше теорией [7].

Помимо указанных на рис. 3.2 и 3.3 парных потенциалов, очень полезно учитывать и представленную на рис. 3.3б более сложную энергетическую кривую. Фактически этот потенциал не соответствует никакому взаимодействию двух реальных физических тел, а отражает, скорее, энергетические состояния внутри кристалла, когда каждый атом принадлежит к некоторой (координационной) сфере, располагающейся на заданном расстоянии от центрального атома, как показано на рис. 3.1. Как уже упоминалось, обычно взаимодействие двух частиц происходит в соответствии с потенциалом Ленарда–Джонса, однако в больших системах

эффективный многочастичный потенциал приобретает сложный вид с характерными минимумами на радиусах координационных сфер, располагающихся в определенном порядке (в зависимости от геометрических особенностей структуры) относительно центрального атома. Формально взаимодействие в такой кристаллической структуре может быть описано «осциллирующими» силами, представленными на рис. 3.3б, причем аналогичная ситуация возникает практически в любой жидкой среде (хотя, конечно, в жидкостях «осцилляции» сил очень быстро гасятся с ростом расстояния от центральной частицы). Более того, колебания плотности частиц наблюдаются и вблизи плоских стенок или поверхностей, что имеет особое значение при описании структуры жидких потоков внутри узких пор (см. разд. 7.6 и 7.7.2).

3.2. Магические числа для замкнутых геометрических оболочек

Предельное значение для координационного числа в кристаллической структуре из твердых сфер равно 12, что соответствует геометрической конфигурации рис. 3.4. Легко заметить, что это число значительно уменьшается для любых расположенных вблизи поверхности атомов (например, из того же рисунка видно, что атомы на поверхности контактируют с пятью ближайшими соседями, в результате чего такие атомы вносят, естественно, меньший вклад в полную энергию связи). В конечном итоге среднее расстояние между ближайшими и следующими за ними соседними атомами в кластерах несколько изменяется, а дополнительный учет конкретных вкладов атомов (зависящих от конкретного типа элемента и его электронной структуры) приводит к тому, что рассматриваемая система становится очень сложной и крайне чувствительной к энергетическому балансу внутри кластера. Атомы химических элементов с недостатком электронов обычно образуют

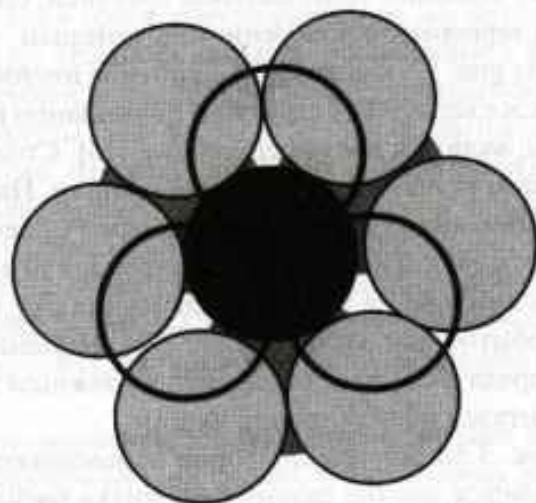


Рис. 3.4. При плотной упаковке центральный атом (обозначен черным цветом) окружен шестью атомами в одной плоскости с ним (светло-серый цвет), тремя атомами сверху (темно-серый цвет) и тремя атомами снизу (окружности)

металлические связи, в результате чего возникают плотные кристаллические упаковки с большим числом ближайших соседей [8], что сразу наводит на мысль о геометрически правильных оболочках, замкнутых структурах и соответствующих этому так называемых магических числах, известных в кристаллографии и ядерной физике. Кластерам с высокой симметрией обычно соответствует икосаэдрическая структура, для которой характерны малые значения отношения поверхность/объем, но расстояния между атомами в оболочках примерно на 5% больше, чем между самими оболочками. Такая разница в расстояниях между атомами приводит к возникновению внутренних напряжений в структуре и увеличению «нагрузки» на центральный атом, возрастающей с увеличением размеров кластера. Когда энергия на центральном атоме начинает превышать некоторое критическое значение, происходит интересный физический процесс диффузии центрального атома на поверхность кластера, в результате чего в центре структуры образуется некая «дырка», которую можно назвать порой или вакансией. Доказательством этого служат и результаты компьютерного моделирования систем из частиц с потенциалом Ленарда–Джонса 12-6, показавшие, что в икосаэдрических кластерах возникают «вакансии» на месте центрального атома, причем этот процесс начинается в кластерах с 585 атомами и становится практически неизбежным в кластерах с 752 атомами [9]. Икосаэдр обладает симметрией 5-го порядка, вследствие чего такой кристалл не может иметь периодической трансляционной симметрии, а может обладать лишь периодичностью в строении оболочек. В противоположность этому, октаэдрические кластеры могут иметь плотную ГЦК-упаковку по всему объему кристалла, в которой все атомы находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. При симметрии ГПУ-структуры этим обеспечивается максимальная плотность упаковки для сфер ($\pi/3\sqrt{2} = 74\%$), что превышает значение для ОЦК-укладки, равное $\sqrt{3}\pi/8 = 68\%$.

В большинстве модельных расчетов варьируются ограничения на симметрию структуры и длины химических связей. Почти всегда икосаэдрические структуры с высокой симметрией обладают минимальной энергией, однако иногда расчеты приводят к весьма интересным исключениям, к которым, в частности, следует отнести показанные на рис. 3.5 кластеры из 13 атомов плутония Pt_{13} , для которых оптимизированная икосаэдрическая структура неожиданно превосходит по энергии остальные формы, включая две иррегулярные [10]. Стоит отметить, что распределение заряда в этом случае является неоднородным. Например, расчеты показали, что в нейтральном икосаэдрическом кластере Pt_{13} центральный атом должен обладать дефицитом заряда в 1,6 заряда электрона, в то время как в аналогичном икосаэдрическом кластере из 13 атомов алюминия (Al_{13}) такой атом должен, наоборот, обладать избыточным зарядом 0,65e [11]. Неравновесное распределение электрического заряда в кластере объясняется сложным характером заполнения электронных орбиталей вблизи уровня Ферми.

Показанные на рис. 3.5 кластеры по форме напоминают ягоды малины, что интуитивно представляется вполне разумным, однако расчеты неожиданно показывают, что реальная картина может быть гораздо сложнее, так как, например, энергетически выгодными основными состояниями кластеров золота (от Au_7^- до гипотетического Au_{13}) оказываются плоские конфигурации [12], что теоретичес-

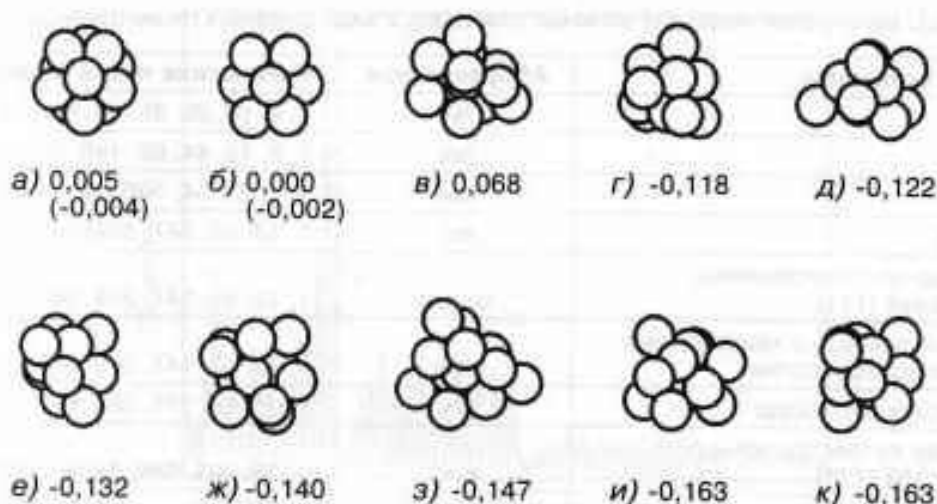


Рис. 3.5. Расчет энергии (в единицах эВ), приходящейся на один атом в кластерах Pt_{13} с различной геометрической формой. Значения на двух первых рисунках (а и б) приведены по отношению к энергии в идеальных икосаэдрических (а) и кубооктаэдрических (б) кластерах, причем верхняя цифра относится к идеальной структуре, а нижняя в скобках — к искаженной структуре Яна—Теллера. Данные в ряду (в–и) относятся к локальным минимумам энергии соответствующих аморфных структур, а структура (к) соответствует наименьшему значению энергии для всех рассмотренных систем. Перепечатывается из работы [11] с разрешения издателей

ки объясняется сильной гибридизацией атомных орбиталей 5d и 6s из-за релятивистских эффектов. Более того, расчеты предсказывают, что возможно создание устойчивого кластера типа Au_{32} с «полой» центральной частью, напоминающего по строению популярные сейчас фуллерены [13], причем устойчивость этой поразительной конфигурации также должна обеспечиваться релятивистскими эффектами. Еще одним важным фактором структурной устойчивости кластеров выступает известное в химии представление об ароматичности, связанное с наличием кольцевых структур и токов, обеспечивающих магнитную экранировку центра сферических структур, что вновь вызывает ассоциацию с фуллеренами в виде полых сфер C_{60} . Эксперименты по прямому измерению подвижности ионов также подтверждают, что структуры типа Au_N^- (где $N < 13$) являются планарными [14]. С другой стороны, известно, что кластеры из 55 атомов близких по типу химических элементов (например, серебра и меди или платины и палладия) легко образуют конформации с четкой икосаэдрической структурой, в которых наблюдается значительное вырождение электронных состояний. В этой связи очень интересно, что, в отличие от них, кластеры типа Au_{55}^- обладают высокой устойчивостью в аморфных конфигурациях, что также может быть связано с релятивистскими эффектами [15].

Образование и поведение кластеров обычно изучают методами масс-спектрометрии с использованием пучков частиц, формируемых испарением, истечением вещества через сопла и т.д. При этом уже давно было обнаружено, что в большинстве процессов с очень высокой вероятностью образуются кластеры определенных размеров, из чего легко прийти к выводу, что именно такие размеры обеспечивают

Таблица 3.1. Магические числа для атомных кластеров в виде основных геометрических структур

Тип многогранника	Аббревиатура	Магические числа (полиэдра)
Тетраэдр	tet	1, 4, 10, 20, 35, 56, 84, 120, 165,...
Октаэдр	oct	1, 6, 19, 44, 85, 146, 231, 344,...
Декаэдр	dec	1, 7, 23, 54, 105, 181, 287, 428,...
Икосаэдр	ico	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Кубоктаэдр из треугольников поверхностей (111)	cuboct	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Усеченный декаэдр с квадратными боковыми поверхностями	trdec	1, 13, 55, 147, 309, 561, 923,...
Ромбический додекаэдр	bcc	1, 15, 65, 175, 369, 671, 1105,...
Кубоктаэдр из шестиугольных поверхностей (111)	tr oct	1, 38, 201, 586, 1289, 2406,...
Усеченный декаэдр Маркса	mtrdec	1, 75, 147,...

Данные взяты из работы [8] с разрешения PCCP Owner Societies. См. также работу [16].

высокую устойчивость образующихся структур. При этом число атомов в кластерах с повышенной устойчивостью оказывается одинаковым для разных систем, что заставило исследователей вспомнить о так называемых *магических числах*, давно известных в квантовой механике и ядерной физике. Эти числа связаны с геометрией многогранников (полиэдров), формируемых при упаковке атомов в кристаллическую структуру, а их конкретные значения для наиболее распространенных геометрических структур приводятся в табл. 3.1. Формулы для их расчета, предложенные Т. Мартином, читатель может найти в работе [16].

В кластерах из атомов аргона и других благородных газов, взаимодействие которых связано только с дисперсионными (лондонскими) силами, магические числа образуют иной ряд (13, 55, 147, 309...), значения членов которого определяются «завершенностью» геометрических структур гораздо более сложного типа (напоминающих «луковицу»). Причиной очень высокой устойчивости таких конфигураций выступает тот факт, что все поверхностные атомы в них обладают максимально возможным координационным числом в данном положении, вследствие чего достигает максимума средняя энергия связи на атом. Любой атом, добавляемый к поверхности такой структуры, будет иметь координационное число 3, что существенно меньше координационного числа 12, характерного для объемных кластеров с икосаэдрической симметрией [17].

3.3. Магические числа для замкнутых электронных оболочек

На рис. 3.6 приведены полученные экспериментально спектры масс для кластеров атомов натрия, наглядно демонстрирующие очень высокую устойчивость систем, составленных из магического числа атомов. Легко заметить, что для кластеров Na, образованных силами Ван-дер-Ваальса, этот ряд состоит только из четных чисел (2, 8, 20, 40, 58, 92, 138, 196,...), что лишь усложняет описание и объяснение эффекта; так как выше (табл. 3.1) было показано, что магические числа,

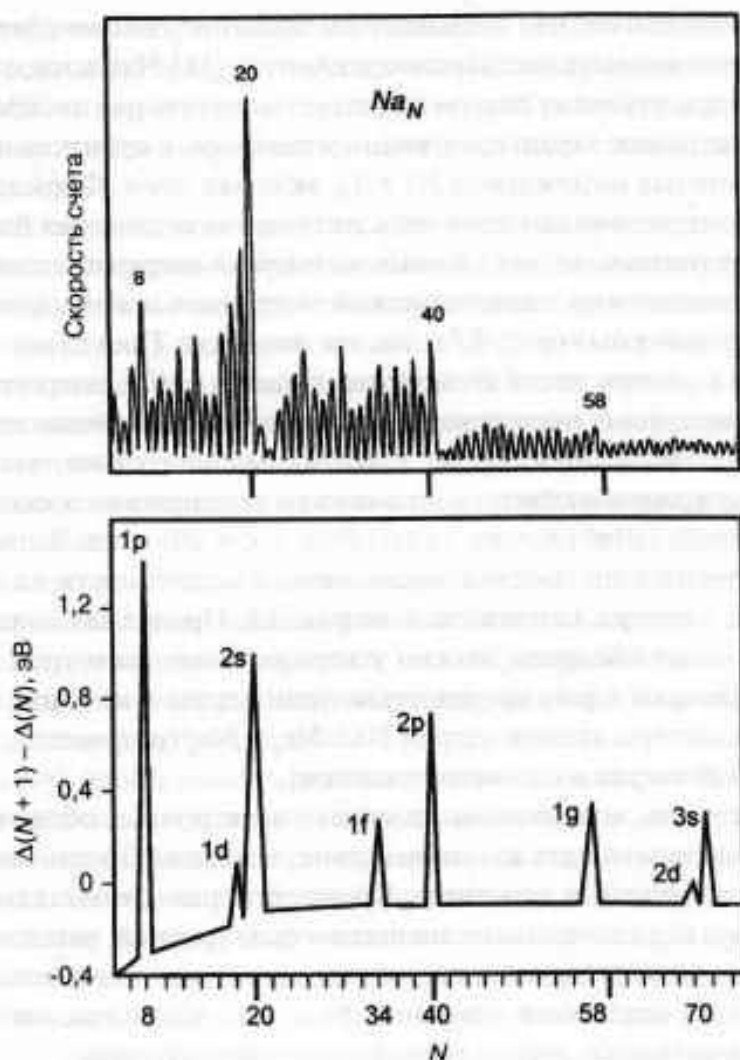


Рис. 3.6. Полученные экспериментально масс-спектры кластеров атомов натрия (верхний рисунок) и вычисленные для них значения разности энергий $[\Delta(N+1) - \Delta(N)]$ в виде функции от N . Цифры над некоторыми пиками на масс-спектрах соответствуют замкнутым электронным оболочкам. Перепечатывается с разрешения авторов работы [18]. © 1984, American Physical Society

вычисляемые на основе геометрических соображений, могут быть и нечетными. Таким образом, проблема устойчивости кластеров с магическими числами атомов может быть решена на основе двух конкурирующих теорий, связывающих устойчивость с заполнением двух разных видов оболочек (геометрических и электронных).

Связь устойчивости структур с заполнением или завершенностью электронных оболочек является весьма привычной для физиков и химиков, так как сразу напоминает об исключительной химической инертности атомов благородных газов, что всегда объяснялось именно полным заполнением их электронных оболочек. В этом же смысле можно считать, что кластеры атомов натрия образуют *псевдоатомы*, в которых все делокализованные электроны проводимости $3s$ являются

практически свободными, что позволяет им заполнить некую сферическую оболочку, определяемую поверхностью самого кластера [18]. Численное решение уравнения Шредингера для таких систем позволяет получить ряд дискретных уровней для энергии электронов, характеризующихся некоторым орбитальным квантовым числом l , со степенью вырождения $2(l + 1)$, включая спин. Формирующаяся при этом структура энергетических уровней и их полного заполнения была рассчитана в работе [18] для нескольких показанных на рисунке вверху потенциалов (сферическая потенциальная яма, гармонический потенциал и прямоугольный потенциал в виде круглой ямы) (рис. 3.7а, см. цв. вклейку). Поскольку эффективный радиус кластера с ростом числа атомов уменьшается $\sim N^{1/3}$, энергетические уровни по мере увеличения N постепенно смещаются вниз. Процесс весьма напоминает заполнение электронных орбит, поэтому неудивительно, что наиболее устойчивые конфигурации соответствуют аналогам заполненных электронных оболочек типа $1s^2$ ($N = 2$), $1s^2 1p^6$ ($N = 8$), $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2$ ($N = 20$) и т.д. Заполнение новых оболочек начинается с проявлений очень низкой заселенности на соответствующих местах масс-спектра, как показано на рис. 3.6. Продолжая аналогию с заполнением электронных оболочек, можно утверждать, что этим трем первым перечисленным оболочкам в рассматриваемом нами случае в качестве приближений соответствуют кластеры атомов натрия Na_7^- , Na_8 и Na_9^+ (разумеется, с учетом влияния разницы в размерах и симметрии систем).

Магические числа, возникающие в модели электронных оболочек, зависят от конкретного вида потенциала взаимодействия, и поэтому их значения отличаются для кластеров различных элементов. Кроме того, разные металлы характеризуются разным порядком заполнения энергетических уровней, вследствие чего, особенно при малых размерах кластеров, их упаковка может значительно отличаться от упаковки тех же металлов в объемной фазе, в то время как масштабы самого взаимодействия начинают играть лишь второстепенную роль.

Расчеты по методу функционалов плотности для реальной системы в виде икосаэдрических кластеров $AlPb_{12}^+$ (где 12 атомов свинца образуют почти сферическую оболочку вокруг центрального атома алюминия, как показано на рис. 3.7б), продемонстрировали явное сходство «молекулярных орбиталей» для кластеров с угловыми зависимостями атомных орбиталей (так называемых сферических гармоник) [19]. В описываемой сложной системе все 50 валентных электронов занимают 25 молекулярных орбиталей, делокализованных по всему кластеру. Единственная молекулярная орбиталь типа $1s$ с симметрией A_g обладает в этом случае низшей энергией, а за ней следует набор из трех вырожденных орбиталей $1p$ с симметрией типа T_{1u} (образующих вторую энергетическую оболочку) и набор из пяти вырожденных $1d$ орбиталей с симметрией типа H_g в третьей оболочке. Отметим, что именно такая последовательность начального заполнения оболочек возникает при использовании сферической прямоугольной потенциальной ямы. Однако ситуация меняется при переходе к следующим оболочкам, так как четвертая оболочка представляет собой 7-кратно вырожденное $1f$ состояние, распадающееся на орбитали с трех- и четырехкратным вырождением (с симметрией T_{2u} и G_u соответственно). По этой же причине следующая девятикратно вырожденная оболочка $1g$ при энергии 3,1 эВ распадается на пяти- и четырехкратно вырожденные наборы ор-

биталей (с симметриями H_u и G_g). Именно эти два набора и представляют собой так называемые высшую занятую и низшую вакантные молекулярные орбитали (HOMO и LUMO, по принятым сокращениям) для рассматриваемого кластера. Более того, при этом также оказываются занятыми и два следующих энергетических уровня ($2s$ и $2p$).

Развивая этот подход, легко прийти к выводу, что наиболее устойчивые структуры должны соответствовать совпадению «замкнутости» геометрических и электронных оболочек. В качестве примера можно привести отрицательно заряженный «магический» кластер из атомов алюминия Al_{13}^- с 40 валентными электронами, образующими замкнутую $2p$ -оболочку (рис. 3.7а), который по расчетам обладает почти идеальной икосаэдрической симметрией в основном состоянии, в отличие от аналогичного, но нейтрального кластера Al_{13} , где эта симметрия нарушается. Эта замкнутая структура представляет собой галогеноподобный суператом. Интересно, что она при взаимодействии с атомом йода образует молекулярный ион $Al_{13}I^-$, в котором энергия диссоциации связи $Al_{13}-I$ составляет 2,46 эВ, то есть при диссоциации отрицательный заряд остается на кластере алюминия [21]. Некоторые исследователи даже полагают, что такие закономерности в строении кластеров позволят нам со временем построить некий расширенный аналог периодической таблицы для суператомов.

Речь идет о том, чтобы создать для суператомов каждого из элементов таблицы заполнения орбиталей, типа той, которую мы привычно строим для обычных химических элементов. В качестве примера можно привести показанную на рис. 3.8 (см. цв. вклейку) таблицу такого типа для суператомов (кластеров) атомов натрия. В сущности, по этому же принципу можно построить таблицу и для кластеров из атомов любых металлов, обладающих делокализованными орбиталями и одним электроном на высшей орбитали (к этому классу можно отнести, например, K, Cs, Cu, Ag и Au). При построении структуры оболочек обычных атомов мы исходим из кулоновского взаимодействия электронов со слабо заряженным ядром, однако в кластерах указанного типа происходит совпадение сферических потенциалов (как показано на рис. 3.7а), в результате чего значение орбитального квантового числа l перестает подчиняться известному условию $l \leq n$ (n – главное квантовое число). В описываемых системах (в отличие от обычных элементов) первая электронная оболочка может содержать не только $1s$ -электроны, но и электроны всех других подоболочек ($1p$, $1d$, $1f$ и т.д.). Конечно, для каждого из перечисленных выше элементов конкретная последовательность энергетических подоболочек будет определяться точной формой эффективного потенциала. В случае круглой прямоугольной ямы потенциала (рис. 3.7а) для простых металлов получаемая последовательность подоболочек выглядит весьма реалистично. Подоболочки кластеров Na_n заполняются $3s$ электронами отдельных атомов, которые включаются в делокализованные орбитали кластеров в последовательности $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, $1f$, $2p$... Эта периодичность, естественно, должна проявляться через ионизационные потенциалы кластеров и их сродство к электрону, что будет отдельно рассмотрено в разд. 4 гл. 4.

При еще более глубоком и общем размышлении на эту тему можно вспомнить о том, что представление о «магических числах» очень давно, серьезно и весь-

ма эффективно используется в ядерной физике, где давно и точно известно, что некоторые сочетания числа нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре обеспечивают высокую стабильность соответствующих атомов. При этом образуемые магическими числами последовательности (2, 8, 20, 28, 50 и 82) частично совпадают с теми, с которыми мы сталкиваемся при рассмотрении кластеров металлических атомов. Атомы с ядрами, в которых присутствует магическое число нуклонов, отличаются поразительной устойчивостью (например, олово с ядром из 50 нуклонов имеет 10 стабильных изотопов), что не может не вызывать интереса и внимания. Магические числа ядерной физики соответствуют заполнению ядерных энергетических оболочек, в структуре которых также наблюдаются значительные разрывы. В этой связи можно особо подчеркнуть, что именно свинец (ядро которого содержит магическое число протонов, 82) очень часто выступает конечным, устойчивым продуктом распада множества неустойчивых радиоактивных элементов.

Многие другие металлы (например, магний [8] или никель [22]) существенно отличаются своим поведением от натрия. Более того, для больших кластеров таких атомов очень трудно построить модели электронных оболочек вообще. Причиной теоретического описания является то, что в них разница энергий между НОМО и ЛУМО (которая и определяет степень устойчивости кластера) уменьшается с ростом числа атомов по закону $N^{-1/3}$, в результате чего основную роль начинают играть не энергетические соображения, а особенности геометрической структуры [23].

3.4. Энергия когезии и координационное число

В самом простом приближении число атомов объемной фазы кластера с увеличением его радиуса должно возрастать пропорционально r^3 , число атомов на поверхности — пропорционально r^2 , а число атомов на гранях — линейно. При этом остается неизменным лишь число атомов на вершинах. В таких условиях энергия когезии или энергия связи системы должна описываться приближенным уравнением [8]

$$\varepsilon_{\text{coh}} \approx \varepsilon_{\text{coh}} + a_{\text{surface}} N^{-1/3} + a_{\text{edge}} N^{-2/3} + a_{\text{corner}} N^{-1}, \quad (4)$$

где коэффициенты a (все $a_i < 0$) соответствуют приращению энергии в пересчете на один атом поверхности, грани или вершины. Для сферического кластера мы можем пренебречь наличием граней и вершин, что приводит к приближенно линейной зависимости ε от $N^{-1/3}$. Для очень больших значений N эти формулы должны приводить, естественно, к значению энергии связи для атомов в объемной фазе (величина $\varepsilon_{\text{bulk}}$). На рис. 3.9 представлены зависимости такого типа, полученные расчетом по квантово-механической теории функционалов плотности для кластеров магния. Экстраполяция к большим значениям N для разных кристаллических систем приводит к следующим значениям $\varepsilon_{\text{bulk}}$: $1,39 \pm 0,01$ эВ (кластеры с ГПУ-структурой, $N = 26, 57, 89, 103, 157$), $1,34 \pm 0,04$ эВ (кластеры с ГЦК-структурой, $N = 38, 44, 55, 116, 140, 147$) и $1,37 \pm 0,03$ эВ (кластеры с икосаздрической структурой, $N = 55, 147, 309$). Стоит особо отметить, что эти значения в разумной степени согласуются с экспериментально определенным значением $\varepsilon_{\text{bulk}}$ для равновесной ГПУ-структуры (равным $1,51$ эВ). Из приведенных на рис. 3.9 (верхняя

часть) расчетных данных также следует, что энергия связи атомов (в пересчете на один атом) лишь слабо зависит от упаковки структуры. Интересно, что при магических числах в диапазонах $N = 54-57$ и $N = 140-143$ икосаэдрические кластеры магния имеют некоторое энергетическое преимущество, в то время как для кластеров алюминия наименее стабильными изомерами оказывались именно икосаэдры. Этот эффект можно объяснить большим значением силовой константы (то есть более короткодействующим потенциалом взаимодействия) для атомов алюминия, что ограничивает возможности варьирования длин связей, необходимых

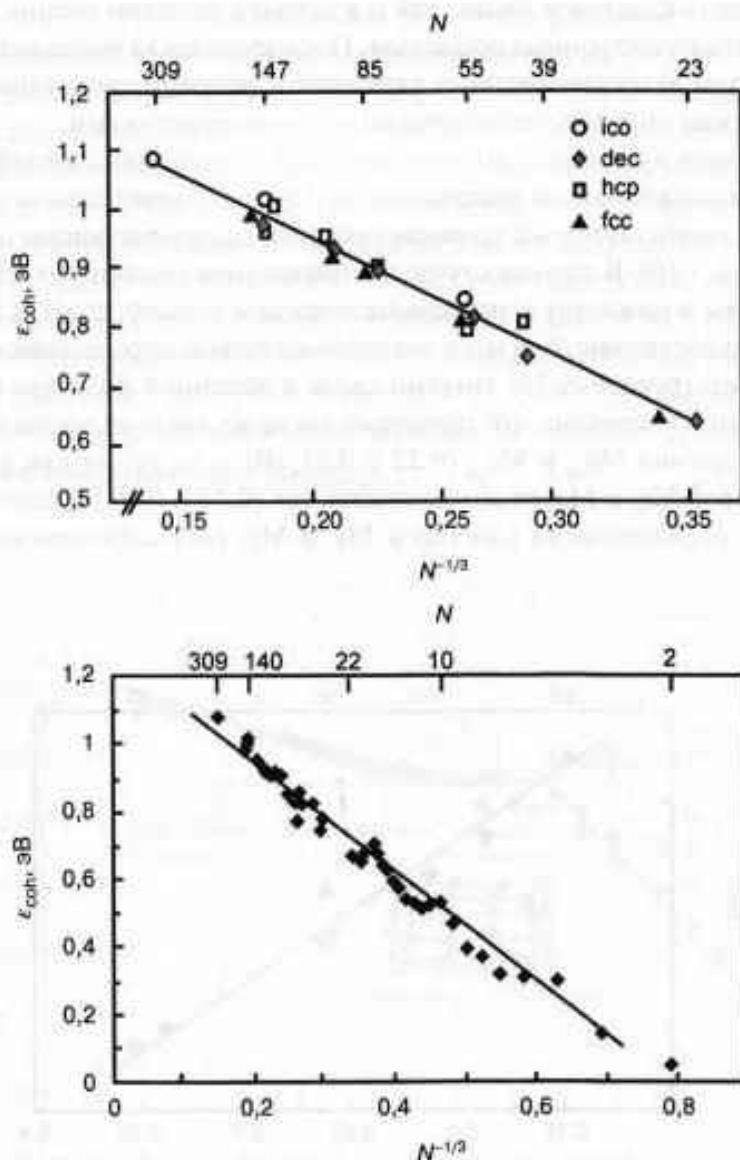


Рис. 3.9. Расчет энергии когезии для кластеров из N атомов магния различного размера в виде функции от параметра $N^{-1/2}$, в двух различных масштабах. Вверху — зависимость для кластеров различной формы при $N \geq 23$. Внизу — наиболее стабильные кластеры при $N \geq 2$. Данные взяты из работы [8] с разрешения PCCP Owner Societies

для формирования икосаэдрической структуры [8]. Такие тонкие особенности формирования структуры позволяют предположить, что переход к объемной фазе реально достигается лишь в очень больших кластерах, включающих в себя, возможно, несколько тысяч атомов.

Представленные в нижней части рис. 3.9 данные по наиболее стабильным структурам демонстрируют очень слабую периодичность с максимумами при $N = 4, 10$ и 20 . Учитывая, что каждый атом магния «отдает» в молекулярные (если угодно, кластерные) орбитали по два валентных электрона, легко заключить, что этим максимумам соответствуют 8, 20 и 40 валентных электронов. Таким образом, высшая стабильность кластеров вновь, как и в случае с атомами натрия, достигается при заполненных электронных оболочках. Поскольку такая высокая стабильность связана с числом делокализованных электронов, разумно предположить, что система Mg_n должна обладать металлическими характеристиками.

Энергия связи в пересчете на один атом для ближайших соседей (к которым относятся расположенные на расстоянии до 0,37 нм) в кристаллической структуре изменяется почти по тем же закономерностям, предполагающим линейную зависимость (рис. 3.10). В данном случае экстраполяция означает переход к 12 ближайшим атомам и приводит к значениям энергиям связи 0,23 эВ (в пересчете на одну связь), что достаточно близко к экспериментально определенному значению 0,25 эВ, соответствующему 1/6 энергии связи в объемной фазе при пересчете на отдельный атом. Интересно, что примерно такая же энергия соответствует кластерам атомов магния Mg_{20} и Mg_{24} (0,22 и 0,21 эВ), в то время как значения для мелких кластеров Mg_3 и Mg_2 резко уменьшаются (0,14 и 0,09 эВ соответственно). Особенности формирования кластеров Mg_3 и Mg_2 рассматриваются отдельно в разд. 3 гл. 4.

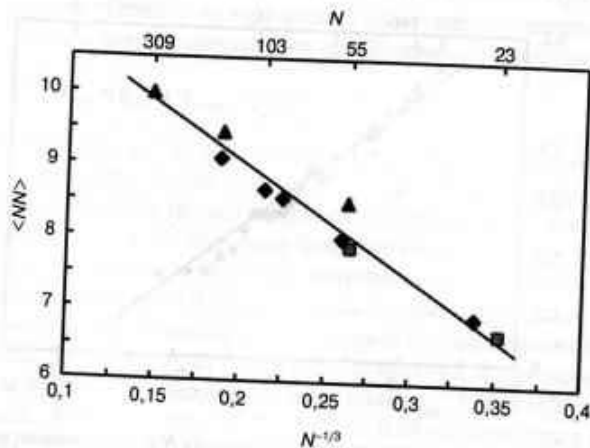


Рис. 3.10. Расчетные значения координационного числа в зависимости от параметра $N^{-1/3}$ для кластеров из атомов магния с различной симметрией (треугольниками обозначены данные для икосаэдров, квадратами — для декаэдров, ромбами — для ГПУ-структур). По данным работы [8]

Заметное и резкое уменьшение энергии связи (в пересчете на один атом) является очень общим явлением и подтверждается экспериментальными измерениями для кластеров платины [24] и никеля [22]. Наблюдаемый важный эффект может объясняться уменьшением усредненного координационного числа для системы в целом, что может являться причиной возникновения «барьера» для образования малых частиц вообще (см. разд. 5 в гл. 6).

Особое внимание исследователей, по вполне понятным практическим причинам, привлекали геометрические и энергетические особенности кластеров из атомов кремния, играющего огромную роль в радиоэлектронике. Бачелс и Шефер в обзорной работе [11] систематизировали результаты различных работ и свели их к некоторой зависимости общего типа, представленной на рис. 3.11. Для кластеров небольших размеров ($N \approx 25$) энергия связи по-прежнему описывается зависимостью $N^{-1/3}$, характерной для сферических кластеров, однако уже при $N \approx 10-25$ в некоторых экспериментах обнаруживается область постоянства энергий, соответствующая формированию удлинённых кластеров, в которых усредненное координационное число оказывается вообще мало связанным с общей длиной атомарного комплекса. Очень малые кластеры при этом образуют компактные полиэдры, как бы состоящие только из углов и граней. Именно образованием таких удлинённых (вытянутых) кластеров можно объяснить значительное (на порядок) уменьшение энергии связи в кластерах в диапазоне значений N от 65 до 175. Обнаружено, что такие удлинённые кластеры являются метастабильными и позднее трансформируются в более компактные устойчивые изомеры.

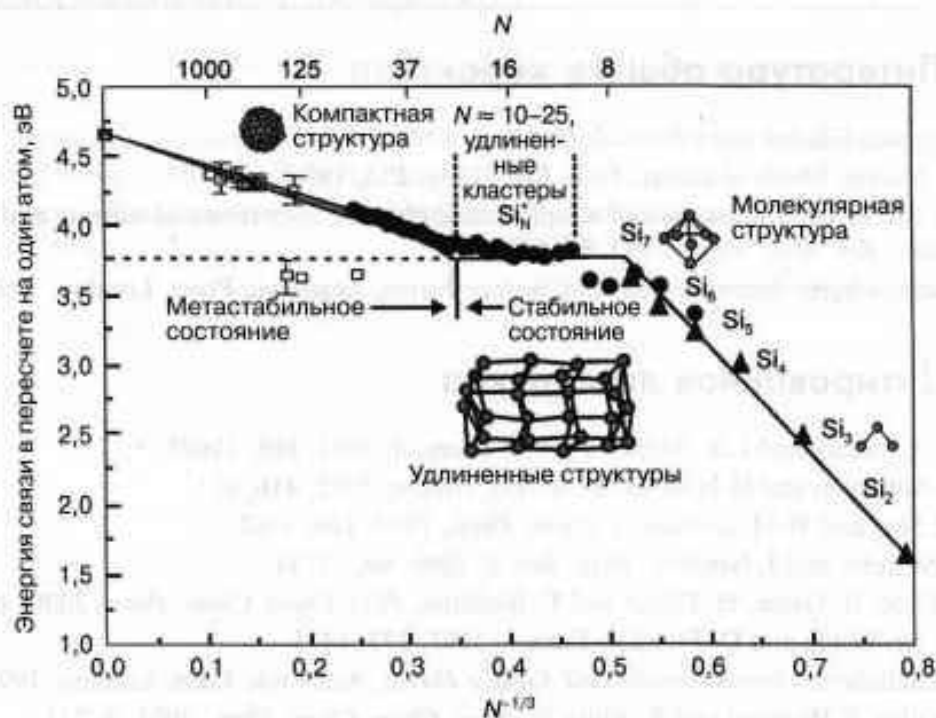


Рис. 3.11. Энергия связи на отдельный атом в кластерах кремния по данным различных авторов. Данные взяты из работы [25]. © 2000, печатается с разрешения издательства Elsevier

Ключевые моменты

- Кристаллическая структура малых частиц может существенно отличаться от упаковки в объемной фазе вещества. Во многих случаях в малых частицах отсутствует трансляционная периодичность, вследствие чего, строго говоря, такие структуры следует называть не кристаллическими, а *квазипериодическими*.
- Размеры, при которых построенные из атомов или сферических молекул наноструктуры можно считать объемными объектами, определяются дальностью действия потенциала взаимодействия.
- Кластеры, обладающие замкнутыми электронными оболочками или замкнутыми геометрическими оболочками, обладают повышенной стабильностью, и поэтому их относительное содержание в равновесных ансамблях частиц всегда является достаточно большим. Количество атомов, образующих такие замкнутые и устойчивые конфигурации (напоминающие электронные оболочки атомов благородных газов), в соответствии с традицией называют *магическими числами*.
- Кластеры с делокализованной электронной структурой могут рассматриваться в качестве *псевдоатомов*, причем последовательность заполнения орбиталей в них очень напоминает процесс заполнения электронных оболочек в атомах периодической таблицы элементов.
- Усредненное координационное число кластера и средняя энергия связи (в пересчете на один атом) обычно пропорциональны параметру $1/R$.

Литература общего характера

- J. Jortner, Cluster size effects, *J. Physik D*, 1992, **24**, 247.
- T.P. Martin, Shells of atoms, *Phys. Rep.*, 1996, **273**, 199.
- W.A. de Heer, The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611.
- J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.

Цитированная литература

1. Y.G. Chushak and L.S. Bartell, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 11605.
2. V.J. Anderson and H.N.W. Lekkerkerker, *Nature*, 2002, **416**, 811.
3. R.P. Sear and W.M. Gelbart, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4582.
4. M. Möselers and J. Nordiek, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 11734.
5. G. Zhao, B. Gross, H. Dilger and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **4**, 974.
6. P.R. ten Wolde and D. Frenkel, *Science*, 1997, **277**, 1975.
7. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
8. A. Kuhn, F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 711.
9. X. Shao, Y. Xiang and W. Cai, *Chem. Phys.*, 2004, **305**, 69.
10. B. Hartke, H.-J. Flad and M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5121.

11. S.H. Yang, D.A. Drabold, J.B. Adams, P. Ordejón and K. Glassford, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, L39.
12. H. Häkkinen, M. Moseler and U. Landmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 033401.
13. M.P. Johansson, D. Sundholm and J. Vaara, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 2732.
14. F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, Ch. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982.
15. H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M.A. Hoffmann and B.v. Issendorf, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 093401.
16. T.P. Martin, *Phys. Rep.*, 1996, **273**, 199.
17. D.J. Wales and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1995, **92**, 4473.
18. W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 2141.
19. S. Neukermans, E. Janssens, Z.F. Chen, R.E. Silverans, P.v.R. Schleyer and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 163401.
20. W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611.
21. D.E. Bergeron, A.W. Castleman Jr., T. Morisato and S.N. Khanna, *Science*, 2004, **304**, 84.
22. V.G. Grigoryan and M. Springborg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5135.
23. J. Mansikka-Aho, J. Suhonen, S. Valkealahti, E. Hammaren and M. Manninen, in *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao (eds), Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, 157.
24. A. Sachdev, R.I. Masel and J.B. Adams, *Catal Lett.*, 1992, **15**, 57.
25. T. Bachelis and R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **324**, 365.

Дополнительная литература

- 1*. В.Д. Лахно. *Кластеры в физике, химии, биологии*. – Ижевск, изд-во РХД, 2001. – 256 с.
- 2*. И.П. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
- 3*. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

4.1. Дискретные состояния и зонная структура

Квантовые эффекты происходят только в таких системах, где делокализованные электроны распределены по всему объему наночастицы, вследствие чего рассмотрение следует начинать с определения условий перехода электронов из локализованных состояний в нелокализованные. Начнем с простых атомов, имеющих хорошо определенную структуру дискретных электронных уровней энергии. Из квантовой механики известно, что в так называемых водородоподобных атомах (с зарядом ядра Z) эти уровни зависят только от главного квантового числа n и образуют последовательность $E(\text{эВ}) = -13,6Z^2/n^2$, в которой все состояния являются n^2 раз вырожденными. В многоэлектронных атомах, где необходимо учитывать и электрон-электронные взаимодействия, возникает дополнительная зависимость от магнитного квантового числа l ($0 \leq l < n$), что приводит к расщеплению уровней со степенью вырождения $(2l + 1)$. В еще более сложных системах на это вырождение дополнительно накладывается расщепление уровней из-за спин-орбитального взаимодействия. Выше, в разд. 3.3, уже отмечалось, что по такому же принципу можно построить диаграмму энергетических уровней для электронов в кластерах малых размеров.

Известно, что при сближении двух атомов их атомные орбитали начинают перекрываться, вследствие чего в ситуациях, когда значение интеграла перекрывания не равно нулю, необходимо как-то учитывать расщепление энергии электронных уровней. При этом две атомные орбитали превращаются в две объединенные молекулярные орбитали, одна из которых характеризует устойчивую, а вторая — неустойчивую химическую связи (эти орбитали принято называть связывающей и разрыхляющей соответственно). Особенно сильно расщепление проявляется в тех системах, где атомарные орбитали имеют примерно одинаковую энергию, а степень эффекта расщепления зависит как от степени перекрывания, так и от межатомного расстояния.

Очевидно, что данная модель может быть очень легко применена к любой одномерной (1D) цепочке из N одинаковых атомов, расположенных на заданном расстоянии друг от друга. В такой системе набор из N атомных орбиталей сразу образует общую зону энергетических состояний, состоящую из N уровней, как показано на рис. 4.1. Стоит сразу отметить, что ширина зоны при этом превышает расстояние между расщепленными уровнями двухатомной системы (при том же межатомном расстоянии), но стремится к некоторому постоянному значению при относительно небольшом числе атомов в кластере. Для систем с очень большим числом N атомов в описываемых кластерах или формированиях степень вырождения (плотность числа состояний) начинает быстро возрастать, причем низкоэнергетические состояния соответствуют низшим атомным орбиталям, для которых перекрывание играет очень незначительную роль. Поэтому, как показано на

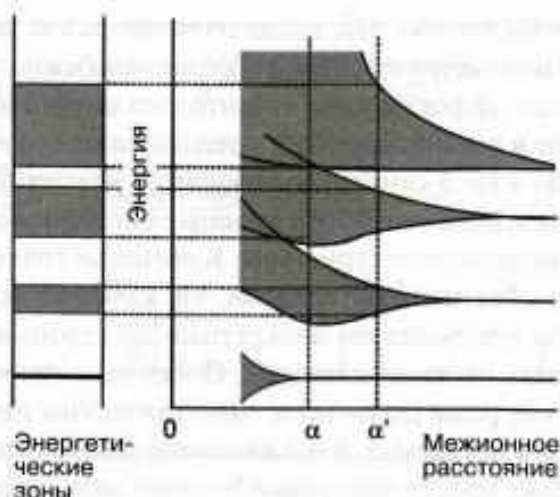


Рис. 4.1. Зависимость степени перекрывания энергетических зон от межатомного расстояния

рисунке, при любом заданном межатомном расстоянии α' низкоэнергетические состояния остаются практически невозмущенными и образуют *локализованные атомные состояния* с очень узкими энергетическими зонами (так называемые внутренние или *основные орбитали*). С ростом энергии состояния ширина зон расширяются, а затем они даже начинают перекрываться (именно последнее обстоятельство позволяет осуществлять многие квантово-механические расчеты для основных орбиталей по упрощенной схеме).

Вещество является металлом или начинает проявлять металлические свойства лишь после того, как в нем образуется какая-либо частично заполненная зона или незаполненная энергетическая зона перекрывается заполненной (как это имеет место для s-оболочек щелочных металлов или d-оболочек металлов переходного ряда). Если же между заполненной и пустой зоной (в теории твердого тела их называют *зонами валентности и проводимости* соответственно) существует энергетическая щель, то вещество представляет собой изолятор или полупроводник. Частично заполненная высшая зона также называется зоной проводимости. Энергия высшего заполненного уровня при абсолютном нуле температуры является одной из важнейших характеристик вещества в теории твердого тела и называется *энергией Ферми*, а электроны проводимости создают конечную магнитную восприимчивость его объемной фазы (так называемый *парамагнетизм Паули*). Из общих соображений предполагается, что основные особенности зонной структуры сохраняются даже в очень небольших атомных системах, содержащих всего 4–20 атомов [1]. Начальную точку пересечений зон иногда шутливо называют Вильсоновским переходом.

4.2. Размерные эффекты и симметрия в квантовых структурах

Легко заметить, что энергетические уровни делокализованных (свободных) электронов в значительной степени определяются физическими размерами рассматри-

ваемой системы, хотя бы потому, что, когда геометрические размеры по одной из координат становятся нанометрическими, в образце неизбежно должны проявляться квантово-механические эффекты типа «квантового ограничения» (confinement) и т.п. Особый интерес в этом отношении представляют *квантовые точки*, напоминающие описанные в гл. 3 самоорганизующиеся кластеры типа ионов AlPb_{12}^+ (см. рис. 3.7б на цв. вклейке), или изготавливаемые специальной литографической технологией полупроводниковые структуры. Квантовые точки удобнее всего рассматривать не в виде объемных материалов, а в качестве особых молекул типа «вкраплений», причем присущие им дискретные электронные диаграммы энергий позволяют называть их *псевдоатомами*. Поскольку эти особые образования имеют нанометрические размеры по всем геометрическим параметрам или координатам (все декартовы размеры a , b и c являются исключительно малыми!), мы можем называть их даже просто объектами нулевой размерности (нуль-мерными или 0D). В зависимости от структуры и других характеристик, такие объекты могут быть названы затем нанокристаллами (в твердых телах) или коллоидами (в виде взвесей в жидком окружении).

Объединив такие атомы или кластеры в цепочки или плоские структуры, легко получить так называемые квантовые проволоки или квантовые слои (мономолекулярные пленки), имеющие формально одно и два пространственных измерений, что позволяет считать их одномерными и двухмерными квантовыми объектами (1D и 2D соответственно). Следует сразу отметить, что изменение размерности рассматриваемых объектов немедленно приводит к драматическим изменениям в электронной структуре вещества, что, впрочем, очень легко объясняется простейшими представлениями квантовой механики. Действительно, даже для электрона в потенциальной яме простейшего вида (прямоугольная яма с бесконечно высокими стенками) одноэлектронная плотность состояний (то есть число состояний в интервале энергий от E до $E + dE$) выглядит совершенно по-разному при разном числе геометрических измерений системы [2]

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad \text{для 1D-систем;} \quad (1)$$

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \quad \text{для 2D-систем;} \quad (2)$$

$$g(E) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{2m}{\hbar^3} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad \text{для 3D-систем.} \quad (3)$$

Схематически возможные зависимости плотности состояний от энергии для квантовых систем разных размерностей представлены на рис. 4.2. Предельные случаи описываются достаточно простыми и привычными зависимостями. Например, энергетический спектр нуль-мерных (0D) квантовых систем, как и следовало бы ожидать, имеет характерный для изолированных атомов или молекул дискретный вид, когда ширина состояний практически равна нулю и сами состо-

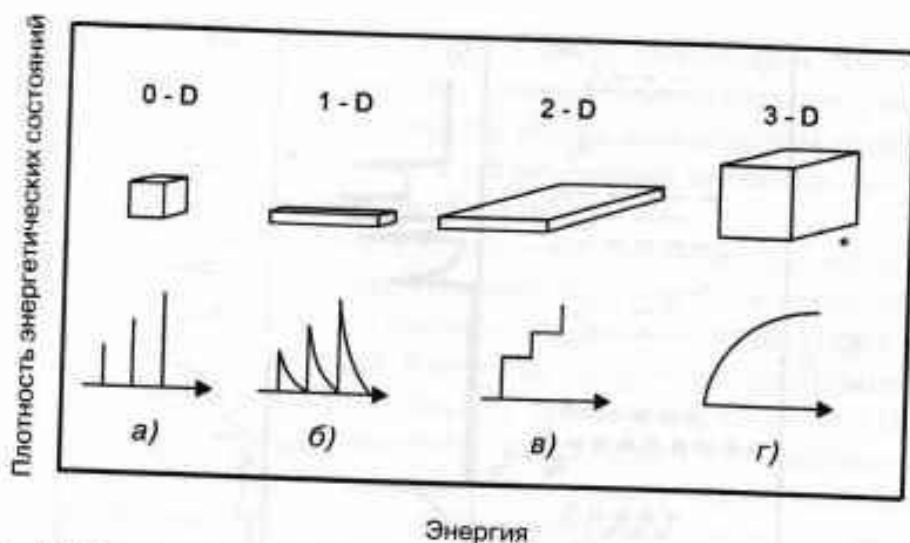


Рис. 4.2. Общая схема структуры энергетических уровней в системах с различной размерностью: (а) нуль-мерные системы (0D), к которым могут быть отнесены квантовые точки, небольшие кластеры, коллоиды и нанокристаллиты, теоретически обладающие дискретным спектром; (б) одномерные (1D) квантовые проволоки или цепочки, в которых можно пренебречь ролью двух геометрических размеров объекта; (в) двухмерные (2D) квантовые ямы, тонкие слои и пленки, в которых можно пренебречь толщиной объекта; (г) объемное вещество обычного типа (3D)

яния четко разделены между собой. В макроскопических (3D) системах, где все размеры (a , b и c) являются достаточно большими, энергетическое разделение отдельных состояний становится незаметным, вследствие чего распределение состояний $g(E)$ имеет вид непрерывной и гладкой функции (3). Более сложной представляется ситуация в нестандартных, одномерных и двухмерных квантовых системах. В одномерных квантовых проволоках лишь одно геометрическое измерение является достаточно большим (a – большое, значения b и c – пренебрежимо малы), в результате чего возникают зоны, распределение состояний внутри которых пропорционально $E^{-1/2}$ в соответствии с уравнением (1). При этом каждая отдельная зона соответствует дискретному энергетическому уровню, определяемому квантовыми размерами по двум геометрическим измерениям. Аналогично, ступенчатый вид функции распределения состояний $g(E)$ в двухмерной системе (a и b – большие, значение c – пренебрежимо мало) соответствует зонам с постоянной величиной $g(E)$, описываемой уравнением (2), причем высота ступеньки на графике определяется толщиной слоя. Для конкретных систем все описываемые зависимости должны, конечно, вычисляться с учетом точных форм потенциалов удерживания и других параметров. Более общее рассмотрение требует, прежде всего, отказа от одноэлектронной модели, то есть учета межэлектронных (электрон–электронных) взаимодействий, а также введения электрон–дырочных взаимодействий для возбужденных состояний [2].

Например, на рис. 4.3 представлена диаграмма энергетических уровней для трех конкретных, но несколько необычных (для специалистов в классической теории твердого тела) систем, представляющих весьма большой практический интерес в

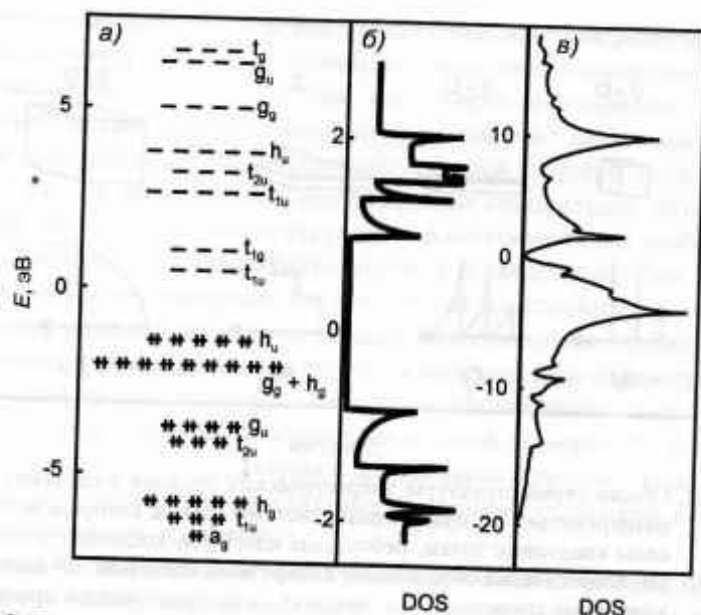


Рис. 4.3. Плотности энергетических состояний (функция DOS) для некоторых наносистем, обладающих различной размерностью. (а) Фуллерен C_{60} , представляющий собой нуль-размерный (0D) псевдоатом с дискретными уровнями энергии. (б) Углеродная нанотрубка (10,10), представляющая собой одномерную систему с типичными сингулярностями Ван Хофа. (в) Графит, представляющий собой двухмерную систему. Реальное поведение таких систем, конечно, является значительно более сложным, чем предполагается представленной простой схемой энергетических уровней. (а) Данные взяты из работы [5]. © 1992, American Chemical Society. (б) и (в) Данные взяты из работы [4]. © 1999, печатается с разрешения издательства Elsevier

различных задачах современной наноэлектроники. Речь идет о фуллерене C_{60} (который является нуль-размерным объектом и обладает делокализованными электронами), нанотрубке (которая представляет собой квазиодномерную (квази 1D) систему и может рассматриваться в качестве свернутого в трубку листа графита) и, наконец, образцах обычного графита (двухмерного объекта в виде плоского листа из атомов углерода). Следует особо отметить, что плотность состояний в центральной, внутренней части нанотрубки отлична от нуля, в результате чего такие объекты приобретают характеристики металлов или полупроводников, в зависимости от того, как образом формируется трубка при «сворачивании» листа графита.

Напомним, что большинство коэффициентов переноса и оптических параметров систем описываются соответствующими интегралами, включающими в себя прежде всего именно плотность энергетических распределений $g(E)$, например электронный вклад в удельную теплоемкость вещества всегда пропорционален плотности состояний на уровне энергии Ферми E_F . В реальных условиях значение E_F исследователи обычно регулируют либо введением соответствующих присадок (допантов), либо тщательным подбором вспомогательных систем или

подложек, с которыми может осуществляться обмен электронами. Читатель легко представит себе интересные эффекты, которые можно создавать и использовать, которые возникают при настройке так называемой «головы» (коротковолновой границы спектральной полосы) в тех необычных ситуациях, когда плотность состояний меняется дискретным образом.

Очень важным аспектом при любом рассмотрении введенных выше псевдоатомов (как и следует ожидать в микрофизике) выступает *симметрия* объектов. Высокая симметрия системы всегда связана с высокой степенью вырождения ее основных энергетических состояний. В качестве очень наглядного примера можно привести известный эффект Яна–Теллера, связанный с введением (или удалением) одного-единственного электрона, приводящим к понижению общей симметрии системы. Интересно, что кластерами с очень высокой симметрией в современной науке и технологии выступают именно фуллерены C_{60} с икосаэдрической структурой и пятикратно вырожденной высшей заполненной молекулярной орбиталью (НОМО), содержащей 10 электронов основного состояния (рис. 4.3), причем низшая вакантная молекулярная орбиталь в этой системе является трижды вырожденной. Щелочные фуллериды (соединения типа A_3C_{60} , где A — атом щелочного металла) имеют симметричную и наполовину заполненную зону проводимости, что позволяет им при низких температурах превращаться в сверхпроводники [6]. Для сравнения укажем, что фуллерен C_{70} обладает дважды вырожденной, полностью заполненной НОМО, однако из-за более низкой симметрии (C_{70} имеет симметрию типа D_{5h} [7]) он не может превращаться в сверхпроводник подобно щелочным фуллеридам C_{60} . Отметим также, что в некоторых катионах и анионах фуллеренов C_{60} и C_{70} наблюдаются значительные искажения Яна–Теллера [8, 9].

Внутри бесконечно большого объемного образца окружение атома может обладать очень высокой симметрией, но любое приближение к поверхности нарушает эту симметрию. При достаточно высокой степени вырождения высшего занятого атомного состояния поверхностные атомы испытывают превращения, аналогичные переходам между высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями комплексов, что может приводить к существенным изменениям общей магнитной структуры малых частиц по сравнению с материалом объемной фазы.

Очень интересным примером модельной структуры для двухмерной электронной системы может служить известный в полупроводниковой технике тонкопленочный полевой транзистор (FET). На рис. 4.4 показана схема такого транзистора, в которой используется органический полупроводник, где слой полупроводника и электрод затвора могут рассматриваться просто в качестве двух обкладок обычного конденсатора, а изолирующий оксидный слой — в качестве диэлектрика. В такой системе подача смещающего напряжения на электрод затвора приводит к инжекции носителей заряда в область поверхности раздела, так что при достаточной плотности зарядов эта область превращается в проводящую. Если органический полупроводник имеет низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO), то он может легко принять избыточные электроны и приобрести электронную проводимость. В противном случае, электроны могут удаляться из этого полупроводника через высшую заполненную молекулярную орбиталь (НОМО), в



Рис. 4.4. Тонкопленочный полевой транзистор (FET). Подача отрицательного смещающего напряжения V_G на электрод затвора приводит к инжекции носителей заряда в органический полупроводник и возникновению двухмерного (2D) канала p -типа между источником и стоком, позволяющего проводить электроны при наложении напряжения стока V_D . Тонкий слой изолятора (обычно SiO_2) между затвором и органическим полупроводником предотвращает возникновение тока затвора. Полярность устройства может быть изменена на противоположную подбором соответствующего материала

результате чего материал приобретает так называемую дырочную проводимость, как показано на рис. 4.4. В этой системе важнейшую роль играет морфология самого органического вещества тонкого слоя, поскольку именно значительная степень перекрывания орбиталей между соседними молекулами может обеспечивать проводимость, а неблагоприятное геометрическое расположение молекул приводит просто к удалению электронов. Одним из самых известных органических полупроводниковых материалов является пентацен, небольшие по размеру молекулы которого в очень тонких слоях легко создают дырочную проводимость, обеспечиваемую положительными зарядами. Подвижность дырок в монокристаллах при этом может достигать очень высокого значения, порядка $2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Тонкий слой пентацена может быть сформирован самыми разными методами (осаждением из газовой фазы, окутанием в раствор и т.д.). В качестве других материалов могут использоваться электропроводящие полимеры с длинными цепями (например, политиофен или полианилин). Плотность носителей заряда в обедненном слое может достигать 10^{18} см^{-3} при напряжении затвора -30 В , а толщина этого слоя составляет около $5\text{--}20 \text{ нм}$.

В настоящее время большой популярностью пользуются полупроводниковые гетеропереходы, представляющие собой двухмерные структуры на поверхностях раздела материалов GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, где x обычно принимает значения от $0,1$ до $0,4$. Параметры кристаллических решеток двух этих полупроводниковых материалов очень близки, что позволяет выращивать высококачественные монокристаллы требуемого типа. При наложении мощного магнитного поля перпендикулярно плоскости двухмерной системы, в ней происходит полное квантование состояний носителей заряда, которые могут свободно двигаться по плоскости, конденсируясь на так называемых орбитах Ландау. Плотность состояний при этом изменяется от определенной уравнением (2) постоянной до набора δ -функций, то есть очень узких распределений, способных уширяться при нарушении упоря-

доченности системы. Наглядной иллюстрацией такого поведения систем является известный квантовый эффект Холла. При снятии магнитного поля уровни Ландау последовательно становятся пустыми, в результате чего все важнейшие характеристики материала (такие как проводимость, намагничивание, удельная электронная теплоемкость) начинают определяться лишь плотностью состояний на уровне Ферми, что приводит к значительным осцилляциям их значений. Описание таких специфических эффектов в двумерных системах читатель найдет в обзоре Келли и Николаса [10].

Очень необычная и красивая двумерная электронная структура в виде эллипса, образованного 36 атомами кобальта, на поверхности (111) кристалла меди была получена и описана в работе [11]. Полученные на сканирующем электронном микроскопе (при 4 К) изображения можно сравнить с коралловым рифом или с широко распахнутой пастью акулы (иногда их называют также «квантовыми загонами»). Очень интересно, что при введении в один из фокусов этого квантового «эллипса» дополнительного атома кобальта картина изменяется таким образом, что некий «образ» этого атома появляется и во втором, незаполненном фокусе эллипса. Фактически это означает, что показанное на рис. 4.5 (см. цв. вклейку) кольцо из атомов кобальта (с диаметром примерно 15 нм) действует в качестве своеобразного квантово-механического зеркала или резонатора, отражающего парциальные волны (создаваемые магнитным атомом, помещенным в один из фокусов эллипса) и когерентно фокусирующего их спектральное изображение во втором фокусе. Возникающий эффект получил название спектрального миража (*spectral mirage*) и представляет собой квантовый аналог тех процессов, благодаря которым оптические или звуковые волны фокусируются в одной точке при использовании линз и параболических отражателей. Эффект демонстрирует квантовую, волновую природу поверхностных электронов в металлах, так как атом, помещенный в любую другую точку внутри эллипса, не создает никакого дополнительного изображения. Явление основано на так называемом резонансе Кондо, связанном с расположением индивидуальных магнитных моментов вдоль окружности на поверхности металла.

4.3. Переходы неметалл – металл

4.3.1. Общие критерии

Собственно говоря, показанные на рис. 4.1 изменения диаграммы энергетических уровней при переходе от одномерной структуры к трехмерной являются понятными и не требуют для своего объяснения и описания введения новых представлений. Для темы и содержания предлагаемой книги гораздо более важным является то, каким образом представленные изменения должны быть модифицированы в конкретных ситуациях, а именно при переходе к рассмотрению нанометрических систем, то есть систем с малым числом N . По-видимому, основные изменения физической картины при переходе к малым значениям N должны быть связаны со следующими физическими явлениями и закономерностями.

1. Плотность энергетических состояний внутри любой зоны уменьшается на несколько порядков (по сравнению с плотностью в обычных, макроскопических кристаллах). В N -кратно вырожденных атомных орбиталях может содержаться лишь N состояний, вследствие чего при дальнейшем уменьшении числа электронов мы должны сталкиваться с принципиальными изменениями в поведении системы (или число N должно как-то учитываться в расчете). При очень малых значениях N мы, естественно, должны получить дискретную энергетическую диаграмму.
2. В малых системах энергетические зоны не могут заполняться целиком, просто из-за недостатка атомов или электронов, вследствие чего зоны, перекрывающиеся в объемных образцах, могут оставаться разделенными в малых кластерах. Такие наноразмерные металлические частицы могут превращаться соответственно в полупроводники или изоляторы, в зависимости от числа атомов N и формы кластера. Диаграммы электронных уровней энергии, соответствующие «размерно-индуцированным» переходам металл \rightarrow изолятор, схематически представлены на рис. 4.6 [12].
3. В работе [13] цитируется фраза знаменитого сэра Невилла Мотта, который на постоянно возникающий у физиков и материаловедов вопрос «Какие вещества следует считать металлами?» достаточно строго ответил, что «определение можно дать лишь при температуре 0 К: металлами следует считать вещества, которые при этой температуре проводят электричество, а неметаллами — те, которые не проводят». Интересно, что представленная на рис 4.6



Рис. 4.6. Изменения ширины запрещенной зоны и плотности состояний в зависимости от числа атомов в системе. Параметр δ означает ширину щели Кубо [14]. Перепечатывается из работы [12] с разрешения авторов

схема вполне соответствует этому определению и позволяет разумным образом объяснить разницу в поведении материалов. Основным параметром системы выступает ширина δ так называемой щели Кубо [14]. При малых (но не равных нулю) значениях δ материал по своим характеристикам может непрерывным образом изменяться от изолятора (при низких температурах, $\delta \gg kT$) к полупроводникам (промежуточные температуры, $\delta \approx kT$) и к обычным проводникам ($\delta \ll kT$ при высоких температурах). Лишь при абсолютном нуле температур должен возникать непрерывный фазовый переход первого рода (так называемый моттовский переход), зависящий от межатомных расстояний в системе.

4. Параметры объемного образца вблизи поверхности неизбежно должны изменяться, вследствие чего столь же неизбежно должна нарушаться идеальная периодичность кристаллической структуры, и вблизи поверхности должны изменяться условия перекрывания орбиталей и связанные с ними расстояния между энергетическими уровнями внутри энергетических зон. Для наноматериалов и объектов (в которых доля поверхностных атомов является весьма значительной) это условие должно играть очень важную роль, поскольку это изменяет, в частности, структуру электронных уровней вблизи энергии Ферми. Например, при этом может возникнуть парадоксальная ситуация, когда внутренняя часть кластера имеет металлические свойства, а поверхность представляет собой изолятор.
5. Аналогично тому, как вещество может изменять структуру своих энергетических уровней и переходить при «сжатии» в металлическое состояние, оно способно терять свои металлические свойства при достаточном «расширении», например при переходе через критические точки. Такие процессы могут иметь особую важность для микропористых сред, в которых значения критических параметров могут очень резко изменяться при изменении размеров пор, что рассматривается подробнее в разд. 7.4.
6. Нанокластеры часто обладают икосаэдрической симметрией, соответствующей квазикристаллическому состоянию, которое не обладает никакой трансляционной (пространственной) периодичностью относительно расположения элементарных ячеек в кристаллической решетке. С другой стороны, однако, строгая периодичность условий очень часто выступает необходимым условием существования делокализованных состояний (в точном смысле этого понятия), необходимых для заметного проявления многих квантово-механических эффектов. Это обстоятельство может приводить к странным ситуациям, когда, например, объемный образец из квазикристаллических элементов, считающихся типичными металлами, вдруг в целом проявляет низкую электропроводность. Это явление можно объяснить перекрыванием частично заполненных энергетических состояний, в результате чего процессы переноса электронов подавлены и осуществляются лишь в ограниченных масштабах. Естественно ожидать, что при структурном переходе вещества таких металлокластеров (то есть при переходе от икосаэдрической симметрии к пространственной) должно происходить резкое повышение коэффициента электропроводности и других металлических свойств.

7. В кластерах с высокой симметрией наблюдается и высокая степень вырожденности электронных состояний. Если это наблюдается вблизи щели Кубо, то нарушение симметрии (например, за счет введения дополнительного атома) повышает ее степень, причем некоторые из состояний могут при этом преодолевать щель Кубо, вследствие чего введение или удаление отдельного атома может даже индуцировать в системе переходы типа металл \rightarrow изолятор.
8. Известно, что поверхностные атомы (имеющие низкое координационное число) обладают повышенной способностью образовывать химические связи с молекулами окружения, поэтому необходимо дополнительно учитывать, что некоторые электроны, обеспечивающие металлические характеристики вещества, могут быть просто «затрачены» на образование новых химических связей и перестают участвовать в процессах электронного переноса.
9. Взаимодействие и конкуренция процессов, связанных с локализацией и делокализацией электронов, а также корреляцией поведения их спинов, являются основными факторами, определяющими важнейшие физические характеристики рассматриваемых веществ (включая сверхпроводимость, поведение тяжелых фермионов и магнитные свойства). Например, делокализация электронов играет важнейшую роль при возникновении сверхпроводимости, а локализация — в магнитных явлениях [15]. Это утверждение является тривиальным для объемных материалов, однако в наноматериалах оно может стать основой «проектирования» очень интересных объектов с новыми свойствами, которые не могут быть реализованы (или даже не имеют соответствующих аналогов!) в объемных материалах. К сожалению, пока никто не занимался этой проблемой серьезно.

Конечно, рассмотрение любого из параметров вещества, связанного с металлическими свойствами, всегда носит несколько произвольный характер, так что иногда даже кажется, что такое обсуждение не имеет смысла при рассмотрении «пороговых» явлений. С другой стороны, возможно, нам иногда не стоит даже тратить время на поиск нужных определений (металл или не металл?), например в тех случаях, когда мы можем просто измерить или вычислить электропроводность интересующей нас системы.

4.3.2. Особый случай — двухвалентные элементы

Вопрос о принадлежности вещества к металлам или неметаллам сводится в конечном счете к рассмотрению его электронной структуры, а для практических целей к проблеме определения металлических свойств. Ниже приводятся некоторые критерии, позволяющие производить оценку характеристик более точно.

Обсуждение этого вопроса стоит начать с рассмотрения элементов, имеющих два электрона в s -состоянии, к которым относятся гелий, бериллий, магний и ртуть. Выше уже рассматривалось (рис. 4.1) изменение структуры энергетических уровней для натрия в зависимости от числа атомов в системе, то есть при росте кластера, поэтому интересно рассмотреть эту же задачу для систем, составленных из ато-

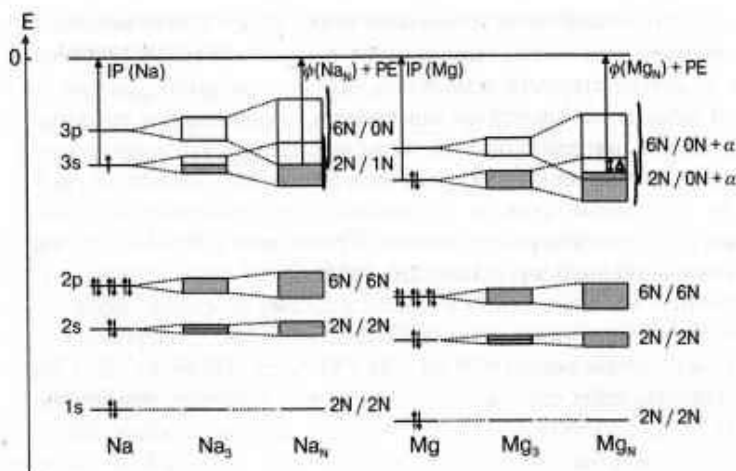


Рис. 4.7. Схема развития энергетических уровней в образцах натрия и магния при увеличении числа атомов (от трехатомного кластера до N -атомного объемного образца металла). В соединении Mg_3 зона $3s$ полностью заполнена, в результате чего вещество не может иметь металлические свойства, а сочетание атомов Na , имеет лишь частично заполненную зону, что и позволяет ему в принципе быть металлом (так как щель Кубо имеет небольшую ширину δ). Потенциал ионизации кластера (IP) при этом равен работе выхода для объемного вещества, но в нем следует учесть поправку на энергию поляризации (PE), зависящую от размера образца, которая окончательно пропадает лишь при переходе к макроскопическим объектам (см. разд. 4 этой же главы). Общая ширина энергетической зоны возрастает с ростом усредненного координационного числа атомов системы

мов магния. Зависимости общего вида, представленные на рис. 4.7, достаточно наглядны. Орбитали $1s$ вообще локализованы вблизи ядра, так что их перекрывание для соседних атомов не имеет особого значения для двух сравниваемых элементов, то есть не приводит к заметному изменению энергетических зон. Орбитали типа $2s$ и $2p$ могли бы менять характер зон, но они полностью заполнены, в результате чего вообще не оказывают воздействия на металлические свойства образца. Реальная разница в поведении систем из атомов Na и Mg проявляется лишь при учете разности в заселенности $3s$ -орбиталей. Молекула Na_2 представляет собой диамагнитное вещество с ковалентной связью, очень напоминающее H_2 , причем энергия связи (в пересчете на атом) составляет около $0,40 \text{ эВ} = 38,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В противоположность этому, экспериментально измеренная энергия связи (в пересчете на атом) двухатомной молекулы Mg_2 составляет всего $0,025 \text{ эВ} (2,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$, чему соответствует очень неглубокий минимум потенциальной кривой. Однако оба вещества являются типичными образцами так называемых молекул Ван-дер-Ваальса. Например, молекула Mg_2 ведет себя подобно двухатомной молекуле He_2 , обладающей очень слабой связью. Молекула Mg_2 обладает ковалентной связью, но она является парамагнитной, то есть в ней неспаренный электрон делокализован по всем трем атомам, что явно искушает нас рассматривать ее в качестве металла. Однако

стоит учесть, что расщепление уровней из-за щели Кубо при этом составляет около 1 эВ, в результате чего молекулярные особенности соединения продолжают доминировать. С другой стороны, в молекуле Mg_2 все три молекулярные орбитали 1s полностью заполнены, так что связывающие и разрыхляющие тенденции в структуре оказываются примерно одинаковыми по силе, так что энергия связи (в пересчете на атом) составляет 0,14 эВ, что соответствует 56% энергии связи в объемном образце. Молекулярные орбитали, возникающие из атомарных орбиталей s и p, при этом остаются достаточно разделенными, в результате чего молекула Mg_2 не может иметь четко выраженных металлических свойств.

Естественно, мы вправе спросить себя: а почему объемные образцы магния ведут себя подобно типичному металлу и обладают высокой энергией связи (в пересчете на атом), составляющей 0,25 эВ = 24 кДж/моль? Причина заключается в том, что свойства объемных образцов магния связаны с перекрыванием энергетических зон 3s- и 3p-электронов, в результате чего возникает лишь частично заполненная зона, обеспечивающая проводимость вещества в целом. Высокое значение энергии связи объясняется тем, что значительная доля несвязывающих 3s-электронов (параметр α на рис. 4.7) при этом попадает на дно зоны 3p, создавая там повышенную плотность состояний, в результате чего происходит стабилизация уровня Ферми на величину Δ , указанную в верхней правой части рис. 4.7. К этой схеме энергетических уровней мы еще вернемся в разд. 4 гл. 7 при рассмотрении потенциалов ионизации и работы выхода в аналогичных системах.

Ситуация с перекрыванием энергетических зон 3s- и 3p-электронов фактически эквивалентна хорошо известной s-p-гибридизации атомных орбиталей и других процессов смешивания энергетически близких уровней, так что валентных электроны p-типа выступают просто еще одной особенностью металлических свойств системы. Например, расчет для нейтральных кластеров Mg_N демонстрирует, что их металлические свойства (или степень p-характера орбиталей) увеличиваются с 5% при Mg_2 до 34% в Mg_{22} [16], в то время как в объемных образцах магния эта величина достигает 50% вблизи уровня Ферми. Таким образом, можно прийти к общему выводу, что именно для описываемых двухвалентных элементов меняется характер атомарных сил, и они легко переходят от ван-дер-ваальсовских (через стадию ковалентных связей) к металлическим связям.

Конкретно для натрия возникновение металлических свойств происходит при конкуренции энергии валентных электронов в уровне расщепления щели Кубо внутри зоны 3p, а для магния требуется наличие вильсоновского перехода (перекрывание зон 3s и 3p). Процесс металлизации кластеров для всех щелочных элементов происходит подобно описанному для натрия, в то время как для щелочноземельных металлов, а также элементов группы ПВ (Zn, Cd и Hg) он требует пересечения их валентной s-зоны со следующей, более высокой p-зоной, что будет подробнее рассмотрено ниже специально для атомов ртути. Особо следует отметить, что гелий с заполненной s-оболочкой (вследствие чего его электронная конфигурация подобна конфигурации магния) не приобретает затем металлических характеристик, так как его следующие незаполненные орбитали лежат слишком высоко и не могут участвовать ни в каких пересечениях энергетических уровней.

4.3.3. Экспериментальные критерии и методы измерения металлических свойств

На основе общих представлений о зонной структуре металлических проводников было предложено множество экспериментальных методов определения, доказательства и измерения свойств, позволяющих приписать веществу металлические характеристики.

1. Наиболее удобный и простой метод описания состоит в определении значения энергетической щели между зонами валентности и проводимости, и в частности выявлении ширины щели от размеров кластера. По очевидным причинам такие измерения были проведены прежде всего для систем из атомов ртути, электронная конфигурация которых включает дважды занятую основную *s*-орбиталь, лежащую ниже незаполненной *p*-орбитали. Это обстоятельство делает чрезвычайно интересным изучение роста ширины зоны (и *s-p*-гибридизации вообще) при уменьшении размеров кластера. Эксперименты, основанные на зависимости энергии возбуждения внутренних оболочек атомов от массы и когезии между атомами, показывают, что в системах, содержащих 13–20 атомов, должен происходить переход от ван-дер-ваальсовских молекулярных связей к ковалентным. С другой стороны, экспериментальные данные по ионизационным потенциалам и квантово-механические расчеты химических связей заставляют предполагать, что кластеры должны начать проявлять металлические свойства только тогда, когда начнут содержать 60–100 атомов (см. гл. 5). Новейшие экспериментальные данные, полученные методами фотоэлектронной спектроскопии, позволяют непосредственно проследить эволюцию ширины зоны в зависимости от размеров системы, что, по оценкам, требует для перехода в металлическое состояние еще большее число атомов в системе (порядка 400 согласно работе [17]). На рис. 4.8 представлены экспериментальные данные, полученные для кластеров атомов, явно демонстрирующие, что сродство к электрону возрастает с увеличением размера кластеров, причем ширина энергетической щели увеличивается пропорционально $N^{-1/3}$ для кластеров с числом атомов больше 20. Слияния энергетических зон происходит параллельно с *s-p*-гибридизацией и при некотором сокращении длины химических связей [16]. Следует отметить, что для малых кластеров практически всегда наблюдаются отклонения от общих закономерностей, обусловленные различием в электронных структурах или особенностями ван-дер-ваальсовских сил внутри кластеров.
2. Еще один независимый метод определения электронной структуры малых кластеров заключается в спектроскопическом измерении параметров их оптических спектров. В работе Кникельбейна [18] измерялись характеристики фотодиссоциации ван-дер-ваальсовских комплексов редкоземельных металлов (типа Ni_nAr) с использованием в качестве так называемой сигнатуры (оптической характеристики полости) спектра фотопоглощения хромофора (кластера Ni_n). Эксперименты показали, что вместо четко выраженной полосы поглощения для малых молекул (наблюдаемой в системах из

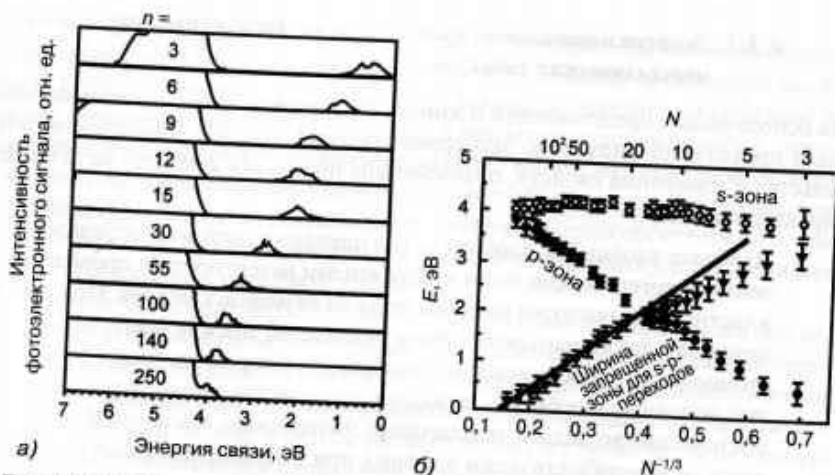


Рис. 4.8. (а) Фотоэлектронные спектры кластеров Hg_N^- в диапазоне $N = 3-250$, масштабированные по принятой постоянной интенсивности единственного пика, связанного с бр-электроном, что очень наглядно демонстрирует исчезновение энергетической щели при уменьшении размеров кластера. Слияние зон завершается практически при $N = 400$ атомов. Спектры отобраны из данных работы [17]. (б) Зависимость энергии связи для 6s-электронов НОМО (светлые кружки) и бр-электронов (темные кружки) для фотоэлектронного спектра Hg_N^- . Отмеченная треугольниками ширина запрещенной зоны для s-p-переходов означает разницу между этими значениями. Можно отметить линейную зависимость для экстраполяции ширины запрещенной зоны при переходе к нулю для значений $N = 400$ атомов. Печатается с разрешения авторов работы [17]. © 1998, American Physical Society

3–7 атомов Ni) для малых кластеров неожиданно наблюдается непрерывная (и даже достаточно гладкая) спектральная кривая в видимой и близкой ультрафиолетовой области, демонстрирующая поглощение на всех частотах диапазона. При этом спектры обоих типов кластеров очень походили на те, которые классическая электродинамика предсказывает для частиц металлов из нескольких сотен или тысяч атомов. Все эти данные доказывают, что электронная структура небольших кластеров Ni и Nb напоминает структуру очень малых кусочков этих металлов, то есть их можно называть и считать металлоподобными образованиями.

3. Примерно такие же проблемы возникают при интерпретации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в цеолитах, на поверхности которых осажены атомы платины [19]. Известные спектральные полосы наглядно демонстрируют наличие 12 эквивалентных позиций атомов платины и спектроскопического сверхтонкого расщепления для атомов дейтерия, что соответствует предполагаемой икосаэдрической структуре $\text{Pt}_{13}\text{D}_{12}$ при очень слабой связи с центральным атомом. Наблюдаемая при этом дискретность спектра свидетельствует о молекулярной, а не о металлической

природе кластера в целом, однако стоит особо отметить, что данные по де-локализации заряда и спина электронов в этих экспериментах были сначала получены методами магнитного резонанса, а лишь затем подтверждены прямыми измерениями параметров электронного переноса.

4. В соответствии с предложенной Кавабата теорией [20, 21] металлокластеры благодаря ЭПР-проводимости, должны иметь лишь одну линию ЭПР-спектра, причем с гауссовской формой. Для сферических частиц с очень малым диаметром d расстояние между пиками ΔH_{pp} во вторичном спектре имеет вид

$$\Delta H_{pp} \cong \frac{v_F (\Delta g_e)^2 \hbar v_e}{d \lambda_e \delta}, \quad (4)$$

где Δg_e означает так называемый g -сдвиг (обусловленный магнитным резонансом) электронной проводимости объемного металлического образца g_e , $\hbar v_e$ – зеемановскую энергию электрона. Энергия $\delta = 4\epsilon_F/3N$ представляет собой усредненное расстояние между электронными уровнями (ширина щели Кубо), выраженное через энергию Ферми ϵ_F и число уровней в зоне, а v_F – скорость Ферми для электронов проводимости, которая для свободного электронного газа описывается уравнением

$$v_F = \frac{\hbar(3\pi^2 n)^{1/3}}{m_e}, \quad (5)$$

где n – численная плотность атомов в частице. Это соотношение было использовано при обработке данных ЭПР для металлических наночастиц в мезопористых молекулярных ситах из алюмосиликатов.

5. Помимо этого, существует еще критерий металлического характера материала, связанный с обработкой спектроскопических данных, получаемых методом ЯМР (ядерный магнитный резонанс), и известный под названием *соотношения Корринга* (Corringa relation) [23]. Эта характеристика связана с тем, что в металлах спин-решеточная релаксация происходит за счет контактного взаимодействия поляризованных спинов электронов проводимости. При этом к электронным спином может быть применена статистика Ферми–Дирака, поскольку их флуктуации происходят достаточно часто в масштабах времени процессов ЯМР (особо отметим, что это утверждение не является справедливым для металлических систем с так называемой сильной корреляцией, типа металлов вблизи переходов металл → неметалл или металл → сверхпроводник) [24]. Для таких систем произведение времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 на температуру T представляет собой некую константу, которую и называют произведением Корринга:

$$T_1 T = \frac{\hbar}{4\pi k_B K^2} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 B, \quad (6)$$

где величины γ_e и γ_n представляют собой электронное и ядерное гиромагнитные отношения, K – так называемый сдвиг Найта, а B – некую постоянную, равную единице только для металлов, в которых можно пренебречь эффектами многочастичных взаимодействий. Например, для объемных образцов платины ее экспериментально определенная величина составляет $B=6$ [25]. Постоянство выписанного произведения Корринга может служить характерной особенностью эффекта ЯМР для систем в нормальном металлическом состоянии, и экспериментально показано, что оно действительно достаточно строго выполняется для небольших кластеров платины с дисперсией распределения между 4 и 58%, что соответствует диаметру частиц ≥ 1 нм [25]. Отметим также, что величина T_1 становится очень большой при уменьшении найтовского сдвига до нуля.

6. Для макроскопических систем чаще всего используются прямые измерения удельной электропроводности при постоянном напряжении. В некоторых случаях результаты таких измерений оказываются достаточно неожиданными. Например, проводимость жидкого кислорода при сильном сжатии может возрастать на несколько порядков из-за того, что под очень высоким давлением зоны валентности и проводимости настолько сильно расширяются, что начинают перекрывать друг друга. В этой ситуации соответствующие им электроны полностью делокализируются, так что их можно в шутку назвать беспризорными или бродячими. В качестве примера на рис. 4.9 приводится зависимость удельной проводимости жидкого кислорода от давления, показывающая, что при давлении около 190 ГПа значение этой характеристики доходит до $2000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [13, 26, 27]. Понятно, что аналогичные измерения очень трудно осуществить на микроскопических или нанометрических образцах (хотя бы из-за сложности присоединения контактов), однако экспе-

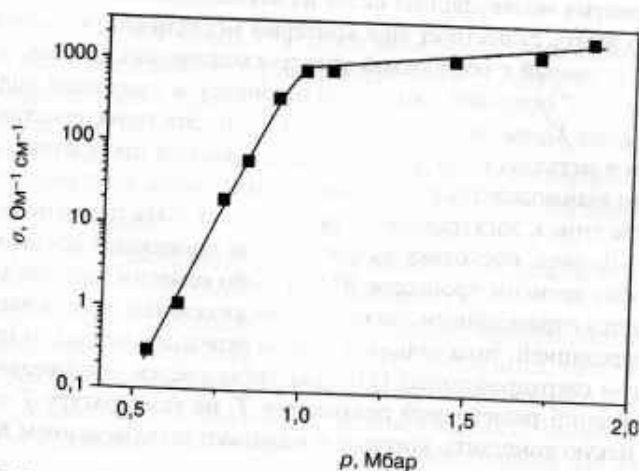


Рис. 4.9. Зависимость удельной электропроводности (при постоянном напряжении) от давления для жидкого кислорода, подвергаемого ударному сжатию (1 Мбар = 100 ГПа). Печатается с разрешения авторов работы [13]

риментаторы научились преодолевать эти сложности, и уже проведены прямые измерения удельной электропроводности не только наночастиц золота и палладия [28], но даже и отдельных атомов и молекул [29–31]. Такие измерения требуют изощренной техники, например, для соединения двух частиц Pd (диаметром около 15 нм) платиновыми электродами. Эксперименты показали, что при комнатной температуре удельная электропроводность линейно возрастает с ростом приложенного напряжения (нормальное или омическое поведение), но при очень низких температурах (около 4 К) она начинает меняться скачкообразно, и это явление получило специальное название *кулоновской блокады*. С точки зрения физики ситуация характеризуется тем, что уже первый электрон, проникающий в частицу через слой поверхностно-активного вещества (одноэлектронное туннелирование через барьер), блокирует возможность проникновения следующих электронов до того момента времени, пока он не покинет частицу через второй электрод при достаточно высоком приложенном давлении.

7. Вольт-амперная характеристика для отдельного атома между золотыми электродами имеет практически привычный (омический) вид, однако для платиновых электродов картина изменяется, и удельная проводимость уменьшается с ростом напряжения, демонстрируя четко выраженную нелинейность поведения. Разница в поведении, очевидно, связана с разницей в валентной структуре атомов Au и Pt на контактах, так как атомы платины имеют незаполненную d-оболочку, а атомы золота – нет [32].
8. Исторически проблема точного определения «металличности» вещества восходит к работам Голльдахаммера (1913) и Герцфельда (1927) и связана с очень интересной концепцией возможности так называемой диэлектрической катастрофы, связанной с плотностью вещества. Речь идет о расходимости диэлектрической постоянной системы в критических точках, соответствующих переходу вещества от неметаллического к металлическому состоянию [13]. Уравнение Клаузиуса–Мосоти для диэлектрической постоянной имеет вид

$$\epsilon = \frac{3 + 8\pi n \alpha}{3 - 4\pi n \alpha}, \quad (7)$$

где n – численная плотность атомов или молекул конденсированной фазы, а α – электронная поляризуемость этих же атомов или молекул в свободном состоянии. При приближении n к критическому значению плотности знаменатель в уравнении обращается в нуль, что соответствует бесконечному возрастанию величины ϵ , означающему дискретный фазовый переход в металлическое состояние. Подход позволяет легко оценивать критическую плотность объемной фазы. Например, для рассмотренного выше жидкого кислорода поляризуемость α равна $1,6 \times 10^{-30} \text{ м}^3$, для которой легко найти, что критическая плотность составляет $0,25 \text{ мол/см}^3$ или $7,9 \text{ г/см}^3$. Для щелочных металлов, обладающих значительно более высокой поляризуемостью (например, для натрия $\alpha = 24 \times 10^{-30} \text{ м}^3$), критическая плотность равна лишь $0,38 \text{ г/см}^3$, что в 2,5 раза ниже плотности объемного натрия при

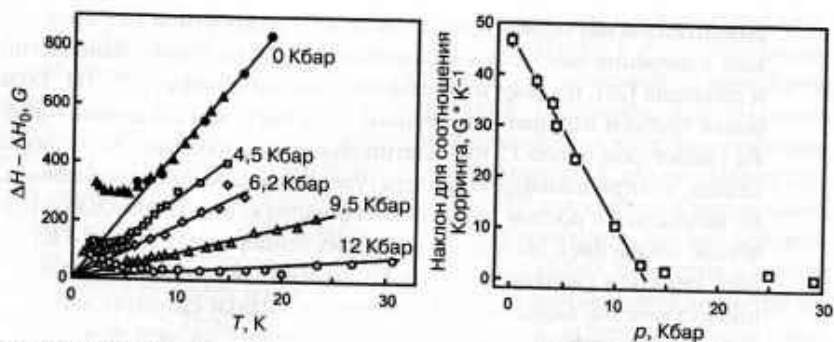


Рис. 4.10. Зависимость ширины резонансной линии ЭПР-сигнала для атомов европия в матрице иттрия от температуры при различных давлениях (слева) и зависимость наклона для соотношения Корринга от давления (справа). Печатается с разрешения авторов работы [33]

стандартных условиях. Стоит упомянуть, что (подобно всем другим фазовым переходам описываемого типа) в системах конечных размеров реальные переходы неметалл \rightarrow металл происходят не резко, а сглаженно.

9. Необходимо особо подчеркнуть, что в некоторых системах увеличение плотности может приводить к обратному эффекту. Например, именно так выглядит вызываемый давлением переход металл \rightarrow изолятор в объемных образцах двухвалентных металлов типа Ba, Ca или Yb [33]. В этих веществах давление увеличивает степень гибридизации перекрывающихся зон, в результате чего между ними возникает отталкивание, приводящее к расширению запрещенной зоны. Величина уровня Ферми в середине этого зазора возрастает, и вещество с повышением давления может совершать переход в обратном направлении, то есть превращаться в изолятор. При этом изменения процессов электронного переноса можно легко проследить стандартными методами на основе соотношения Корринга, измеряя ширину линии ЭПР для допированных атомов европия Eu, как показано на рис. 4.10. Как видно из приведенных данных, при достаточно высоких температурах величина ΔH линейно возрастает с температурой, что доказывает преобладающую роль в соотношении Корринга времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 , обусловленной взаимодействием магнитных моментов атомов европия Eu с электронами проводимости матрицы иттрия. Наклоны прямых, описывающих соотношение Корринга, резко уменьшаются с ростом давления, демонстрируя резкое уменьшение состояний вблизи уровня Ферми и доказывая, что ширина гибридизации увеличивается с ростом давления в системе [33].

4.4. Работа выхода, потенциал ионизации и электронное сродство

Работа выхода в твердых телах эквивалентна первому потенциалу ионизации атомов, поэтому для металлов и молекулярных твердых тел она всегда несколько

ниже, чем для отдельных атомов данного вещества в объеме (см. рис. 4.11). Физически это объясняется тем, что процесс ионизации в кристалле всегда приводит к образованию так называемых дырок, наличие которых поляризует среду и частично экранирует воздействие оставшихся электронов. Обычно полагают, что первый порог ионизации просто совпадает с резким подъемом работы выхода для объемного вещества [34], что и показывает график для кластеров железа на рис. 4.12.

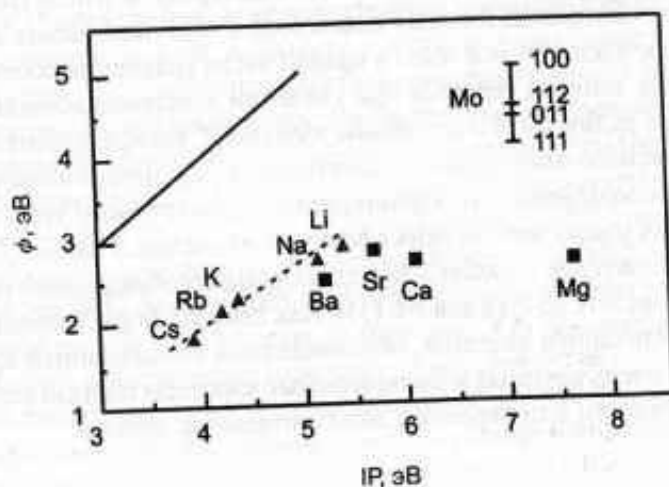


Рис. 4.11. Зависимость работы выхода для некоторых объемных металлов от первого потенциала ионизации. Во всех случаях экспериментальные данные лежат ниже прямой с наклоном, равным единице. Интересно, что щелочные металлы по поведению качественно явно отличаются от щелочно-земельных. В случае с молибденом легко заметить значительный разброс значений работы выхода, связанный с зависимостью от вида кристаллической поверхности

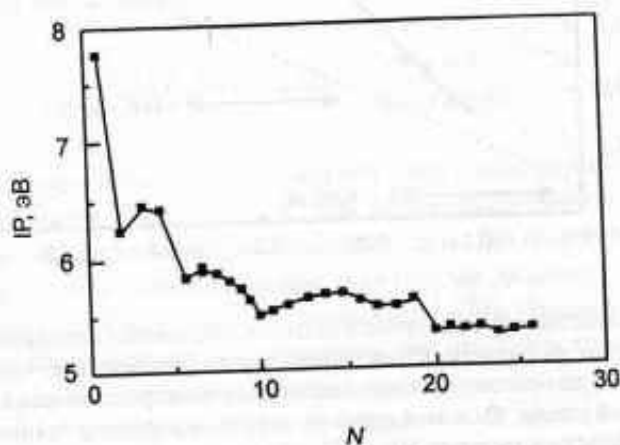


Рис. 4.12. Зависимость потенциала ионизации от размера кластеров атомов железа. Работа выхода в объемных образцах железа составляет 4,7 эВ. Печатается с разрешения авторов работы [36]

Существующие теоретические модели, связывающие потенциал ионизации кластера с его размерами, приводят к следующей зависимости общего вида [35]

$$IP(R, Z) = IP(\infty) + \frac{(Z + \alpha)e^2}{4\pi\epsilon_0(R + \delta)}, \quad (8)$$

где величина $IP(\infty)$, зависящая от размеров системы, соответствует порогу фотоэффекта (в объемных образцах молекулярных кластеров), верхней границе зоны валентности (для полупроводниковых кластеров) и обычной работе выхода для металлических кластеров. Второй член в правой части уравнения соответствует кулоновской энергии, которая теряется при удалении электрона ионизации из сферического кластера радиусом R с исходным зарядом Z . Коэффициент δ вводится для учета так называемого отщепленного электрона, а параметр α является «подгоночным», то есть используется для характеристики конкретного типа рассматриваемых веществ. Для макроскопических сферических частиц α равно $1/2$, для простых металлических кластеров — около $3/8$, а для остальных образований обычно составляет $0,5$ и ниже, вплоть до $0,19$ для Nb [35]. Как показал Борн, величина α связана с зарядовой стабилизацией системы, обусловленной поляризацией среды в целом, вследствие чего очень крупные и поляризуемые кластеры гораздо легче стабилизируются при ионизации или введении дополнительных зарядов.

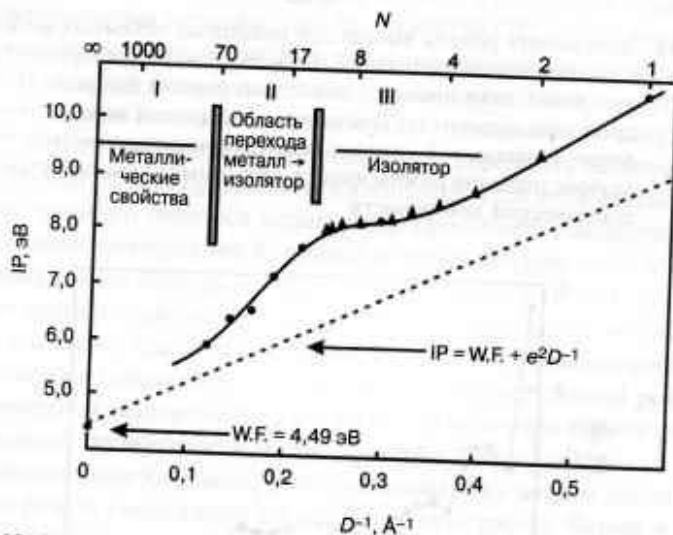


Рис. 4.13. Зависимость экспериментально измеряемого потенциала кластеров ртути от их размера. Пунктирная линия соответствует теоретическому расчету на основе классической модели электростатически заряженной жидкой капли. Фазовый переход металл → изолятор происходит примерно в области кластеров Hg_{13} [37], что позднее было подтверждено результатами работы [17], представленными на рис. 4.8. На рисунке сокращение $W.F.$ означает работу выхода для объемного твердого тела. Печатается с разрешения авторов работы [37]

На рис. 4.13 представлены зависимости потенциалов ионизации для кластеров атомов ртути в обратной зависимости от их диаметра, полученные в результате очень подробных и тщательных экспериментальных исследований [37]. Легко заметить, что поведение довольно четко может быть разделено по трем зонам. Область III (изоляторы) относится к малым кластерам, в которых все s -состояния полностью заполнены электронами $6s$ -атомных орбиталей, в результате чего такие кластеры и представляют собой электрические изоляторы. Зона II представляет промежуточную область, в которой перекрывание $6p$ - и $6s$ -состояний касается примерно 13 электронов, в результате чего потенциал ионизации кластера понижается примерно до 2 эВ. К области I относятся еще более крупные кластеры, в которых структура валентных электронных уровней очень похожа на аналогичные структуры в жидкой и кристаллической ртути, вследствие чего потенциал ионизации начинает приближаться к значению работы выхода для обычных, объемных образцов ртути (4,49 эВ). Стоит отметить, что для очень малых кластеров данные рис. 4.13 не согласуются с предложенной простой моделью, и эти отклонения могут быть приписаны размерным квантовым эффектам, типа представленных на рис. 4.12 осцилляций. Для прямого определения ширины зоны для $6s$ - $6p$ -переходов можно сослаться на данные рис. 4.8, рассматривая ситуацию в контексте фазовых превращений неметалл \rightarrow металл.

Основной характеристикой всех процессов, обратных ионизации, выступает так называемое *электронное сродство* (electron affinity, EA), которое может быть выражено уравнением



в котором избыточный заряд (необходимый для стабилизации кластера) выступает в качестве привычного «реагента» в правой части. Основываясь на уравнении (9), можно формально выписать для электронного сродства соотношение, аналогичное приведенному выше уравнению (8) для ионизационного потенциала:

$$\text{EA}(R, Z+1) = \text{EA}(\infty) - \frac{(Z+\alpha)e^2}{4\pi\epsilon_0(R+\delta)}, \quad (10)$$

в котором подгоночный параметр α соответствует электронному сродству, а не потенциалу ионизации. Большие кластеры легче «поглощают» дополнительный заряд, чем малые, вследствие чего электронное сродство возрастает с увеличением размера кластеров, что и показано на рис. 4.14 (см. цв. вклейку) для наночастиц из атомов золота Au_N (где N изменяется в диапазоне 1–70). Похожие зависимости наблюдаются и для кластеров других элементов, так что представляется очевидным, что отмеченные характеристики присущи последовательностям *суператомов* не только из золота, но и из многих других элементов. В принципе это напоминает электронные структуры для кластеров из атомов простых молекул и позволяет развить возможности построения целых периодических систем суператомов типа рис. 3.8 в гл. 8 для кластеров Na_N .

На теоретической кривой рис. 4.14б легко заметить предсказываемые теорией резкие спады при добавлении нового электрона, то есть при начале формирования новых электронных оболочек кластера, когда возникают новые орбитали [38]. При этом в кластерах с нечетным числом атомов возникают «открытые» оболочки, то есть занятые лишь одним электроном новые НОМО-орбитали, а в кластерах с четным числом атомов — невырожденные орбитали, что подчеркивается полным затемнением кружка на рисунке (это подчеркивает заполнение орбитали и может быть названо в шутку установкой или даже *in situ*-ацией невырожденной орбитали), означаящим, что каждый второй электрон в дальнейшем может занимать свободную орбиталь с более высокой энергией, то есть с более низким электронным сродством. Колебания электронного сродства (ЕА) при переходе от четного к нечетному числу атомов в кластере в основном обусловлены разницей энергетических уровней между НОМО–LUMO орбиталями. Расчет поведения таких систем по модели возмущенных осцилляторов для орбиталей (см. гл. 3, рис. 3.7а для промежуточной модели) хорошо согласуется с экспериментальными данными, особенно при характерных минимумах кластеров с числом атомов $N = 8, 20, 34$ и 58 , для которых разница энергий между НОМО–LUMO орбиталями является весьма незначительной. Более того, можно отметить, что в областях с очень высокой плотностью состояний изменения или колебания электронного сродства (ЕА) вообще исчезают.

На рис. 4.15 представлены расчеты ионизационного потенциала IP и электронного сродства ЕА для кластеров магния, довольно точно отражающие симметрию, заложенную в уравнениях (8) и (10). Следует отметить, что значения ионизационного потенциала и электронного сродства для объемных образцов, то есть величины $IP(\infty)$ и $EA(\infty)$, должны равняться другу, поскольку избыточный или

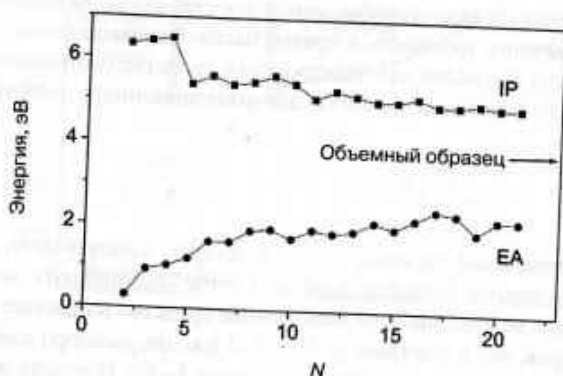


Рис. 4.15. Расчет так называемых вертикальных значений (для процесса «отрыва» аниона в перпендикулярном к поверхности направлении) ионизационного потенциала IP и электронного сродства EA для нейтральных кластеров Mg_{2-21} в зависимости от размера последних. Стрелкой указано общее стандартное значение $IP(\infty)$ и $EA(\infty)$ для объемных образцов металла. Печатается с разрешения авторов работы [16]. © 2002, American Chemical Society

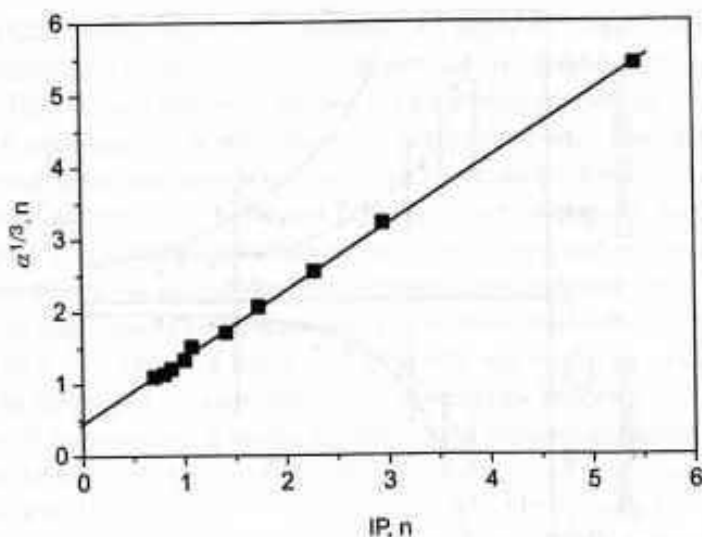


Рис. 4.16. Зависимость кубического корня из экспериментально найденных значений поляризуемости α от обратных значений расчетного потенциала ионизации для кластеров натрия (обе величины даны в атомных единицах после пересчета на один атом системы). Печатается с разрешения авторов работы [39]. © 2004, American Chemical Society

недостающий электрический заряд на уровне Ферми делокализуется по всей системе, так что энергия верхней границы зоны проводимости изменяется лишь незначительно.

При экспериментальных измерениях поляризуемости кластеров натрия (содержащих до 10 атомов) была обнаружена интересная линейная зависимость, заключающаяся в том, что корень кубический из значений α (статическая дипольная поляризуемость кластера) оказался обратно пропорционален значению первого потенциала ионизации [39], как показано на рис. 4.16. Аналогичная пропорциональность была выявлена от «мягкости» кластеров (на рисунке не показана). Поляризуемость вещества обычно пропорциональна R^3 и служит мерой неравновесности распределения электронной плотности внутри образца при наложении статического внешнего электрического поля. В соответствии с теорией Борна распределение заряда в образце после ионизации стабилизируется поляризацией кластера, вследствие чего более низкому значению потенциала ионизации должна соответствовать более высокая степень стабилизации.

4.5. Электронная структура полупроводниковых и металлических кластеров

4.5.1. Оптические переходы в полупроводниковых нанокластерах

Зависимость ширины запрещенной зоны от размера нанокластеров полупроводниковых материалов очень удобно проследивать и исследовать на примере сульфида кадмия. Коллоидные дисперсии этого вещества являются флуоресцентны-

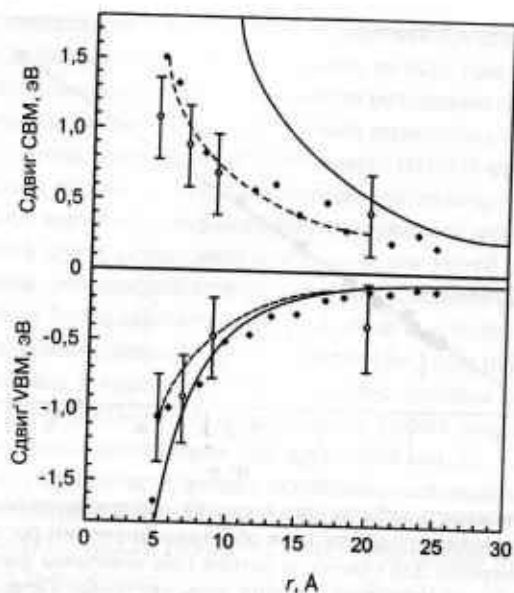


Рис. 4.17. Зависимость ширины запрещенной зоны от размера нанокристаллов CdS. Представлены зависимости максимумов валентной зоны (ВВМ) и минимумов зоны проводимости (СВМ) от размера кластеров, а также расчеты соответствующих величин по трем разным теоретическим моделям: потенциальные ямы бесконечной (сплошная линия) и конечной (пунктирная линия) глубины и приближение сильной связи (ромбы). Печатается из работы [40]. © 1999, с разрешения издательства Elsevier

ми, и это проявляется при изменениях структуры красивыми и интересными переливами окраски. На рис. 4.17 представлены зависимости от размера кластеров максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости, а также расчеты соответствующих величин по трем разным теоретическим методикам [40, 41]. Качественно поведение представленных зависимостей согласуется с моделями частиц в квантовых ящиках или ямах, однако количественное согласование данных явно требует использования более сложных теоретических подходов. Например, из данных видно, что при ширине запрещенной зоны около 2 эВ (это соответствует переходу к частицам с размером около 1 нм) в зонах валентности и проводимости возникают примерно равные по величине сдвиги (по отношению к значениям в объемном CdS). Получаемые в эксперименте результаты при этом согласуются с теоретическими расчетами в рамках модели с использованием приближения эффективной массы [40], но лишь при условии, что глубина потенциальной ямы равна 2,7 эВ. Стоит особо отметить, что ширина запрещенной зоны в рассматриваемой системе не стремится к нулю при значительном увеличении размера частиц, то есть объемные образцы вещества остаются полупроводниковыми материалами.

С точки зрения практического применения можно отметить, что при возрастании размеров кристаллов от 2 до 5 нм люминесцентная окраска кластеров тел-

лурида кадмия CdTe очень красиво изменяется в широком диапазоне (от зеленой до красной). Благодаря таким цветовым эффектам микрокристаллы полупроводников CdS и CdTe в разнообразной форме (от коллоидных суспензий в жидкостях до дисперсий в стеклянных и минеральных матрицах) могут найти разнообразные и интересные приложения. Более того, материалы на этой основе таких частиц в стеклянных матрицах (с большой шириной запрещенной зоны) уже широко используются в коммерческих целях, например для изготовления световых фильтров с ограниченной полосой пропускания в оптическом диапазоне. Ширина запрещенной зоны таких полупроводников может изменяться в широких пределах и в CdS (4,5–2,5 эВ), и в CdTe (2,4–1,7 эВ), так как изменения в размерах нанокристаллов приводят к разнообразным вариантам строения макроскопической структуры. В частности, в таких структурах в весьма широких пределах (от пикосекунд до нескольких наносекунд) может изменяться так называемое радиационное время жизни самого нижнего энергетического уровня [3].

Экспериментальные доказательства существования размерных квантовых эффектов во всех трех измерениях для *экситонов* были получены в работе Екимова и Онушенко [41] в частицах CuCl, распределенных в матрице из силикатного стекла. Представленные на рис. 4.18 кривые наглядно демонстрируют наличие значительных сдвигов энергетической зоны в сторону увеличения для кристаллов малых размеров. Эти данные свидетельствуют также о повышении силы соответствующих осцилляторов (при пересчете на объем) с уменьшением радиуса кристаллитов. Такое повышение может быть объяснено тем, что влияние осцилляторов проявляется и концентрируется на резких процессах электрон–дырочных переходов, а не распределяется по всем энергетическим состояниям объемных полупроводников.

Эти результаты легли в основу теоретического анализа в работе [43], где была предложена модель квантовой ямы со сферическим потенциалом бесконечной глубины, размеры которой определялись радиусом микрокристаллита, а для описания поведения возбуждаемого электрона (и соответствующей дырки) предлагалась модель в приближении эффективной массы. Основные энергетические уровни в этой

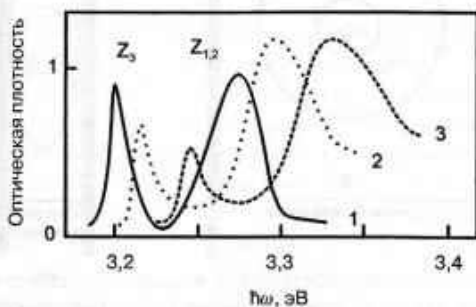


Рис. 4.18. Сдвиг пиков возбуждения и вырожденных пиков (Z_3 и $Z_{1,2}$) для микрокристаллитов CuCl со средним радиусом 3,1 нм (1), 2,9 нм (2) и 2,0 нм (3) при температуре 4,2 К. По данным работ [2, 42]

модели соответствуют электрон–дырочному взаимодействию (кулоновский член) и энергии так называемого электрон–дырочного ограничения, связанного с кинетической энергией [2]. Обозначая через R средний радиус кристаллитов, рассматриваемые системы можно грубо разделить на следующие три группы.

1. Системы с $R \gg a_B$ ($R \gg a_e$ и $R \gg a_h$), где a_B – боровский радиус экситона в объемном полупроводнике, равный $a_B = a_e + a_h$ (a_e и a_h означают радиусы Бора для электрона и дырки соответственно). В этой области наблюдается слабое ограничение, обусловленное лишь кулоновским взаимодействием, что позволяет осуществить квантование поступательного движения данного экситона в качестве единого целого. Сдвиг энергетических уровней при этом пропорционален R^{-2} , а энергия основного состояния для экситона определяется выражением

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8MR^2} \quad (\text{слабое ограничение}), \quad (11)$$

где масса экситона $M = m_e^* + m_h^*$ определена в виде суммы эффективных масс электрона и дырки, как показано на рис. 4.19.

2. Системы с $R \ll a_B$, соответствующие сильному ограничению, когда кулоновский член очень мал и им можно пренебречь или рассматривать в качестве возмущения (то есть без реального формирования экситона). При этом электрон и дырка рассматриваются как независимые, слабо связанные частицы, квантование движения которых может осуществляться раздельно. Низший энергетический переход при этом определяется выражением

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8\mu R^2} \quad (\text{сильное ограничение}), \quad (12)$$

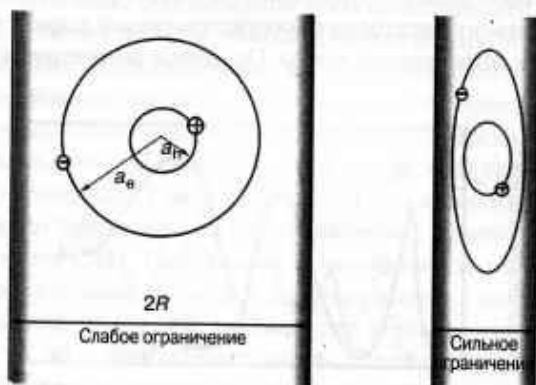


Рис. 4.19. Схематическое представление механизмов слабого и сильного ограничения в системе электрон–дырка в полупроводниковых нанокристаллах диаметром $2R$. Как показано на рисунке справа, в тонких пластинках (то есть в очень малых кристаллитах) границы зерен создают естественные ограничения для экситона

где масса экситона M заменена его приведенной массой $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$. В системах с сильным удерживанием образуется «лесенка» дискретных уровней энергии, напоминающих уровни в молекулах, а не энергетические зоны в полупроводниках.

3. Третий тип относится к промежуточной (и наиболее распространенной) ситуации для очень малых кристаллитов, когда $R \ll a_e$, но $R \gg a_h$. В этом случае эффективная масса дырки намного больше эффективной массы электрона, вследствие чего приведенная масса μ может просто считаться равной m_e^* . Движение электрона квантуется, а его взаимодействие с дыркой описывается кулоновским потенциалом, что дает

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2}{8m_e^* R^2} \quad (\text{ограничение электрона}). \quad (13)$$

Во всех описанных случаях боровские радиусы (в единицах СИ) имеют вид

$$a_e = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_2}{4\pi m_e^* e^2}, \quad a_h = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_2}{4\pi m_h^* e^2}, \quad a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_2}{4\pi e^2}, \quad (14)$$

где параметр ϵ_2 — диэлектрическая постоянная полупроводникового материала в основном состоянии. Возможно, стоит особо отметить, что энергия возбуждения экситонов в этих задачах оказалась обратно пропорциональной квадрату радиуса системы (в отличие от всех ранее рассмотренных систем, для которых были характерны зависимости типа $\sim 1/R$). Уравнения (11)–(13) весьма напоминают те, которые описывают поведение частиц в потенциальных ямах.

Для низшего энергетического перехода Z_3 энергия возбуждения может быть записана в виде

$$\Delta E(Z_3) = E_g - E_b + \frac{0,67\hbar^2}{8MR^2}, \quad (15)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, а E_b — энергия связи экситона в объемном образце (при переходе $R \rightarrow \infty$). Аналогичные выражения могут быть получены для вырожденных переходов $Z_{1,2}$ [42]. На рис. 4.20 такая линейная зависимость от R^{-2} приведена для CuCl. Пересечение двух прямых линий при бесконечном увеличении радиуса кристаллитов соответствует спин-орбитальному расщеплению. По наклонам представленных линейных зависимостей можно получить соответствующие значения массы экситона $M = (1,9 \pm 0,2)m_e$ для экситона Z_3 , а также масс «легкого» и «тяжелого» экситона для перехода $Z_{1,2}$, что дает $M_1 = (1,5 \pm 0,2)m_e$ и $M_2 = (2,6 \pm 0,2)m_e$ соответственно. Особо важным кажется то, что приближение эффективной массы остается справедливым вплоть до радиусов кристаллитов около 1,5 нм.

Разница свойств объемных образцов и кластеров для полупроводников может быть легко объяснена на основе тех же закономерностей, которые выше отмеча-

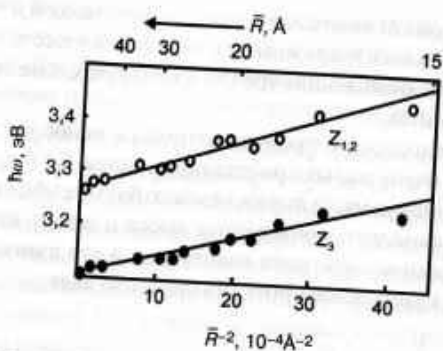


Рис. 4.20. Зависимость энергии удержания двух экситонов в микрокристаллах CuCl от величины R^{-2} [42]

лись для металлов и изоляторов (см. рис. 4.6). На рис. 4.21 показана сложная структура энергетических уровней внутри кластера, которая, кстати, влияет на значения энергии дефектных состояний решетки, что было впервые отмечено в работе [44]. Обычно считается, что структура кластеров с числом атомов около 200 или больше практически совпадает со структурой кристаллических решеток объемного образца данного вещества. В этой связи, однако, стоит особо подчеркнуть, что для некоторых соединений (например, для полупроводников класса II–IV типа ZnS и CdS) объемные характеристики начинают проявляться лишь при числе атомов в кластере порядка 10^4 [2].

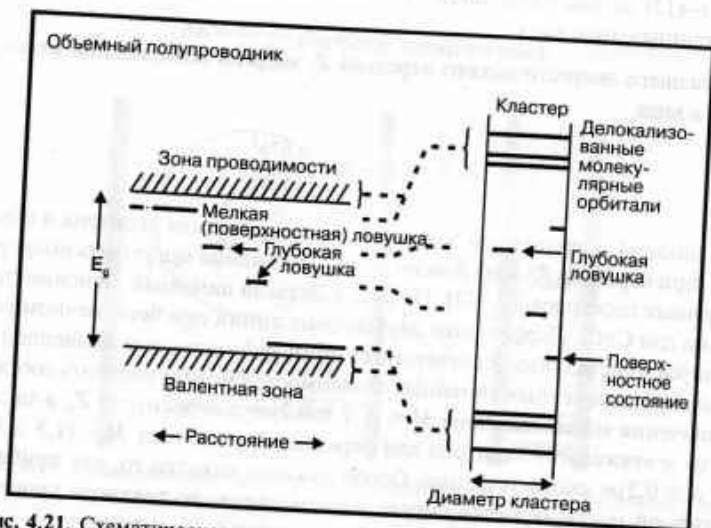


Рис. 4.21. Схематическое представление и сравнение диаграмм энергетических уровней для объемного полупроводника и микрокристаллического кластера из того же материала

Основное физическое различие между рассматриваемыми системами связано с тем, что в кристаллических объемных полупроводниках мы имеем дело с небольшим числом достаточно точно определенных точечных дефектов (например, с незаполненными узлами решетки или окисленными атомами), в то время как в кластерах мы должны учитывать наличие множества дефектов иного рода (типа изломов, краев кристаллической структуры и «угловых» атомов), каждый из которых обладает собственным, несколько отличным от остальных химическим потенциалом. Благодаря этой разности химических потенциалов на тетрагональной поверхности некоторых чистых полупроводников (например, кремния) могут происходить различные процессы структурной перестройки, обусловленные смещением положения атомов при перераспределении частично оборванных химических связей. Следствием этой возможности является возникновение целого ряда энергетических уровней (соответствующих именно *поверхностным состояниям*), причем эти уровни могут попадать внутрь уже существующей запрещенной зоны объемного полупроводникового материала, что и показано на рис. 4.21. Такие поверхностные состояния могут не только захватывать электроны и дырки, но и существенно изменять электронные и оптические характеристики рассматриваемых материалов.

Поверхностные состояния могут быть пассивированы (дезактивированы) за счет химического соединения атомов поверхности с другими веществами, обладающими значительно более широкой запрещенной зоной. В идеальном варианте такая обработка поверхности должна приводить к полному прекращению процессов перестройки поверхности, то есть не оставлять никакой возможности для возникновения механических напряжений или скачков потенциала, вызывающих захват и удержание электронов или дырок, так что ситуация на поверхности могла бы полностью описываться моделями частицы в квантово-механической яме. Такие способы действительно применяются на практике, примером чего может служить коллоидная методика получения поверхностей из полупроводника CdS, которая часто завершается обработкой поверхности тиофенолом или меркаптоуксусной кислотой для предотвращения возможного дальнейшего «разрушения». Однако используемые в этих случаях органические лиганды часто являются лабильными и находятся в динамическом равновесии с окружением, в результате чего покрытие постепенно «разлагается» и окисляется, что приводит к ухудшению фотофизических свойств используемых полупроводниковых материалов.

4.5.2. Фотохимические и фотофизические процессы в полупроводниковых наночастицах

В целом фотопроцессы внутри полупроводниковых наночастиц практически совпадают с теми, которые протекают в молекулах и для описания которых уже выработана достаточно определенная теория. Например, такие процессы принято обычно описывать, формально определяя зоны валентности и проводимости в небольших окружностях на поверхности кластера, как показано на рис. 4.22 [45, 46]. Основными фотопроцессами для рассматриваемых систем в этом случае выступают поглощение электрона e (из зоны проводимости), в результате чего одно-

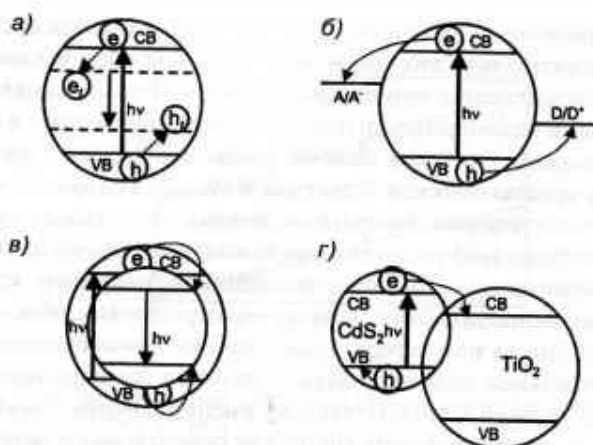


Рис. 4.22. Схематическое представление стандартных фотохимических и фотофизических процессов в полупроводниковых наночастицах. Окружности обозначают наночастицы, а горизонтальные линии в них соответствуют энергетическим границам зон валентности (VB) и проводимости (CB) для таких частиц (см. текст)

временно возникает дырка h вне валентной зоны. После релаксации формируются связанные состояния или ловушки e_t и h_t , располагающиеся обычно на поверхности образца, которые в дальнейшем рекомбинируют под воздействием флуоресценции (со сдвигом в красную сторону спектра), как показано на рис. 4.22а. Альтернативой выступает процесс, при котором молекула А (являющаяся акцептором электронов) захватывает электрон, превращаясь в ион A^- , который может взаимодействовать с подходящей молекулой D (акцептором дырок, то есть донором электрона), в результате чего образуется ион D^+ по показанному на рис. 4.22б механизму.

С физической точки зрения значительный интерес представляют так называемые гетероструктуры ядро—оболочка, содержащие два или большее число материалов с различными диаграммами электронных уровней. Например, на рис. 4.22в представлена схема переходов для материала, где ядро кластера имеет очень широкую запрещенную зону, но обе зоны (валентности и проводимости) энергии располагаются симметрично. В такой системе при возбуждении ядра электрон и дырка при релаксации переходят в центральное ядро, где они как бы «защищены» от реакций со стороны атомов окружения, в результате чего возрастает выход флуоресценции и время жизни носителей. Интересно, что такую оболочечную структуру можно «обратить», что приводит к выделению (сегрегации) дефектов на поверхности. Например, такая структура была получена в работе Веллера и др. [47], которые покрыли поверхность кристалла CdS мономолекулярным слоем HgS, который затем вновь был «покрыт» слоем CdS. В принципе большим преимуществом структуры ядро—оболочка выступает то, что она позволяет число электронов в системе без изменения числа атомов, а только за счет независимой «подгонки» геометрических и электронных оболочек рассматриваемых объектов.

Естественно, что при значительной разнице в строении решеток ядра и оболочки в образце будут возникать механические напряжения, приводящие к смещению дислокаций на границе раздела, которые будут становиться ловушками, снижая как выход фотолюминесценции, так и общую стабильность нанокристаллов. В таких случаях исследователям можно посоветовать ввести между ядром и оболочкой тонкий слой третьего вещества (с промежуточными значениями параметров кристаллической решетки), в результате чего возникает широко используемая в полупроводниковой технике трехслойная сэндвич-структура. В объемных образцах материалов типа CdSe, CdS, ZnSe, ZnS (со структурой вюртцита) ширина запрещенной зоны имеет значения от 1,8 до 3,8 эВ, возрастая примерно линейно с увеличением параметров решетки. В качестве материала для внешней оболочки очень подходит сульфид цинка ZnS (прежде всего потому, что он нетоксичен и химически инертен), который обладает широкой запрещенной зоной, позволяющей удерживать в ядре частицы и электроны, и дырки. На этой основе уже успешно синтезированы трехслойные (ядро – оболочка – внешняя оболочка) наночастицы типа CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnSe/ZnS, обладающие одновременно высокой эффективностью фотолюминесценции и достаточной светостойкостью (фотохимической инактивностью), превосходящей стойкость двухслойных нанокристаллов типа CdSe/ZnS [48].

Другим интересным примером технического использования того же принципа строения частицы (ядро–оболочка) может служить синтез системы из двух контактирующих наночастиц разного состава, показанный на рис. 4.22г. Например, при возбуждении контактирующего с частицей TiO_2 полупроводника CdS электрон из зоны проводимости может передаваться в частицу TiO_2 , порог зоны проводимости в которой на 0,5 эВ ниже (речь идет о значении для объемного образца), в то время как для дырок такой процесс затруднен. Такие материалы могут использоваться при необходимости быстро разделить возникающие заряды, например в солнечных батареях и т.п. Аналогичными свойствами обладает трехслойная структура CdS/ TiO_2 /CdS, в которой форма квантовой ямы способствует процессам захвата электрона в сферически симметричной оболочке из TiO_2 . Более того, благодаря квантовым размерным эффектам зона проводимости в более мелких частицах TiO_2 может располагаться выше, чем в CdS, вследствие чего весь процесс переноса электронов оказывается зависящим от размеров системы [49].

На рис. 4.23 приведены спектры поглощения и люминесценции для коллоидных дисперсий из наночастиц CdSe, обладающих моодисперсным распределением с тремя разными значениями диаметров частиц. Легко заметить, что граница и первый максимум полосы поглощения смещаются в сторону более высоких энергий при уменьшении размера наночастиц, составляющих систему. Еще более очевидной представляется разница в ширине пика излучения. Люминесценция для частиц с диаметром 3,2 нм доминирует в очень узком диапазоне частот, располагающемся почти на самом краю зоны поглощения (соответствующем люминесценции так называемых мелких ловушек), в то время как для частиц с диаметром 1,6 нм доминирует излучение, обусловленное глубокими ловушками. Авторы описываемой работы пришли к выводу, что наблюдаемые закономерности вызваны неправильной формой или несферичностью частиц, вследствие чего лю-

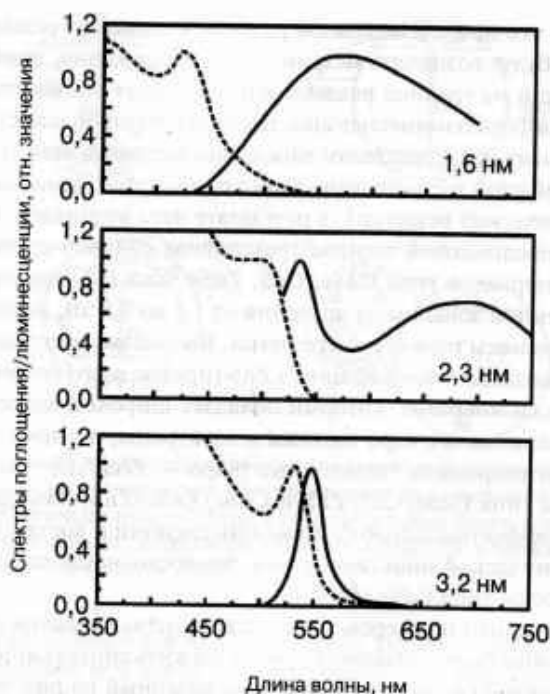


Рис. 4.23. Спектры поглощения (пунктир) и люминесценции (сплошная линия) диспергированных в толуоле наночастиц CdSe, обладающих монодисперсным распределением при трех разных значениях диаметров частиц. Печатается с разрешения авторов работы [50]. © 2001, American Chemical Society

люминесценция возникает на ловушках, располагающихся по энергии значительно ниже поглощающих состояний [50]. Поэтому авторы предположили, что по мере уменьшения размеров частиц спектр люминесценции должен определяться именно поверхностными взаимодействиями, а в системах с частицами промежуточных размеров процессы поглощения и излучения должны происходить параллельно.

В описываемых системах дырки захватываются и прочно удерживаются внутри кристаллитов, в то время как электроны могут некоторое время находиться на поверхности. Такая разница означает, что оптические характеристики кластера в целом могут зависеть от внешних условий или от присутствия адсорбирующих центров и других веществ на поверхности частицы, в результате чего целенаправленное изменение свойств частиц уже стало интересной областью исследований. Например, оптоэлектронные свойства частиц можно изменять, адсорбируя на поверхности амины, которые являются акцепторами дырок. В качестве примера на рис. 4.24 приведены результаты экспериментов по так называемому гашению люминесценции по механизму Штерна–Фольмера в зависимости от концентрации бутиламина на поверхности частиц CdSe размером 3,2 нм (слева) и 1,6 нм (справа). На кривых отчетливо проявляется нелинейность квантового выхода га-

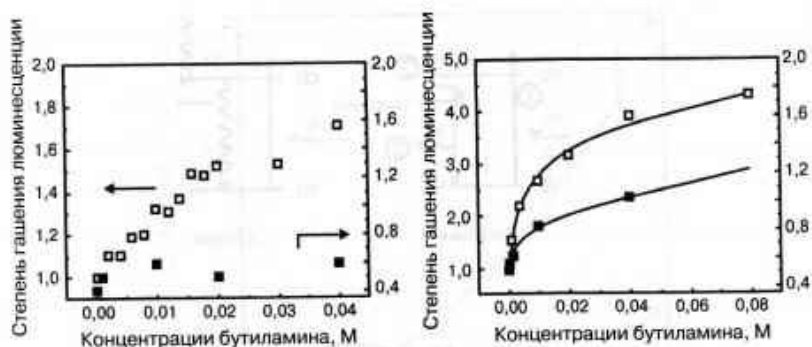


Рис. 4.24. Процессы гашения люминесценции по механизму Штерна–Фольмера на поверхности частиц CdSe размером 3,2 нм (слева) и 1,6 нм (справа). На рисунках приведены зависимости квантового выхода (I_0/I , светлые квадратики) и времени жизни центров (τ_0/τ , черные квадратики) от концентрации бутиламина на поверхности наночастиц. Нелинейность квантового выхода особенно сильно проявляется для частиц меньшего размера (правый рисунок), что позволяет хотя бы частично объяснить гашение излучения динамическими переходами электронов. Печатается с разрешения авторов работы [50]. © 2001, American Chemical Society

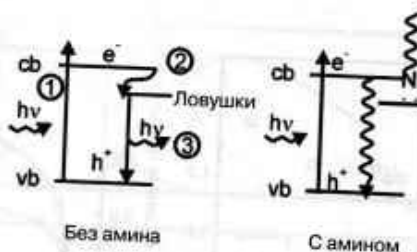
шения люминесценции, причем она гораздо сильнее проявляется в системах из более крупных частиц (рис. 4.24а), а не более мелких (рис. 4.24б).

Несовпадение кривых, описывающих время распада и изменения квантового выхода, свидетельствует о том, что эффект гашения люминесценции связан не просто с динамическим поведением электрона, а скорее с наличием какого-то достаточно устойчивого связанного состояния электрона с молекулами бутиламина на поверхности, представляющими собой ловушки или центры захвата [50]. Поскольку такие связывающие центры связаны с процессами радиационной рекомбинации, можно предположить, что они препятствуют рекомбинации на излучающих центрах и тем ослабляют люминесценцию. В результате описываемых процессов наночастицы с адсорбированным бутиламином позднее вообще перестают излучать свет, в отличие от частиц с «чистой» поверхностью.

Эксперименты показывают, что в более мелких по размеру частицах наблюдается не только значительное повышение эффективности гашения люминесценции, но и заметное уменьшение времени протекания самого процесса тушения, что может быть, очевидно, объяснено только непосредственным участием молекул амина в конкурирующих процессах релаксации для возбужденных носителей заряда.

Наблюдаемые эффекты могут быть описаны схематически представленной на рис. 4.25 простой моделью, включающей в себя следующие элементарные процессы: возбуждение, быстрая релаксация в поверхностные ловушки, безызлучательная релаксация и, наконец, излучательная рекомбинация из ловушки. Из предложенной на рисунке схемы следует, что молекулы бутиламина способны связывать состояния-ловушки на поверхности более крупных наночастиц (3,2 нм,

а)



б)

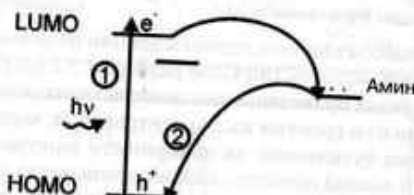


Рис. 4.25. Модель многоступенчатого процесса люминесценции, включающая в себя следующие этапы: (1) возбуждение из валентной зоны (vb) в зону проводимости (cb), (2) очень быстрая релаксация или захват поверхностной ловушкой и (3) излучательная рекомбинация из ловушки. Верхний рисунок относится к крупным частицам (размером 3,2 нм), нижний — к более мелким (1,6 нм). Печатается с разрешения авторов работы [50]. © 2001, American Chemical Society

верхняя часть рис. 4.25) и тем самым исключать их из процессов излучательной рекомбинации. Более мелким частицам присущи разнообразные неоднородности поверхности (соответствующие так называемым глубоким ловушкам, как показано на нижней части рис. 4.25), которые и определяют взаимодействие частицы с окружением. Таким образом, ширина запрещенной зоны возрастает с уменьшением размера частиц, что и создает возможности регулирования свойств полупроводникового материала. Переход электрона от амина к частице является энергетически выгодным из-за уширения запрещенной зоны и возможности излучательного перехода в глубокую ловушку (этап 2 в нижней части рисунка).

Сечение поглощения для квантовых точек в нанокристаллах CdSe было экспериментально измерено в зависимости от их размеров и оценено теоретически в работе Лезердейла и др. [51]. Основной результат сводится к тому, что при очень малой объемной доле частиц в системе сечение поглощения не содержит сильных резонансов и располагается далеко от края зоны для неполяризованных частиц, которая, в свою очередь, оказывается пропорциональной объему частиц и разнице коэффициентов преломления материала частицы и окружающей ее среды. Более того, значение сечения поглощения оказалось обратно пропорциональным длине волны возбуждающего излучения. Как видно из данных рис. 4.26, полученные экспериментальные данные вполне удовлетворительно описываются использованной теоретической моделью.

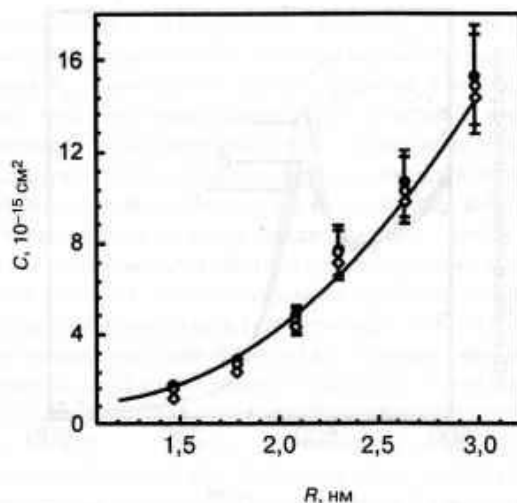


Рис. 4.26. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные сечения поглощения диспергированных в гексане нанокристаллов CdSe в зависимости от их размера. Экспериментальные результаты для частиц размером 350 нм представлены на рисунке точками разных видов (измерения с учетом поправок и без поправок к абсолютному выходу реакции). Сплошная линия соответствует теоретическому расчету по литературным данным относительно характеристик кристаллов CdSe. Печатается с разрешения авторов работы [51]. © 2002, American Chemical Society

4.5.3. Оптические свойства металлических нанокластеров

Сравнение рис. 4.23 и 4.27 наглядно демонстрирует, что спектры поглощения металлических наночастиц и полупроводниковых кластеров металлов очень похожи, несмотря на большую разницу в механизмах резонансного поглощения. Очень часто в таких системах важную роль играют одноэлектронные межзонные переходы электронов из «ядра» частицы, однако ситуацию крайне усложняет наличие электронов проводимости, способных участвовать в коллективных возбуждениях системы. Подробное описание сложных процессов, связанных с такими эффектами, можно найти в работе Крейбига и Фольмера [52], хотя еще в 1908 году немецкий физик Густав Ми предложил общую теорию строения материи, в которой на основе законов электродинамики Максвелла описал рассеяние света очень небольшими субмикроскопическими частицами. Эта теория и связанное с ней рассеяние, позволяющие получать точные частотные характеристики рассеяния излучения кластерами металлов в электрическом поле, до сих пор входят во многие учебники и известны под названиями *теории Ми* и рассеяния Ми. Для иллюстрации общих идей теории Ми можно привести следующую фразу из его работы [53]: «Поскольку отдельные атомы золота по своим оптическим характеристикам явно отличаются от характеристик составленных из этих же атомов очень маленьких сфер, нам следует внимательнее изучить процессы оптического поглощения

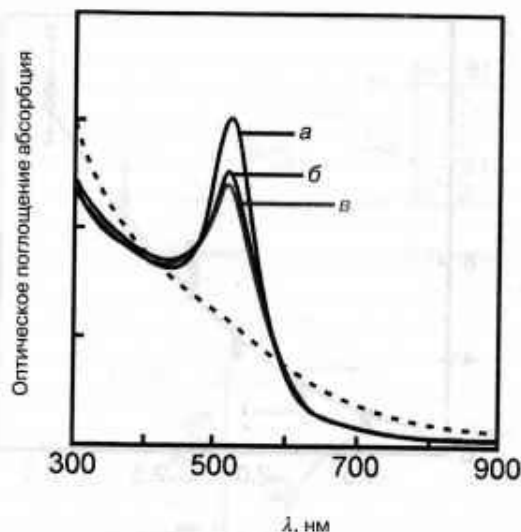


Рис. 4.27. Характеристики оптического поглощения в коллоидных частицах золота со средним диаметром 10 нм (а), 7,5 нм (б) и 6,0 нм (в), а также результаты теоретического расчета на основе модели сокращения размеров при лазерном облучении (пунктирная линия). Печатается с разрешения авторов работы [54]. © 2002, American Chemical Society

в растворах таких микроскопических сфер и на этой основе объяснить, каким образом атомы золота вообще могут объединяться в микрочастицы». В этой теории процесс рассеяния математически описывается функцией вида $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, причем отклик системы складывается из действительной и мнимой составляющих, соответствующих поляризации и диссипации энергии. В предельном случае статического электрического поля ($\omega \rightarrow 0$) функция ϵ_1 для металлов является отрицательной и расходящейся ($\epsilon_1 \rightarrow -\infty$). С физической точки зрения это соответствует ситуации, при которой квазисвободные электроны описываются коллективными возбужденными состояниями (их называют коллективными возбуждениями). В такой системе могут возникать стоячие волны определенного типа, способные при некоторых условиях формировать так называемые *плазмоны* или плазмонные резонансы.

Некоторые теоретические модели предсказывают существование поправки к величине ϵ_2 , пропорциональной $1/R$ и отражающей изменение отношения поверхность/объем при изменении размера кластеров [52]. Рассматриваемые величины ϵ_1 и ϵ_2 связаны между собой известным соотношением Крамерса–Кронига. Наиболее характерной особенностью так называемого оптического отклика для больших кластеров (то есть при $R \ll \lambda$) из атомов металлов, в которых можно уверенно пользоваться приближением свободных электронов (к таким веществам относятся, в первую очередь, благородные и щелочные металлы, а также алюминий), выступает образование биполярных поверхностных плазмонов. Расположение таких плазмонов определяется условием $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ (где ϵ_m — диэлектричес-

кая постоянная окружающей кластер среды, то есть $\epsilon_m = 1$ для вакуума). В резонансах поверхностных плазмонов кластеров с радиусами больше некоторого критического значения $R_{\text{крит}}$ (оно обычно составляет около 5 нм) может проявляться красное смещение, величина которого возрастает с ростом R , что объясняется так называемым фазовым замедлением электромагнитных волн в металлах. Красное смещение наблюдается и в более мелких кластерах, однако в этом случае его величина уменьшается с ростом R , что можно связать с так называемым «расплыванием» электронов проводимости на поверхности кластера, причем этот эффект может «не совпадать» с обсуждаемыми квантовыми размерными эффектами. Для пояснения напомним, что в гл. 3 уже обсуждалась проблема потери очень малыми кластерами своих металлических свойств, в результате чего коллективные возбуждения в них могут подавляться или приобретать неожиданный одноэлектронный характер, после чего использование термина «плазмон» теряет физический смысл.

На рис. 4.27 представлены характеристики оптического поглощения для коллоидных наночастиц золота, из которых видно, что при изменении размеров кластеров поглощение определяется шириной, а не расположением резонансов.

Из сказанного вытекает, что одним из важнейших параметров поведения системы выступает диэлектрическая постоянная среды, окружающей частицы, так как положение поверхностных плазмонов на кластере зависит от коэффициента преломления окружающей среды, который, в свою очередь, определяется электродинамическими граничными условиями на границах раздела. Эффекты такого типа регистрируются методами *иммерсионной спектроскопии*, при которой измеряется спектральный сдвиг резонанса в матрице с заданными свойствами (при $1 \leq \epsilon_m \leq 5$) в условиях, позволяющих его образование вдали от межзонных переходов. Такой подход позволяет изучать структуры типа ядро/оболочка, включая те системы, в которых поверхность раздела частично окислена или расплавлена. Например, этот метод позволяет выявить, что резонансы в твердых частицах золота оказываются очень подавленными и ими можно полностью пренебречь при наличии жидкой оболочки из атомов Au.

На рис. 4.28 представлены значительные изменения электронного спектра для натрия в элементарном (атомарном) состоянии при переходах от отдельного атома к все более крупным кластерам, а затем к тонкой пленке. Например, в рассматриваемой диапозоне длин волн отдельный атом натрия имеет лишь одну, хорошо известную частоту дублетного поглощения (так называемую желтую D-линию, соответствующую примерно 598 нм). Трехатомный кластер натрия уже проявляет типично молекулярные особенности в области поглощения, где присутствуют линии тонкой структуры колебательного и вращательного спектра. Затем мы видим гладкий спектр кластера из 8 атомов натрия с одной широкой зоной, свидетельствующей как о потере молекулярных характеристик, так и о наличии некоторых металлических свойств. Для кластеров с диаметром более 10 нм наблюдается явный сдвиг спектра в область красных частот, а в тонкой пленке из атомов натрия мы видим монотонный рост спектра с длиной волны, что является типичным поведением свободных электронов в объемных металлах. В промежуточных состояниях (например, между рис. 4.28б и 4.28в или 4.28г и 4.28д) на спектральных кривых проявляются очень сложные дополнительные особенности.

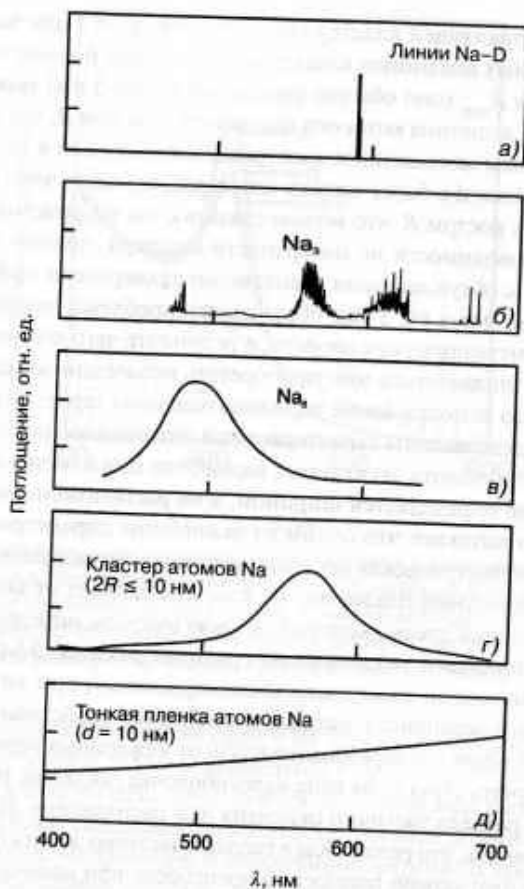


Рис. 4.28. Спектр оптического поглощения для одиночного атома натрия (а), трехатомного кластера (б), отдельного кластера Na_2 в молекулярном пучке (в), крупного кластера из 10^3 – 10^6 атомов с диаметром около 10 нм в матрице NaCl (г) и тонкого слоя из атомов натрия (д). По данным работы [52], печатается с разрешения издательства Springer

Большой интерес представляет также механизм рассеяния тепла в наночастицах после поступления энергии в результате облучения кратковременным импульсом лазерного облучения на частоте заданного поверхностного плазмона. Подобно процессам в объемном образце металла, возбужденные электроны при этом релаксируют в результате электрон–электронного рассеяния, в результате возникает распределение так называемых «горячих» электронов, которое затем приходит в равновесие с решеткой за счет электрон–фононных взаимодействий. В объемных образцах металла энергия полученного при лазерном облучении импульса распределяется дальше в частице за счет простой тепловой диффузии от области облучения, однако в наночастицах этот процесс ограничен возможностями электрон–фононных взаимодействий с окружением. Например, экспериментально

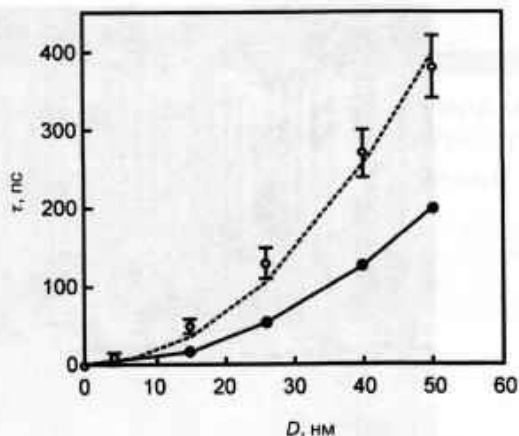


Рис. 4.29. Зависимость характерного времени экспоненциального процесса диссипации тепловой энергии от диаметра частиц в водном коллоидном растворе частиц золота. Светлые кружки — экспериментальные данные, темные — теоретический расчет. Пунктирная линия соответствует параболической зависимости характерного времени релаксации τ от диаметра частиц. Печатается с разрешения авторов работы [55]. © 2002, American Chemical Society

обнаружено, что характер релаксации теплового импульса в водном коллоидном растворе частиц золота весьма значительно отличается от обычной экспоненциальной зависимости. Время релаксации оказалось независимым от начальной температуры частиц, однако оно неожиданно оказалось пропорциональным квадрату их диаметра, то есть процесс релаксации замедляется с ростом поверхности частиц. Для очень малых частиц (~ 4 нм) временной масштаб процесса тепловой релаксации сравним с характерным временем электрон-фононного взаимодействия, составляющего всего несколько пикосекунд. Такая закономерность позволяет предполагать, что процесс диссипации тепловой энергии в основном протекает до момента достижения равновесия между электронами и фононами [55]. Эти очень интересные и важные результаты пока представляют собой лишь феноменологические наблюдения, требующие серьезного теоретического исследования и понимания (рис. 4.29).

4.6. Электронные устройства на полупроводниковых квантовых точках

Современные литографические методики позволяют формировать наноструктуры с удивительной точностью, примером чего может служить показанный на рис. 4.30 очень аккуратный массив из кремниевых «колонок» диаметром около 100 нм и высотой около 5 мкм, получаемый методами травления плазменными потоками высокой плотности [56].

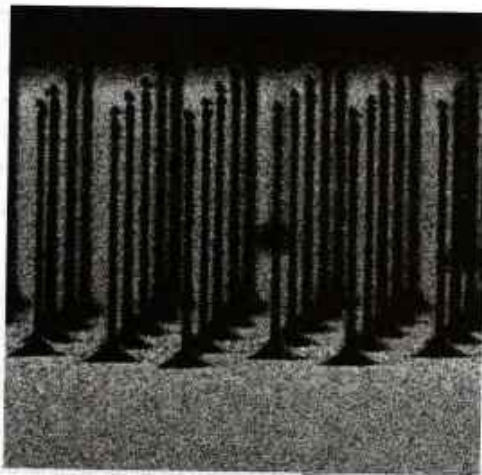


Рис. 4.30. Экспериментально выращенные очень тонкие кремниевые «колонки». Печатается с разрешения E. van der Drift (www.nanopicoftheday.org/2004Pics/June2004/nanopillars.htm)

Показанные на рисунке столбчатые нанокристаллы, собственно говоря, свидетельствуют лишь об изощренной технике экспериментаторов и не имеют особого технического значения или явных перспектив практического использования. Важные в техническом отношении нанозлектронные устройства должны не только обладать гораздо более сложной и многослойной структурой, но и иметь необходимые контакты. Показанный на рис. 4.31а пример имеющей практическую ценность структуры представляет собой реальное электронное устройство, состоящее из двухмерной квантовой точки из нескольких электронов, расположенной на поверхности полупроводниковой гетероструктуры, сформированной в виде «колонки». В соответствии с более подробным описанием этой структуры в работе [57] квантовая точка представляет собой диск из нелегированного полупроводникового материала состава $\text{In}_{0,03}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ толщиной 12 нм, вдоль которого (направление z на рисунке) и выращена требуемая кристаллическая конструкция высотой около 500 нм. Она представляет собой хорошо известную трехслойную структуру (так называемый сэндвич) из двух барьеров (непроводящих слоев) AlGaAs , ограниченных сверху и снизу проводящими слоями, которые представляют собой так называемые исток и сток полевого транзистора (см. рис. 4.31б).

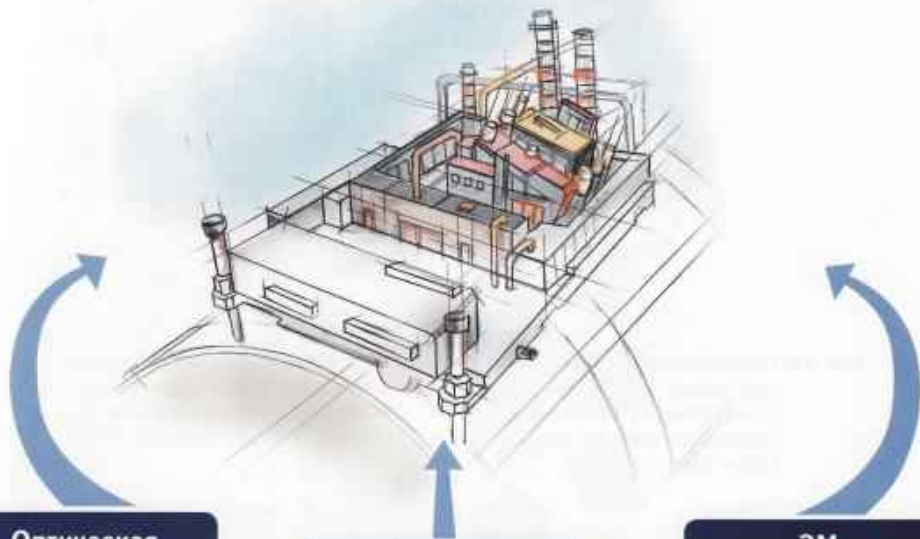
Размеры и состав гетероструктуры в данном случае подбирались таким образом, чтобы нижняя граница зоны проводимости в квантовой яме (32 мэВ) лежала ниже уровня Ферми E_F в зоне контактов (рис. 4.31в). Основное состояние при этом тоже лежит ниже E_F (учитывая, что $n_z = 0$, а числа n и $l = 0,0$), вследствие чего зона проводимости может содержать электроны без приложенного внешнего напряжения. Однако в этой зоне возбужденному состоянию с $n_z = 1$ соответствует энергии 63 мэВ (при тех же значениях n и $l = 0,0$), что выше значения уровня

АСМ - ДЕФЕКТОСКОПИЯ

10⁻⁹ м

Атомно-силовая микроскопия - новый подход к решению задач неразрушающего контроля и диагностики состояния промышленных конструкций

АСМ - дефектоскопия совмещает в себе основные достоинства оптической дефектоскопии (скорость и простота анализа) и электронно - микроскопической дефектоскопии (высокое разрешение), а так же имеет собственное уникальное достоинство - точное измерение высоты дефектов.



Оптическая дефектоскопия

Диагностика осуществляется в производственных условиях, не требует сложной пробоподготовки.

Количественное измерение глубины дефектов и реконструкция точной 3D модели поверхности.

ЭМ - дефектоскопия

Пространственное разрешение в плоскости - десятки нанометров.

Разработка ведётся в рамках частно-государственного партнёрства по Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 N 218 "О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства" (согласно договору № 13.G25.31.0052 «Об условиях предоставления и использования субсидии на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения»)

www.ntmdt.ru

spm@ntmdt.ru

NT-MDT
INTEGRATED SOLUTIONS FOR NANOTECHNOLOGY

124482, Россия, Москва, Зеленоград, к.100
т.: +7 (499) 735-7777; ф.: +7 (499) 735-6410

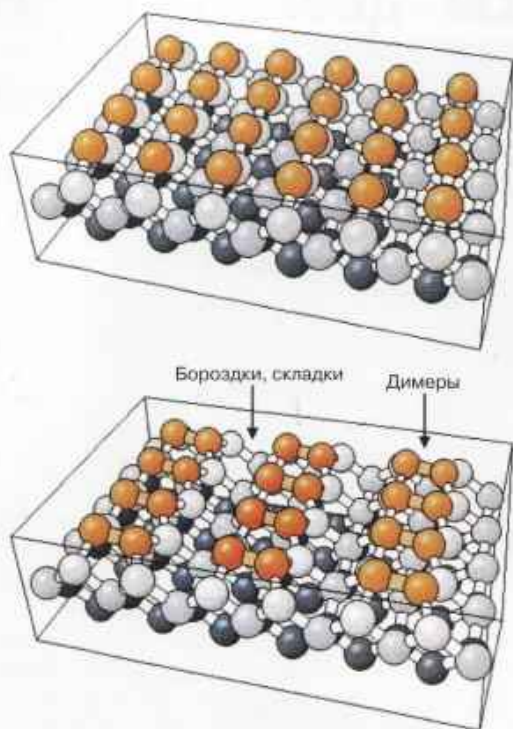
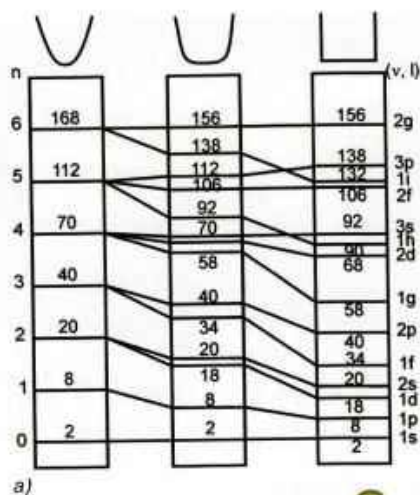
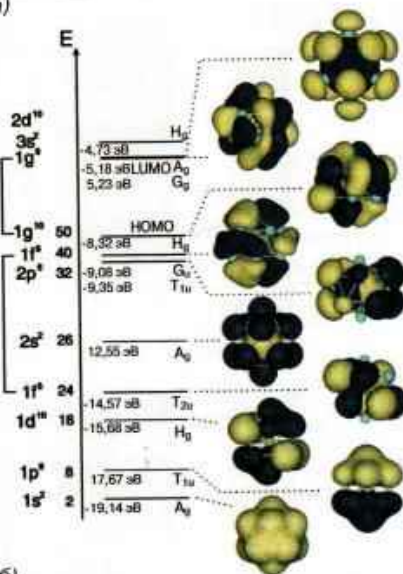


Рис. 2.4. Разрушение и восстановление кристаллической поверхности (100) кремния, связанное с образованием димеров и отчетливо выраженных «бороздок» (указаны стрелками). По данным работы <http://www.chem.qmw.ac.ru/surfaces/sec/scattl-6a.htm>; печатается с разрешения Klaus Hermann, Fritz-Haber-Institut, Berlin



a)



б)

Рис. 3.7. (а) Диаграмма энергетических уровней кластеров и их общая заселенность для трех разных типов взаимодействия атомов (сферический потенциал, промежуточный потенциал и прямоугольная яма). (б) Расчетные значения энергии электронных орбиталей (по одной для каждого набора) икосаэдрических кластеров AlPb_{12} со структурой типа ядро-оболочка. Отметим, что молекулярные орбитали кластера в целом напоминают сферические гармоники атомных орбиталей, что позволяет называть небольшие кластеры «псевдоатомами». (а) Перепечатывается с разрешения авторов работы [20]. © 1993, American Physical Society. (б) Перепечатывается с разрешения авторов работы [19]. © 2004, American Physical Society

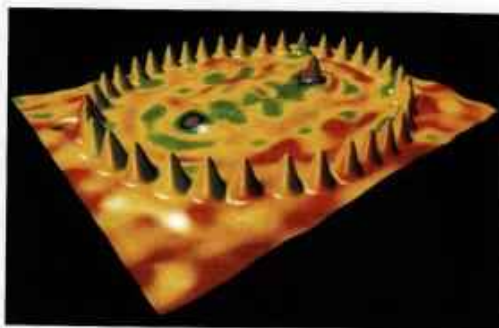


Рис. 4.5. Квантовый «мираж» внутри эллиптического кольца из 36 атомов кобальта на поверхности (111) кристалла меди. Введение в один фокус этого квантового эллипса дополнительного атома кобальта картина образования из 36 (пурпурный пик) неожиданно приводит к возникновению некоторого объекта (пурпурное пятно) во втором фокусе, где нет никаких реальных атомов. Перепечатано из работы [11] с разрешения издателей

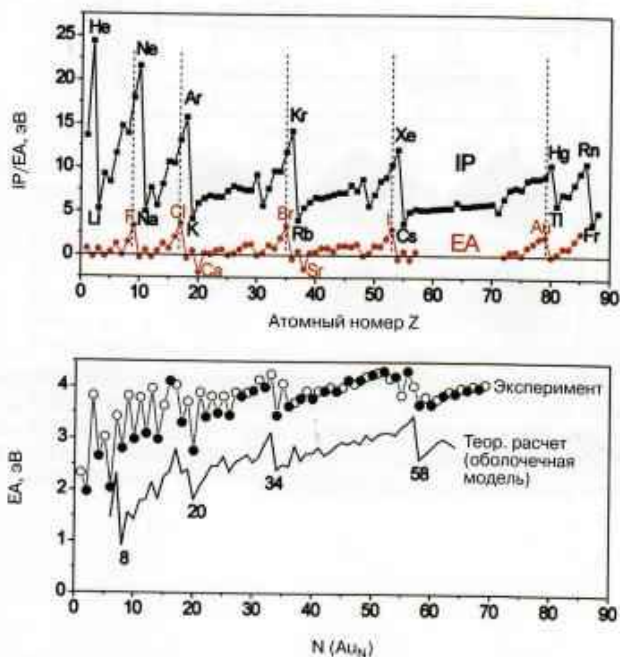
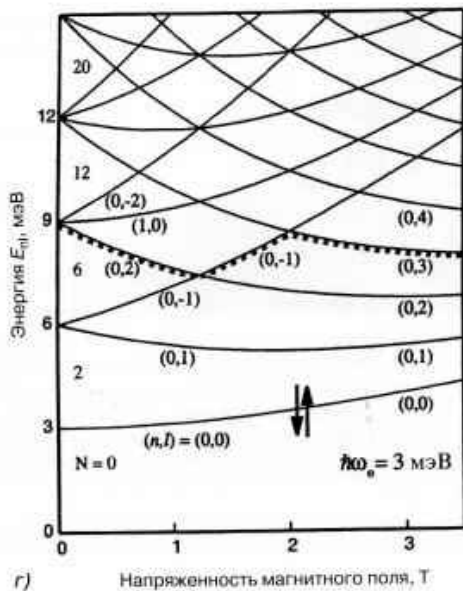
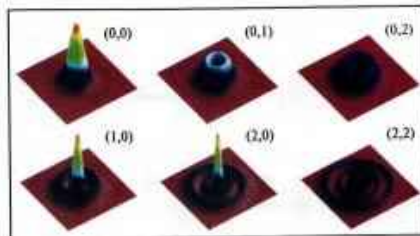


Рис. 4.14. (а) Ионизационный потенциал IP и средство к электрону EA для различных химических элементов (кружки и квадратки соответственно). (б) Электронное средство EA для кластеров золота Au_N (N в диапазоне 1–70), измеренное экспериментально (кружки, затемненные точки относятся к нечетным значениям) и вычисленное теоретически на основе оболочечной модели (сплошная линия). Печатается с разрешения авторов работы [38]. © 1992, American Institute of Physics



г)



д)

Рис. 4.31. (продолжение) (г) Точный расчет энергетической диаграммы в одночастичном приближении для основного состояния $n_z = 0$ в зависимости от величины приложенного магнитного поля. (д) Примеры расчета одночастичных волновых функций для различных квантовых чисел n и l . Печатается с разрешения авторов работы [57]

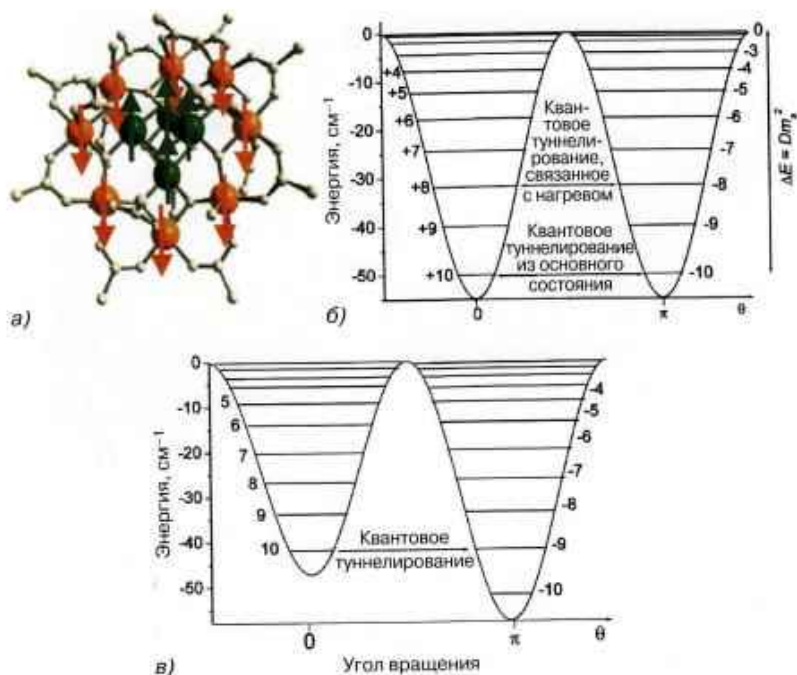


Рис. 5.6. (а) Молекулярный магнит на основе кластера Mn_{12} . Зеленые шарики на оболочке обозначают ионы Mn^{4+} ($S = 3/2$, занимают четыре внешних угла из восьми углов куба), оранжевые шарики на краях – ионы Mn^{3+} ($S = 2$), а самые маленькие шарики относятся к ионам O^{2-} и лигандам ацетата. Внутри ядра и на периферии всего комплекса взаимодействие является ферромагнитным, однако между самим ядром и окружением антиферромагнитным, в результате чего и возникает основное состояние данной системы с $S = 10$. (б) Диаграмма энергетических уровней для 21 собственного значения энергии данной системы ($-10 \leq m_l \leq +10$). Кривая $\sin^2\theta$ соответствует классическому изменению энергии при вращении полного спина в одноосном кристаллическом поле. (в) Диаграмма энергетических уровней системы при наложении внешнего магнитного поля напряженностью 0,5 Т, параллельного оси кристаллического поля

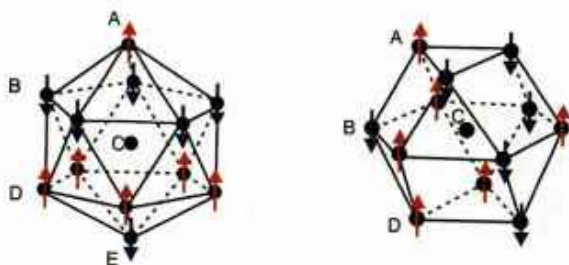
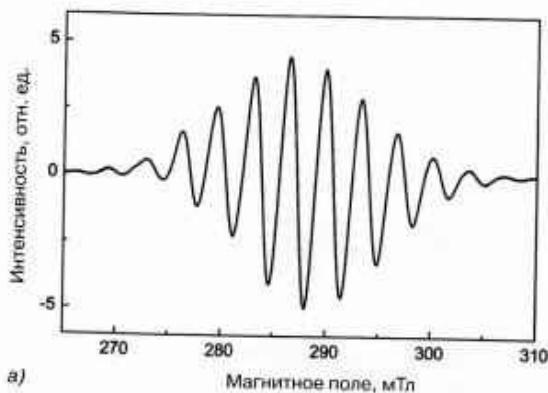
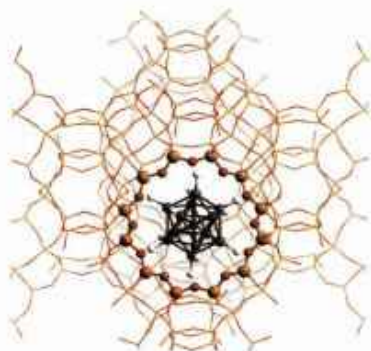


Рис. 5.11. Возможные антиферромагнитные конфигурации спинов Изинга на поверхности икосаэдра и кубооктаэдра из 13 атомов, поясняющие физический смысл явления магнитной фрустрации. Для обеих структур на рисунке не указаны направления спина центрального атома С, чтобы подчеркнуть, что в этой позиции действительно не существует никакого предпочтительного направления. Наличие этого избыточного спина приводит к парамагнитному поведению систем в целом.



а)



б)

Рис. 5.27. Рентгеновская область ЭПР-спектра кластеров платины с предполагаемой структурой $Pt_{13}D_{24}^+$ внутри «просвета» из 12 колец в цеолите NaY (пространственное изображение комплекса трансформировано к двумерному виду). Перепечатывается с разрешения из работы [51]. Изображение было помещено на обложке номера журнала



а)

б)

Рис. 6.5. (а) Цветок и листья священного для многих жителей Азии лотоса (*Nelumbo lucifera*). (б) Капли воды на деревянной поверхности, обработанной специальным «лотус-спреем» производства фирмы BASF, придающим поверхности сверхгидрофобность и способность к самоочистке. Контактный угол превышает 140° . Перепечатывается из работы [21], фотография предоставлена фирмой BASF

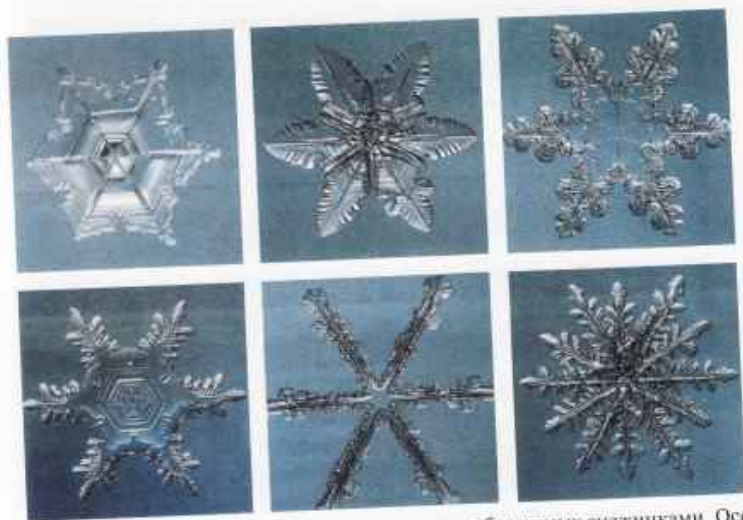


Рис. 6.15. Образцы кристаллических структур, образуемых снежинками. Особенно интересно, что гексагональная структура сохраняется во всех случаях, независимо от того, является ли снежинка тонкой пластинкой, сочетанием шести пластинок или даже дендритной структурой. Перепечатывается из работы [37]

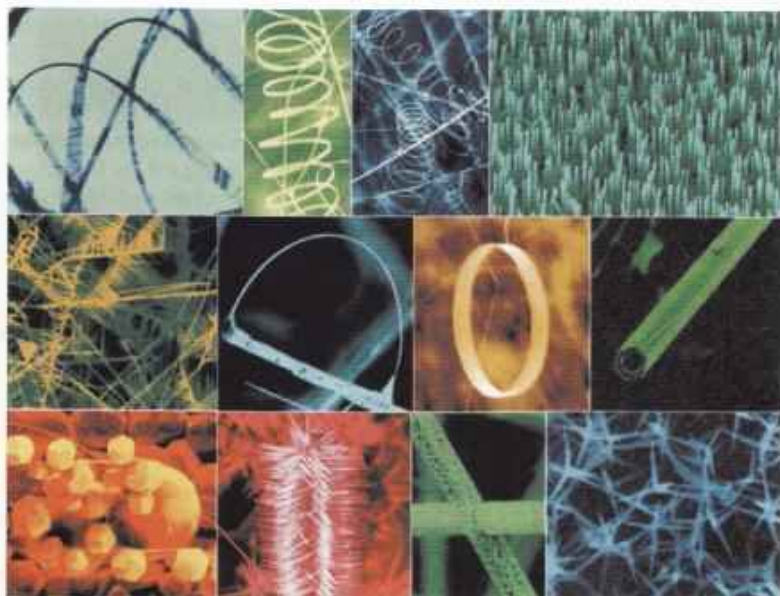


Рис. 6.19. Разнообразные формы наноструктур ZnO, синтезируемых при различных условиях термического испарения из твердых порошков ZnO в присутствии небольших или эквимольных примесей других оксидов. Перепечатывается из работы [44]. © 2004, Elsevier

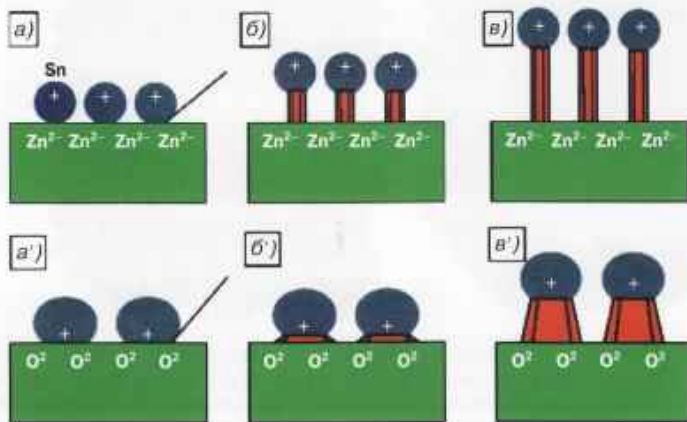
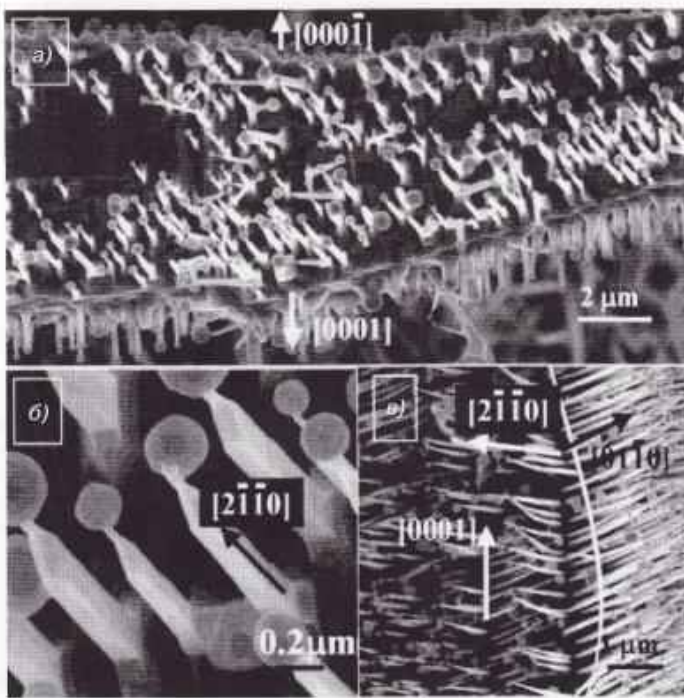


Рис. 6.20. Кристаллические наноструктурные проволоки и стержни с каплями жидкого олова на поверхности и на вершинах «шипов» (верхняя часть рисунка), а также предполагаемый механизм их роста и формирования (внизу). Перепечатывается из работы [48]. © 2004, American Chemical Society

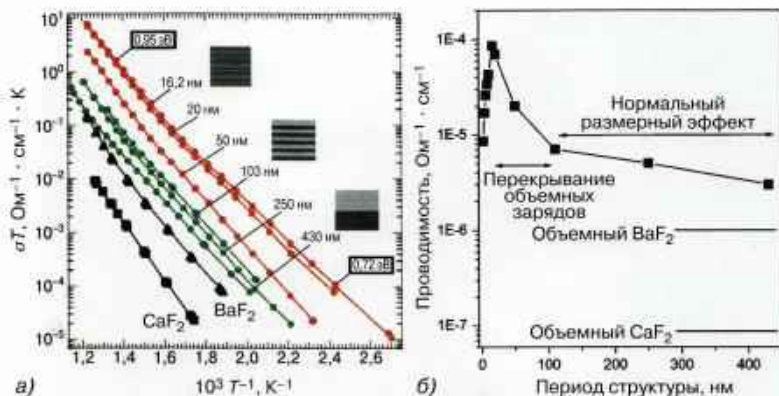


Рис. 6.22. (а) Арреннусовские зависимости ионной проводимости от температуры для гетероструктурных пленок с изменяющимся периодом двухслойных структур (цифры на рисунке относятся к толщине индивидуальных двухслойных структур $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$). (б) Проводимость гетероструктурных пленок в зависимости от периодичности при температуре 593 К. Перепечатывается из работы [52]

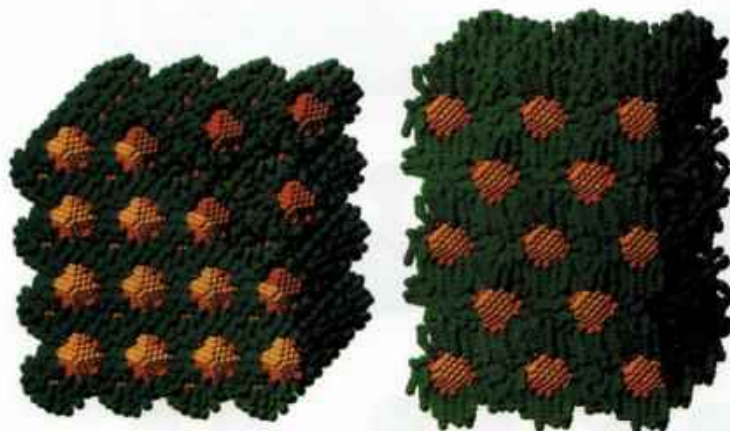


Рис. 6.23. Равновесные структуры (получаемые в результате моделирования методом молекулярной динамики) трехмерных сверхрешеток при температуре 300 К. Слева показана объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК) из кластеров $[\text{Au}_{140}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_{62}]$ с фронтальной гранью (100) и «обрезанным» правым верхним углом. Справа – тетрагональная искаженная гранецентрированная кубическая решетка из кластеров $[\text{Au}_{140}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{S})_{62}]$ с фронтальной гранью (100). Атомы золота обозначены желтым цветом, атомы серы – красным, алкильные цепочки – зеленым. Перепечатывается из работы [56]. © 2006, American Chemical Society

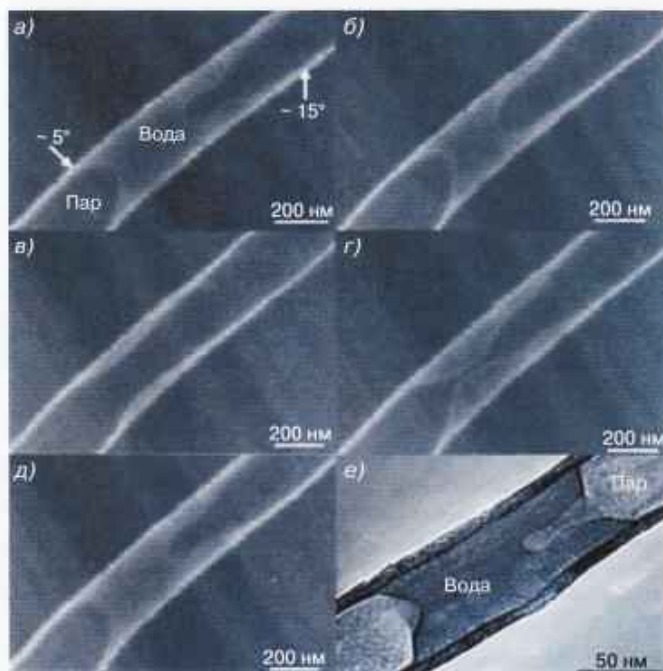


Рис. 7.5. СЭМ-изображения поверхности менисков «пробок» воды внутри УНТ при постоянной температуре, но различных давлениях паров. Давление в ряду *а–е* повышается и уменьшается в последовательности 5,5; 5,8; 6,0; 5,8 и 5,7 мм рт. ст., в результате чего мениск возвращается к форме снимка *а*. На ТЭМ-изображении *е* показана форма мениска для закрытой УНТ, содержащей водную пробку. Перепечатывается из работы [7]. © 2004, American Chemical Society

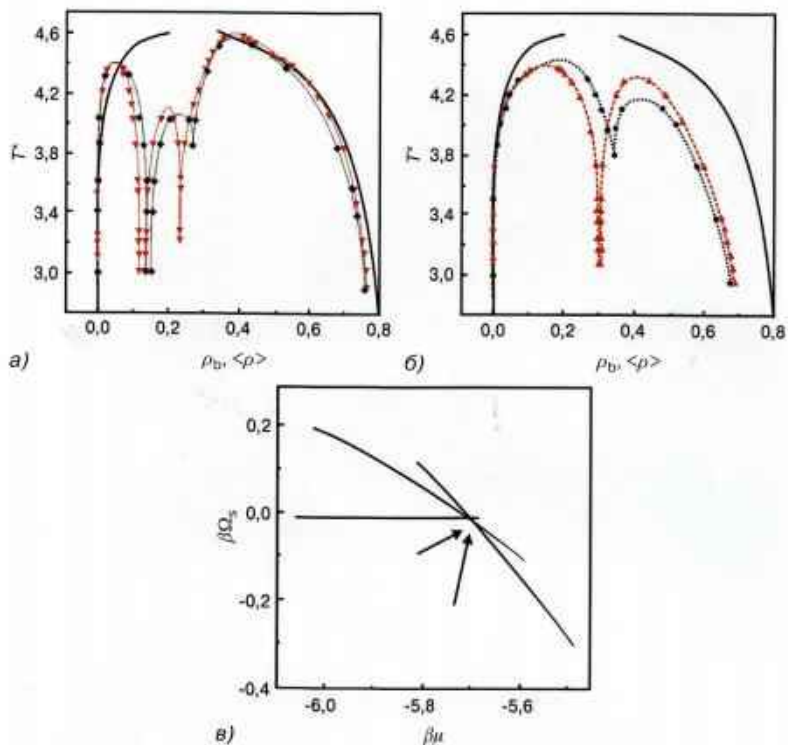


Рис. 7.24. Фазовые диаграммы для жидкости с потенциалом Ленарда–Джонса, удерживаемой в щелевидных порах с различной шириной: $D = 15\sigma$ и $12,5\sigma$ (а), а также 5σ и $4,5\sigma$ (б), где σ – параметр потенциала. В обоих случаях треугольники на рисунках соответствуют более широким, а другие значки – более узким порам, а сплошные линии описывают поведение объемной фазы. На рисунке в) указана локализация тройных точек, полученная по избытку большого канонического потенциала для системы с порами шириной $D = 4,5\sigma$. Перепечатывается из работы [37]. © 2000, American Institute of Physics

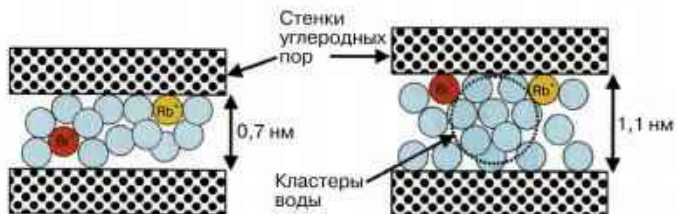


Рис. 7.26. Модель процесса гидратации в растворах RbBr, ограниченных внутри узких и широких нанощелей (0,7 и 1,1 нм) активированного угля. Результаты получены с использованием методики EXAFS

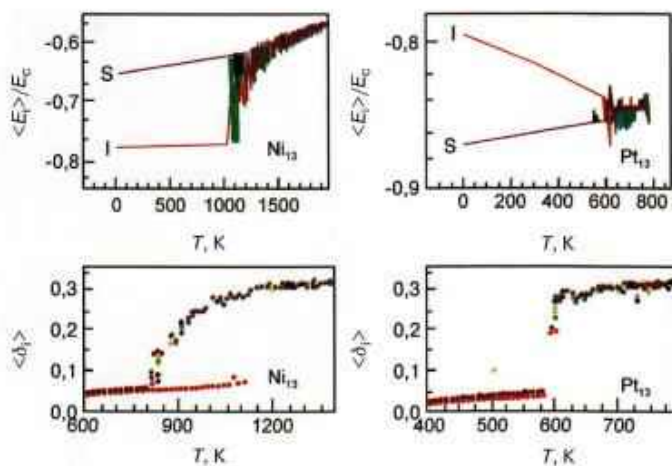


Рис. 8.16. Результаты численного моделирования поведения кластеров по методу Монте-Карло. Зависимости от температуры средней потенциальной энергии $\langle E_i \rangle / E_c$ (рисунки сверху) и среднеквадратичных флуктуаций $\langle \delta_i^2 \rangle$ для каждого атома (рисунки внизу). Величина E_c соответствует энергии когезии атома в объемной фазе, а индексы I и S относятся к атомам внутри и на поверхности кластеров соответственно. Значения индекса Линдемана δ выше области $\approx 0,10-0,15$ соответствуют расплавленному состоянию. Перепечатывается из работы [21]. © 1996, American Physical Society

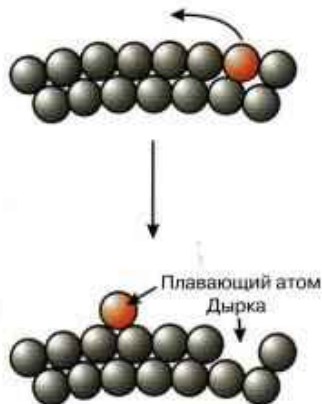


Рис. 8.17. Отрыв атома от оболочки кластера при предварительном плавлении с образованием соответствующей дырки. Наличие такого «плавающего» атома на незавершенной оболочке значительно изменяет динамику поведения системы

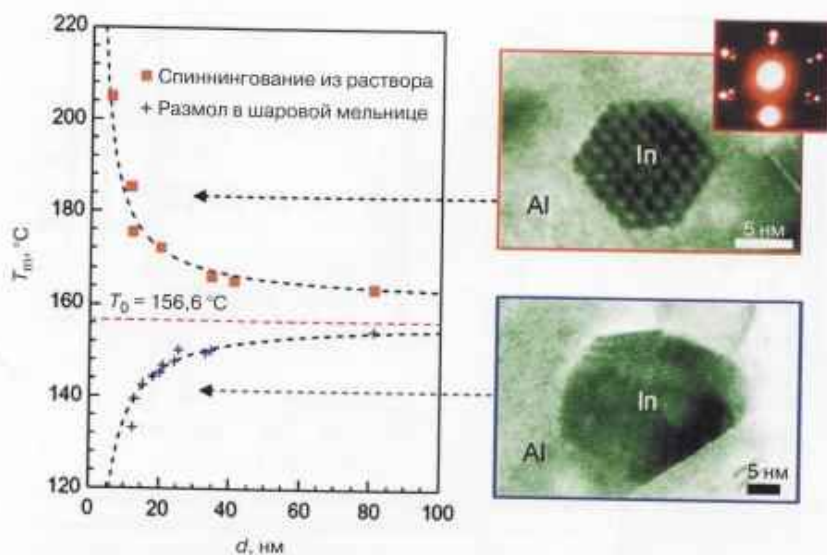


Рис. 1 прилож. Влияние диаметра наночастиц In на их температуру плавления в системе In—Al (матрица) в случае когерентных (■) и некогерентных (x) границ раздела [48]. Справа показаны электронно-микроскопические изображения частиц In.

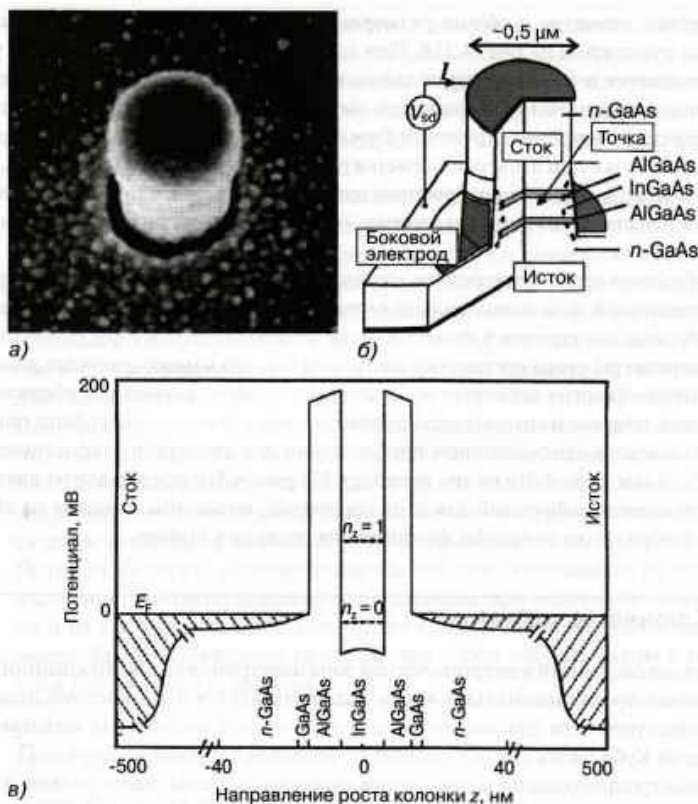


Рис. 4.31. Полупроводниковая столбчатая гетероструктура (колонка), содержащая квантовую точку. (а) Микрофотография столбчатого кристалла диаметром около 500 нм. (б) Схема «электронного устройства» гетероструктуры в виде полевого транзистора с тремя выходами. (в) Строение и состав гетероструктуры и соответствующая ей энергетическая диаграмма. Печатается с разрешения авторов работы [57]

Ферми, то есть эта зона остается пустой. Поскольку толщина квантовой точки меньше диаметра системы, ее можно рассматривать в качестве двухмерной (2D) системы, в которой между состояниями с $n_z = 0$ и $n_z = 1$ могут существовать многие состояния с разными значениями n и l . Зависимости такого типа не показаны на рис. 4.31в, однако они легко прослеживаются на рис. 4.31д (см. цв. вклейку), где приводится их зависимость от магнитного поля вдоль направления z относительно положения квантовой точки. При диаметре точки около 500 нм и нулевом напряжении затвора в такой структуре возникают состояния, содержащие около 80 электронов. Отрицательное напряжение, приложенное к металлическому вентилю вокруг «колонки», вызывает некоторое сокращение (точ-

нее, сжатие) диаметра и общих размеров возникающих квантовых точек, что показано пунктиром на рис. 4.31б. При повышении напряжения энергия уровней повышается и начинает превосходить значение уровня Ферми, после чего электроны с потенциальной энергией выше E_F начинают покидать квантовую точку, переходя через изолирующий барьер AlGaAs к истоку. Число электронов в квантовой точке при этом уменьшается (буквально по одному) до тех пор, пока это состояние не остается совершенно пустым, что вполне соответствует теоретическим и экспериментальным данным, относящимся к квантовым точкам описываемого типа.

Необходимо особо подчеркнуть, что кулоновское взаимодействие электронов внутри квантовой ямы очень сильно ограничивается поляризацией распределения свободных электронов в истоке и стоке полевого транзистора, особенно потому, что размеры стока составляют всего ~ 10 нм, что намного меньше диаметра самой точки. Энергия электронных состояний в таком двумерном образовании (его вполне законно называют псевдоатомом) очень хорошо может быть описана в так называемом одночастичном приближении для двумерного гармонического потенциала (см. рис. 4.31г на цв. вклейке). На рис. 4.31д представлены квадраты значений волновых функций для этих состояний, во многом похожие на аналогичные изображения волновых функций для реальных атомов.

Ключевые моменты

- Число состояний в энергетической зоне электронов делокализованной системы пропорционально числу содержащихся в этой системе атомов, вследствие чего для частично заполненных зон ширина так называемой щели Кубо очень сильно зависит от размеров системы.
- Электропроводящие и магнитные свойства системы очень сильно изменяются, если тепловая энергия системы становится меньше ширины щели Кубо.
- В очень малых системах ширина полосы возрастает с числом атомов, в результате чего при росте размеров может наблюдаться перекрытие соседних зон. Этот факт может иметь особое значение для элементов с конфигурацией валентных электронов $(s)^2$ (типа Mg, Zn и Hg), в которых s- и p-зоны перекрываются только в системах, размеры которых превышают некий минимум. При этом очень малые системы ведут себя подобно благородным газам (слабые связи, отсутствие электропроводности), а большие начинают проявлять металлические свойства.
- В этих условиях теряет релевантность привычный вопрос: является ли данная система металлом? Вместо этого исследователи, по-видимому, должны спрашивать себя: при каких условиях эта система является металлической?
- Ширина запрещенной зоны в малых частицах полупроводниковых материалов соответствует масштабам квантового удержания, вследствие чего она обычно пропорциональна примерно величине R^{-2} .

- Ионизационный потенциал и сродство к электрону отражают способность электронов системы к формированию химических связей или к участию в процессах окисления—восстановления. Изменяя соответствующим образом размеры формируемых кластеров, можно изменять значения этих величин в пределах нескольких эВ, переходя от свойств объемного вещества к характеристикам отдельных атомов.
- В объемном образце металла значения потенциала ионизации и сродства к электрону совпадают, и эта величина называется *работой выхода*.
- Подбирая соответствующим образом материал и размеры частиц, можно изготавливать полупроводниковые наночастицы и гетероструктуры, обладающие оптимальными энергетическими зонами для осуществления требуемых задач, связанных с разделением зарядов, переносом электронов и т.д. Фотофизические и фотохимические процессы в наночастицах обычно напоминают аналогичные процессы в молекулах красителей.
- Полупроводниковые квантовые точки (называемые иногда псевдоатомами) могут создаваться в больших количествах при помощи процессов химической самоорганизации или даже просто усовершенствованными литографическими методиками. В последнем случае они могут использоваться для изготовления квантовых электронных устройств.
- Оптический спектр металлических наночастиц складывается не только из излучения, соответствующего возбуждениям при межзонных переходах, но и из так называемых *коллективных возбуждений* электронов проводимости. Такие возбуждения представляют собой стоячие волны и называются *плазмонными резонансами*.

Литература общего характера

- J. Jortner, Cluster size effects, *Z. Physik D*, 1992, **24**, 247.
- P.P. Edwards, R.L. Johnston and C.N.R. Rao, On the size-induced metal-insulator transition in clusters and small particles, in *Metal Clusters in Chemistry*, vol. 3, P. Braunstein, L.A. Oro and P.R. Raithby (eds), Wiley, Weinheim, 1999.
- P.P. Edwards and F. Hensel, Metallic oxygen, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 53.
- B. von Issendorff and O. Chesnovsky, Metal to insulator transitions in clusters, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**, 549.
- The metal-non-metal transition in macroscopic and microscopic systems, P.P. Edwards, R.L. Johnston, C.N.R. Rao, D.P. Tunstal and F. Hensel (eds.) *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1998, **356**, Number 1735 (special issue), 3–278.
- M.J. Kelly and R.J. Nicholas, The physics of quantum well structures, *Rep. Prog. Phys.* 1985, **48**, 1699.
- W.P. Halperin, Quantum size effects in metal particles, *Rev. Mod. Phys.*, 1986, **58**, 533.
- A.D. Yoffe, Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Adv. Phys.*, 1993, **42**, 173.
- U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Materials Science, Vol. 25, Springer, Berlin, 1995.

Цитированная литература

1. R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor and A. Kaldor, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 8.
2. A.D. YorTe, *Adv. Phys.*, 1993, **42**, 173.
3. A.D. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
4. B. Winkler, C.J. Pickard, V. Milman, W.E. Klee and G. Thimm, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **312**, 536.
5. R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 127.
6. A.F. Hebard, *Physics Today*, November 1992, 26.
7. W. Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **189**, 241.
8. J. Hrusák and H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **205**, 187.
9. E. Roduner and I.D. Reid, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**, 149.
10. M.J. Kelly and R.J. Nicholas, *Rep. Prog. Phys.*, 1985, **48**, 1699.
11. H.C. Manoharan, CP. Luz and D.M. Eigler, *Nature*, 2000, **403**, 512.
12. P.P. Edwards, R.L. Johnston and C.N.R. Rao, *On the size-induced metal-insulator transition in clusters and small particles*, in *Metal Clusters in Chemistry*, vol. 3, P. Braunstein, L.A. Oro and P.R. Raithby (eds), Wiley, Weinheim, 1999.
13. P.P. Edwards and F. Hensel, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 53.
14. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, **17**, 975.
15. (a) A.L. Kuzemsky, Fundamental Principles of the Physics of Magnetism and the Problem of Localized and Itinerant Electron States, preprint JINR, Dubna, 2000, E17-2000-32, p. 22; (b) A.L. Kuzemsky, *Int. J. Modern Phys.*, 2002, **16**, 803.
16. J. Jellinek and P.H. Acioli, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 10919.
17. R. Busani, M. Folkers and O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 3836.
18. M.B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 2377.
19. T. Schmauke, R.-A. Eichel, A. Schweiger and E. Roduner, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2003, **5**, 3076.
20. A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **29**, 902.
21. A. Chatelain, J.-L. Millet and R. Monet, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 3670.
22. J. Michalik, D. Brown, J.-S. Yu, M. Danileczuk, J.Y. Kim and L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1705.
23. J. Korringa, *Physica*, 1950, **16**, 601.
24. J.J. van der Klink, in *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, P. Jena, B.K. Rao and S.N. Khanna (eds), Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, 537.
25. H.E. Rhodes, P.-K. Wang, CD. Makowka, S.L. Rudaz, H.T. Stokes, CP. Slichter and J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 3569.
26. M. Bastea, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 3108.
27. W.J. Nellis, R. Chau, P.P. Edwards and R. Winter, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 795.
28. U. Simon, in *Nanopartides. From Theory to Application*, G. Schmid (ed), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
29. J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruna, P.L. McEuen and D.C. Ralph, *Nature*, 2002, **417**, 722.
30. W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long and H. Park, *Nature*, 2002, **417**, 725.
31. S. De Francesci and L. Kouwenhoven, *Nature*, 2002, **417**, 701.
32. S.K. Nielsen, M. Brandbyge, K. Hansen, K. Stokbro, J.M. van Ruitenbeck and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 066804.
33. M.A. Continentino, B. Elschner and G. Jakob, *Europhys. Lett.*, 1995, **31**, 485.

34. R.H. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor and A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**, 1494.
35. B. von Issendorff and O. Chesnovsky, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**, 549.
36. A.W. Dweydari and C.B.H. Mee, *Phys. Status Solidi A*, 1973, **17**, 247.
37. K. Rademann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 653.
38. K.J. Taylor, CL. Pettiette-Hall, O. Chesnovsky and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 3319.
39. K.R.S. Chandrakumar, T.K. Ghanty and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 6661.
40. J. Lüning, J. Rockenberger, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, A. Karl, A. Kornowski, H. Weiler and W. Eberhardt, *Solid State Commun.*, 1999, **112**, 5.
41. A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko, *JETP Lett.*, 1981, **34**, 345.
42. A.I. Ekimov and ALL. Efros, *Acta Phys. Polonica.*, 1991, **79**, 5.
43. A.I.L. Efros and A.L. Efros, *Soviet. Phys. Semicond.*, 1982, **16**, 772.
44. N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull and L.E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3393.
45. P.V. Kamat, *Electron transfer processes in nanostructured semiconductor thin films*, in *Nanoparticles and Nanostructured Films*, J.H. Fendler (ed), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
46. A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6514.
47. A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersing, D. Schooss and H. Weiler, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 934.
48. D.V. Talpin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18826.
49. P.A. Sant and P.V. Kamat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 198.
50. C.F. Landes, M. Braun and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 10554.
51. CA. Leatherdale, W.-K. Woo, F.V. Mikulec and M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7619.
52. U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Series in Materials Science, Vol. 25, Springer, Berlin, 1995.
53. G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, **25**, 377.
54. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, *Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7575.
55. M. Hu and G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 7029.
56. M.A. Blauw, T. Zijlstra, R.A. Bakker and E. van der Drift, *Vacuum Sci.*, 2000, **18**, 3453.
57. L.P. Kouwenhoven, D.G. Austing and S. Tarucha, *Rep. Prog. Phys.*, 2001, **64**, 701.

Дополнительная литература

- 1*. Ю.И. Головин. *Введение в нанотехнику*. — М.: Машиностроение, 2007. — 496 с.
- 2*. Дж.М. Мартинес-Дуарт, Р.Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Рueda. *Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники* / Пер. с англ. под ред. Е.Б. Якимова. — М.: Техносфера, 2007. — 368 с.
- 3*. А.А. Шуко. *Нанозлектроника*. — М.: Физматкнига, 2007. — 464 с.
- 4*. М. Клеман, О.Д. Лаврентович. *Основы физики частично упорядоченных сред: жидкие кристаллы, фрактальные структуры, полимеры и биологические объекты*. — М.: Физматлит, 2007. — 680 с.
- 5*. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии* / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. — М.: Техносфера, 2004 (2006, 2008). — 328 с.

ГЛАВА 5

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

5.1. Общие сведения о магнетизме

Теория магнетизма всегда играла важную роль в развитии физики твердого тела, химии и многих других областях естествознания. Ценность магнитных материалов особенно возросла в последние десятилетия, когда обнаружилось, что, используя все меньшие по размерам магнитные частицы, можно создавать среды для записи информации с очень высокой плотностью, что является существенным фактором развития новейших информационных и других технологий. Для темы данной книги это обстоятельство имеет особое значение, поскольку именно в магнитных материалах размерные эффекты (связанные с величиной и формой магнитных частиц) проявляются весьма эффектно. Поскольку среди читателей могут быть и химики (которые обычно слабо знакомы с магнитными эффектами), мы начнем главу с очень краткого и общего феноменологического описания явлений магнетизма, имеющих отношение к рассматриваемым в книге вопросам размерных эффектов в наночастицах. Среди прочего мы рассмотрим проблему определения координационного числа атомов, располагающихся вблизи поверхности таких частиц, что связано с проявлением новых, неожиданных магнитных свойств изучаемых материалов.

5.1.1. Основные представления

В интересующих нас процессах основную роль играют три следующих параметра: напряженность прикладываемого к образцу внешнего магнитного поля H , плотность магнитного потока B внутри образца и так называемая намагниченность (намагничивание) M объемного образца материала. Эти величины связаны друг с другом соотношением

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_r \mu_0 H, \quad (1)$$

где через $\mu_0 = 12,566 \times 10^{-7}$ В сек/А · м обозначена магнитная проницаемость вакуума, а через μ_r — относительная (безразмерная) магнитная проницаемость вещества, соответствующая коэффициенту усиления, характеризующего увеличение B по отношению к $\mu_0 H$, обусловленное намагничиванием самой среды. Если процесс протекает в режиме, при котором степень намагничивания прямо пропорциональна напряженности поля H , то удобно ввести представление о магнитной восприимчивости χ вещества

$$M = \chi H = (\mu_r - 1) H. \quad (2)$$

Намагничивание и магнитная восприимчивость обычно приводятся в пересчете на единицу объема или массы, а также на 1 моль вещества. Широко при-

меняется также величина $\mu_{\text{эф}}$, называемая эффективным атомным или молекулярным моментом.

Для нахождения магнитных свойств веществ обычно используют измерения двух следующих важных зависимостей. Прежде всего, для описания материала можно определить функцию $M(H)$, то есть найти зависимость намагничивания от напряженности приложенного магнитного поля при постоянной температуре. Другой важнейшей характеристикой является функция $M(T)$, описывающая зависимость намагниченности от температуры при постоянном внешнем поле. Если зависимость $M(H)$ является линейной и обратимой, то очень часто удобно пользоваться упомянутым выше представлением о магнитной восприимчивости χ .

5.1.2. Парамагнетизм Кюри

Парамагнетизм проявляется в системах, где отсутствует взаимодействие спинов неспаренных электронов с орбитальными угловыми моментами. При этом намагниченность M связана с напряженностью поля H функцией Бриллюэна $B_j(a)$, которая предсказывает насыщение при больших значениях напряженности поля и низких температурах по формуле

$$M \propto B_j(a) = \left(\frac{2j+1}{2j} \right) \coth \left(j \cdot a + \frac{a}{2} \right) - \frac{1}{2j} \coth \left(\frac{a}{2} \right), \quad (3)$$

в которой $a = g \mu_B H / k_B T$, где g — коэффициент Ланде, a, j — квантовое число полного углового момента (спин + орбитальный момент). Поэтому для парамагнитных ионов ионный магнитный момент остается достаточно малым при умеренных значениях напряженности поля и не слишком низких температурах, и намагниченность в этих условиях почти линейно зависит от H . В качестве примера на рис. 5.1 приводятся



Рис. 5.1. Поведение магнитного момента образца Mn , легированного наночастицами сульфида кадмия. С изменением напряженности поля наблюдается насыщение, описываемое S-образной (сигмоидной) кривой, характерной для парамагнитного состояния вещества. При температурах 10 и 20 К кривые становятся практически линейными при напряженности магнитного поля 5 Тл. Перепечатывается из работы [1] с разрешения РССР Owner Societies

кривые намагниченности при четырех значениях температуры для иона Mn^{2+} (с квантовым числом $j = 5/2$), растворенного в системе CdS. Полное соответствие приводимых кривых функции Бриллюэна (для $j = 5/2$) и отсутствие проявлений гистерезиса доказывают, что ион марганца формирует ансамбль невзаимодействующих спинов, который можно считать легирующей добавкой в немагнитной среде.

Зависимость молекулярной магнитной восприимчивости парамагнитных образцов от температуры определяется простой формулой

$$\chi_m(T) = \frac{C_m}{T}, \quad (4)$$

в соответствии с которой в координатах χ_m и T можно получать прямые линии $\chi_m^{-1}(T)$, проходящие через начало координат с наклоном C_m^{-1} . Молекулярная константа Кюри C_m при этом связана с эффективным магнитным моментом атома $\mu_{\text{эф}}$ соотношением

$$\mu_{\text{эф}} = \left(\frac{3k_B C_m}{N_A \mu_B} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

что позволяет сразу вычислять значение $\mu_{\text{эф}}$ при известной молярной концентрации спинов. При $S = 1/2$ и отсутствии орбитального углового момента величина $\mu_{\text{эф}}$ становится равной $1,73\mu_B$.

5.1.3. Парамагнетизм Кюри–Вейсса

Обменное взаимодействие между прилегающими магнитными моментами «пытается» выстроить их в определенном направлении. Эффективное поле, действующее на отдельный магнитный момент в такой системе, определяется суммарным воздействием приложенного внешнего и внутреннего (молекулярного) полей. При температуре ниже некоторого критического значения T_C такое взаимодействие приводит к дальнему порядку в системе, а при более высоких температурах к так называемому парамагнетизму Кюри–Вейсса, описываемому формулой для магнитной восприимчивости χ :

$$\chi_m(T) = \frac{C_m}{T - \theta}, \quad (T > T_C, T_N), \quad (6)$$

в которой величина $T_C = \theta$ называется температурой Кюри–Вейсса. Эта величина характеризует силу взаимодействия магнитных моментов системы, а ее знак определяет, будут ли эти моменты располагаться параллельно или антипараллельно друг к другу. В зависимости от такой ориентации все вещества при температуре ниже T_C могут быть разделены на ферромагнетики ($\theta > 0$) и антиферромагнетики ($\theta < 0$). Зависимости χ^{-1} от T представляют собой прямые линии, сдвинутые на величину θ (см. рис. 5,2), угол наклона которых связан со значением $\mu_{\text{эф}}$ для конкретной парамагнитной системы, определяемым уравнением (5).

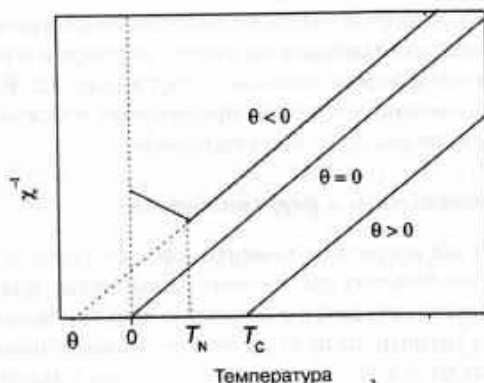


Рис. 5.2. Схематическое представление обратной восприимчивости для систем с парамагнетизмом Кюри ($\theta = 0$) и парамагнетизмом Кюри-Вайсса. При $\theta < 0$ система является антиферромагнитной ниже значений T_N , а при $\theta > 0$ поведение системы зависит от ее предыстории и определение ферромагнитной фазы теряет смысл ниже температуры T_C

Из теории следует, что при $\theta > 0$ величина χ расходится при $T = 0$. Для значений $\theta < 0$ при положительных температурах величина χ сходится, однако в области низких температур наблюдаются нарушения дальнего порядка системы при так называемой температуре Нееля $T_N = |\theta|$.

5.1.4. Антиферромагнетизм

В антиферромагнитных материалах магнитные моменты ближайших элементов или «соседей» имеют противоположную направленность, в результате чего такие системы часто рассматриваются в качестве двух взаимопроникающих (вложенных) кристаллических решеток, в одной из которых магнитные моменты могут быть направлены только вверх, а в другой — только вниз, как показано на рис. 5.3. Результирующий, общий момент системы при этом складывается из антиферромагнитных связей ниже температуры T_N и оказывается очень незначительным, в результате чего общая намагниченность системы $M(H)$ весьма напоминает поведение в парамагнитных системах, особенно в области, где параметр χ теряет фи-

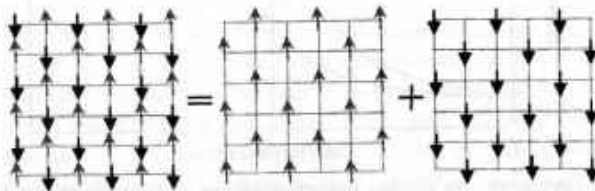


Рис. 5.3. Решетка антиферромагнетика может быть представлена в виде двух взаимопроникающих подрешеток. Перепечатывается с разрешения Oxford University Press из работы [2]

зический смысл. Более точное описание антиферромагнитных систем является достаточно сложным, но некоторые конкретно связанные с нанокристаллическими материалами подробности читатель найдет в разд. 5.2. Вообще говоря, антиферромагнитное состояние вещества представляет собой особое фазовое состояние с дальнедействующим «упорядочиванием».

5.1.5. Ферромагнетизм и ферримагнетизм

В ферромагнетиках все магнитные моменты, соответствующие (магнитным) доменам, на достаточно больших расстояниях (дальний магнитный порядок) располагаются параллельно друг другу, в результате чего при наложении достаточно сильного внешнего магнитного поля такие домены выстраиваются параллельно на крупных участках материала, что описывается очень четко выраженными кривыми $M(H)$ и $M(T)$. Движение систем по этим кривым является необратимым, поэтому получение независимых от истории материала характеристик материала требует от экспериментатора соблюдения определенных правил и процедур. В качестве примера на рис. 5.4 приведена типичная симметричная петля магнитного гистерезиса $M(H)$, полученная при циклических изменениях внешнего поля до величин, при которых достигается насыщение намагничивания $\pm M_s(T)$. Точки пересечения полученных кривых с осью ординат соответствуют значениям остаточной намагниченности $\pm M_r(T)$, а пересечения петли с осью абсцисс (то есть при равной нулю намагниченности) соответствуют коэрцитивным полям или силам $\pm H_c(T)$. Петля гистерезиса, возникающая при исходном наложении внешнего поля в нулевой точке, называется начальной (первичной) кривой намагничивания.

К магнитным материалам предъявляются разнообразные требования. Например, в производстве постоянных магнитов и материалов для магнитной записи требуются твердые ферромагнетики с широкой и резко выраженной кривой $M(H)$

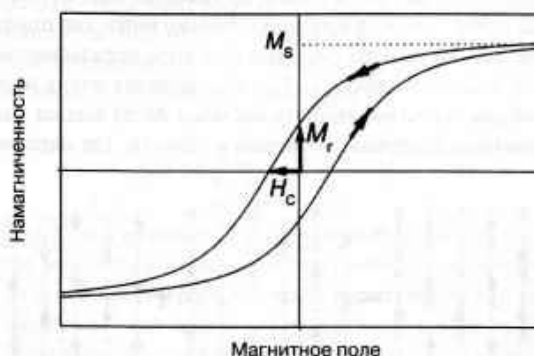


Рис. 5.4. Гистерезисная кривая намагничивания ферромагнитного материала. Характерными особенностями вещества в этом случае являются намагниченность насыщения $M_s(T)$, остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила или напряженность $H_c(T)$. Стрелками указано направление цикла

(и соответственно, высокими значениями M_s), в то время как для создания сердечников трансформаторов необходимы материалы, характеризующиеся возможно более узкими петлями гистерезиса. Поэтому разброс в значениях H_c для разнообразных используемых на практике магнитных материалов может составлять до семи порядков величины. Покрываемая петлей гистерезиса площадь на графике зависимости от плотности потока $B(H)$ соответствует затрачиваемой работе, то есть потерям энергии на нагрев при полном цикле гистерезиса. Почти вся информация, связанная с магнитной симметрией и анизотропией кристаллической решетки, описывается фактически единственным параметром системы, а именно отношением величин M_s/M_0 .

Если число общих магнитных моментов системы известно, то можно ввести эффективный момент (его значение соответствует магнитному моменту $\mu_{\text{эф}}$ усредненному по числу атомов), который фактически равен максимальному значению намагничивания насыщения M_0 при очень низких температурах, когда все магнитные моменты выстраиваются параллельно. Кроме этого, характерным параметром любой магнитной системы является спонтанная намагниченность доменов ниже T_c в отсутствие внешнего поля, когда магнитные моменты распределены совершенно случайно, то есть в системе отсутствует макроскопическая намагниченность. Максимальное значение той величины, естественно, достигается лишь при $T = 0$, и она обычно с уменьшением температуры спадает сперва медленно, а затем очень резко, с проявлением критических особенностей поведения в области вблизи T_c .

Еще один способ изучения зависимости характеристик магнитного материала от его «истории» связан с измерением и сопоставлением его параметров при охлаждении при двух разных режимах, а именно в присутствии и в отсутствии внешнего поля (zero field cooled/field cooled, ZFC/FC). Измерения осуществляются при отжиге образца до температур, при которых его макроскопическая намагниченность заведомо исчезает, и последующем охлаждении до минимально возможной температуры при $H = 0$. Затем создается внешнее магнитное поле, и магнитный момент системы измеряется в виде функции от температуры при всех значениях, вплоть до самых высоких. Эта часть измерений относится к параметрам ZFC, а при измерениях по методике FC образец охлаждается до возможного минимума, после чего магнитный момент системы вновь измеряется в качестве функции от температуры. Такие измерения рекомендуется проводить в режиме понижения температур, по крайней мере, при исследовании сверхпроводящих материалов.

Типичный набор получаемых при описываемой методике кривых представлен на рис. 5.5. Особую важность при этом имеет температура T_c , соответствующая «расщеплению» измеряемых кривых, которую обычно называют температурой расщепления или необратимости поведения рассматриваемых систем. Поскольку все измерения осуществляются при одинаковом значении магнитного поля, обе кривые идентичны в области выше T_c , но ниже этого значения возникает полностью неупорядоченное состояние. Точка T_c может быть «поймана» при ZFC-измерениях, если они начинаются вблизи нуля температур, где играет роль только намагничивание вещества, совершенно не связанное с выстраиванием

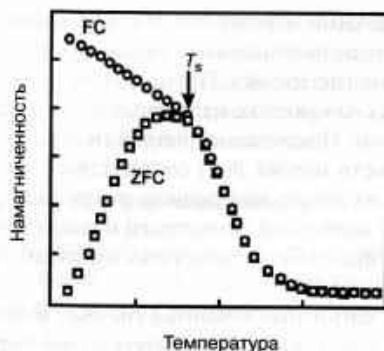


Рис. 5.5. Схематическое представление набора кривых намагничивания для образца, охлажденного в присутствии внешнего магнитного поля (верхняя кривая, FC) и в его отсутствие (нижняя кривая, ZFC) при тех же значениях намагничивающего поля. Метод является стандартным для определения магнитных характеристик тех материалов, поведение которых в исследуемом температурном интервале является необратимым с необратимым поведением. Точку T_s иногда называют температурой «расщепления» кривых

соседних доменов и т.п. Выше T_s данные этой ветви относятся к измерениям в неравновесном состоянии, поэтому, проводя эксперименты, следует предварительно убедиться, что время после образования системы является достаточным для ее релаксации к равновесию. Более того, в этих условиях результаты измерений могут в некоторой степени зависеть от времени, в особенности в окрестности точки T_s .

Ферромагнитные материалы по своим характеристикам являются промежуточными между ферромагнетиками и антиферромагнетиками. Например, две подрешетки антиферромагнетика могут оказаться неэквивалентными, в результате чего их намагниченность взаимно не «погашается» или не компенсируется. Не менее важным является и то, что соответствующие вклады в полную намагниченность системы могут иметь совершенно разные температурные зависимости, вследствие чего суммарная зависимость может иметь очень сложный вид, совершенно не соответствующий классической зависимости Кюри–Вайса. Эффекты такого типа очень часто наблюдаются в магнитных материалах из сложных оксидов железа.

5.1.6. Молекулярные магниты

К молекулярным магнитам относят обширный класс соединений, называемых кластерами с обменным взаимодействием, в которых небольшое число ионов парамагнитных переходных металлов связываются посредством простых мостиков в виде O^{2-} , HO^- , H_2CO^- , $RCOO^-$ или галогенов. Такие мостиковые связи часто служат проводниками для так называемого магнитного сверхобменного взаимодействия, заключающегося в смене ферромагнитного и антиферромагнитного обменного взаимодействия с энергией в диапазоне $1-100 \text{ см}^{-1}$. Оболочка микро-

частиц в таких материалах при этом часто «экранируется» органическими лигандами, препятствующими возникновению между ближайшими кластерами сильных обменных взаимодействий обычного типа.

Стоит отметить, что в кластерах переходных металлов некоторых типов могут достигаться очень высокие значения магнитных моментов, что наблюдается, например, в кольцевых кластерах, «колесах» из восьми атомов железа Fe_8 или ацетатов Mn_{12} типа $[Mn_{12}O_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16} \cdot 4H_2O]$ в основном состоянии $S = 10$ (рис. 5.6а, см. цв. вклейку). При низких температурах релаксация состояний ацетатов Mn_{12} происходит настолько медленно, что отдельные молекулы «застревают» в объеме магнитной частицы, вследствие чего такие системы часто называют мономолекулярными магнитами. Если молекула намагничивается при наложении поля, то намагниченность обычно сохраняется достаточно долго, от примерно двух месяцев (при 2 К) до сорока лет (!) при 1,5 К, даже после переключения направленности прилагаемого поля [3]. Медленная релаксация (несмотря на то, что она обусловлена только молекулярными эффектами перестройки структуры) позволяет наблюдать явления гистерезиса, характерные для объемных магнитов. Этот эффект позволяет записывать или сохранять информацию, связанную с состоянием отдельной молекулы, что в принципе создает много интересных возможностей для практического использования описываемых материалов, а его физическая основа связана с высокой магнитной анизотропией кристаллического поля вещества.

В простейшем случае, при аксиальной симметрии с пренебрежимо малой поперечной анизотропией и внешним магнитным полем B , параллельным оси симметрии системы (ее обычно называют осью легкого намагничивания), квантовые уровни энергии определяются уравнением

$$\varepsilon(M_z) = Dm_z^2 + g\mu_B Bm_z, \quad (7)$$

где D — параметр расщепления при нулевом значении поля, а m_z — квантовое число z -компоненты магнитного момента кластера. Энергетические диаграммы системы в отсутствие поля и при наложении внешнего магнитного поля напряженностью 0,5 Т для значения $D < 0$ приведены на рис. 5.6б и 5.6в соответственно. Каждый энергетический уровень при заданном значении m_z определяет некоторое квантованное значение угла θ для направленности спинового углового момента по отношению к оси симметрии кристаллического поля. Между состояниями $m_z = -10$ и $m_z = +10$ ацетатов Mn_{12} существует потенциальный барьер, препятствующий свободному вращению вектора намагниченности при низких температурах. В классической теории высота этого барьера равна $|D|S^2$, что соответствует для Mn_{12} -ацетата температуре порядка 64 К. Для систем, в которых $D > 0$, проблемы двух потенциальных ям вообще не существует, а состоянию с минимальной энергией соответствует значение $m_z = 0$.

Системы из молекулярных магнитов вызывают особый интерес у специалистов в связи с различными квантовыми эффектами, проявляющимися при их релаксации. Например, система может преодолевать потенциальный барьер как за счет термически активируемого процесса, так и вследствие так называемого *квантового туннелирования намагниченности*, обусловленного тем, что в отсутствие

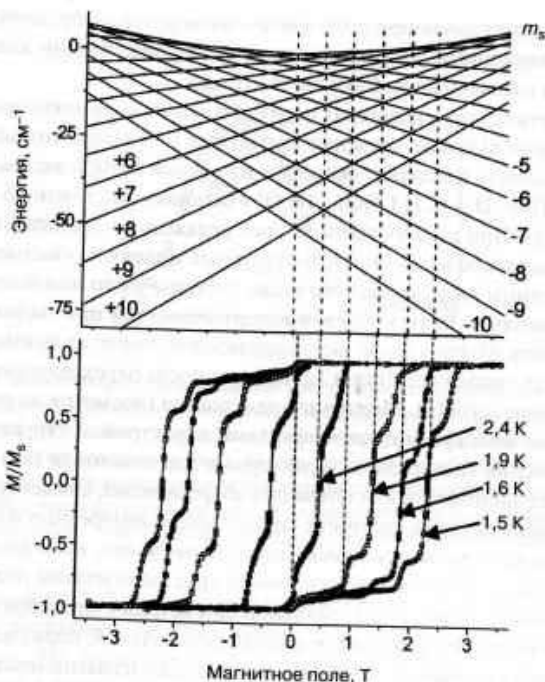


Рис. 5.7. Диаграмма энергетических уровней молекулярного магнита из ацетата Mn_{12} при различных значениях прилагаемого магнитного поля (верхний рисунок). Внизу представлены кривые гистерезиса намагничивания (измеряемые в относительных единицах намагниченности насыщения M/M_s) такого материала в зависимости от величины магнитного поля, изменяющегося с постоянной скоростью. Кривые были получены датчиком СКВИД (сверхпроводящий квантовый интерферометр) при различных температурах

внешнего магнитного поля состояния с $\pm m_s$ являются вырожденными [3, 4]. При низких температурах (когда заселено главным образом только основное квантовое состояние с $m_s = 0$) уровни с $\pm m_s$ располагаются почти точно между состояниями $m_s = -10$ и $m_s = +10$, а при некотором повышении температур такой переход между возбужденными состояниями может происходить также при термической активации, как показано на рис. 5.7 [4].

Представленные на рисунке квантованные кривые намагниченности (с указанным вертикальным делением) являются важной характеристикой молекулярных магнитов, так как представляют собой параметры, усредненные по ансамблю из огромного числа магнитных молекул или кластеров. При заданной скорости развертки наибольшая ширина получается при минимально возможной температуре, когда вклад термического туннелирования становится очень малым и для преодоления потенциального барьера, соответствующего заселенному состоянию, требует приложить более мощное внешнее поле.

Интересно сравнить представленные данные с характеристиками различных магнитных материалов. Понятно, что петля гистерезиса для классического магнита, состоящего из одного-единственного домена, должна представлять собой почти правильный прямоугольник, углы и форма которого должны затем постепенно «сглаживаться» по мере увеличения числа доменов в рассматриваемой системе. При некоторых условиях кривые выше петли гистерезиса оказываются «замкнуты накоротко» вертикальными линиями, а соответствующий этому процесс носит название лавинообразной релаксации неравновесного состояния. Такая ситуация возникает в системах, где тепло, выделяющееся при переходе большого числа магнитных доменов в низкоэнергетические состояния, не может быть рассеяно в системе, в результате чего накапливаемая тепловая энергия сама становится дополнительным фактором, существенно ускоряющим преодоление потенциального барьера оставшимися магнитными доменами.

Органические лиганды ацетата Mn_{12} не только связывают друг с другом магнитные ионы внутри кластера, но и выступают в качестве своеобразных «прокладок» между самими кластерами, что и позволяет с достаточно хорошей степенью приближения теоретически рассматривать такие кластеры в качестве изолированных, невзаимодействующих объектов.

В настоящее время уже изучаются материалы из гораздо более сложных молекулярных кластеров $Mn_9^{II}Mo_6^V$ с мостиками из цианогрупп. В таких материалах магнитный момент кластеров имеет намного большее значение и составляет $S = 51/2$ [5].

5.1.7. Суперпарамагнетизм

При низких температурах все спины в однодоменных кластерах направлены одинаково (объединенный магнитный момент кластера можно рассматривать в качестве сверхспина или суперспина), в результате чего вся система обладает очень большим магнитным моментом с фиксированным направлением, изменение которого требует преодоления энергии анизотропии. Такие кластеры могут обладать как ферромагнитными, так и ферримагнитными характеристиками, что определяется по наличию петли гистерезиса при намагничивании.

При более высоких температурах, когда термическая активация уже позволяет преодолевать энергетический барьер анизотропии (это критическое значение называется температурой блокирования T_b), связанные моменты начинают вести себя подобно отдельным спином в парамагнитных материалах. Однако, поскольку магнитные моменты кластеров очень велики, соответствующие им «сверхспины» могут очень легко выстраиваться параллельно, в результате чего магнитное насыщение таких систем происходит при заметно более низких напряжениях внешних полей, чем в случае обычных несвязанных спинов привычных парамагнитных материалов. При этом стоит особо отметить, что, в отличие от магнитных молекул обычных молекул, суперспины ведут себя подобно классическим объектам, в том смысле, что значения углов (по отношению к направлению магнитного поля) не квантуются и могут принимать любые значения. Поэтому и процесс их магнитного насыщения описывается не введенной выше функцией Бриллюэна (3), а функцией Ланжевена:

$$M = N\mu \left[\coth \left(\frac{3g\mu_B H}{k_B T} \right) - \left(\frac{k_B T}{g\mu_B H} \right) \right]. \quad (8)$$

Для практических применений в области нанотехнологий наиболее интересной и важной формой магнетизма является именно суперпарамагнетизм, так как он позволяет осуществлять и описывать очень масштабные обратимые процессы намагничивания, протекающие без гистерезиса вообще. Отсутствие гистерезиса объясняется свободным когерентным вращением спинов в каждом отдельном «зерне» материала (кластере) выше температуры блокирования. При этом температура T_b уменьшается с возрастанием напряженности прикладываемого поля, поскольку наличие поля способствует преодолению энергетического барьера. Кроме этого, следует помнить, что результаты относящихся к блокированию данных зависят от временного масштаба проводимых экспериментальных измерений. Действительно, релаксация, связанная с термическими флуктуациями, описывается приводимым чуть ниже уравнением (9). Построив для него зависимость обратной температуры блокирования от логарифма частоты динамического воздействия, мы убедимся, что обратная температура на графике линейно уменьшается. Такие эксперименты получили название измерений магнитной восприимчивости при переменном токе [6].

С точки зрения использования описываемых материалов в устройствах магнитной записи особую важность имеет величина энергии магнитной анизотропии, определяющей устойчивость направления намагниченности по отношению к термическим флуктуациям. Для объемных материалов эта энергия обычно пропорциональна объему ферромагнитного домена, вследствие чего достаточно малые по размеру ферромагнитные частицы, диаметр которых не превышает длины ферромагнитного обменного взаимодействия (составляющего обычно 10–100 нм), могут считаться однодоменными магнитами. Энергия анизотропии при этом, как сказано, пропорциональна объему частицы, вследствие чего энергетический барьер перемагничивания очень небольших частиц (то есть переворачивания вектора, определяющего направления их намагниченности) и может преодолеваться под воздействием чисто термических флуктуаций [7]. Используя классические представления о вероятности такого переворачивания магнитных моментов и преодолении так называемого барьера Нееля, можно получить простое выражение для времени τ релаксации системы (величины, обратной скорости переворачивания магнитных спинов в системе) в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{KV}{k_B T} \right), \quad (9)$$

где K – константа критического значения анизотропии, V – объем частицы, произведение KV соответствует полной энергии анизотропии, а коэффициент τ_0 перед экспонентой по оценкам Нееля составлял около 10^{-9} секунд (по современным данным он равен 10^{-10} секунд). Несмотря на развитие новых теорий и вычислительных методов, предложенная Неелем формула (9) благодаря своей простоте и

удобности остается очень полезной для нахождения зависимостей в первом приближении.

В качестве наглядного примера, демонстрирующего особую важность размерных эффектов в рассматриваемых системах, можно привести следующий: исходя из уравнения (9) и известных значений энергии анизотропии для сферических частиц железа было показано, что при температуре 300 К переход от диаметра 23 нм к диаметру 30 нм приводит к фантастическому изменению приближенного времени релаксации от 0,1 секунды до 10^9 секунд соответственно [7]. Такие резкие изменения параметров системы заставляют очень серьезно относиться к любым возможным зависимостям констант анизотропии от размеров изучаемых частиц.

5.1.8. Другие формы магнетизма

Все материалы обладают некоторой степенью диамагнетизма, возникающего из-за кольцевых токов в атомах, приводящих к индуцированной намагниченности, направленной противоположно (антипараллельно) прикладываемому внешнему полю. Вследствие этого эффекта возникает небольшая отрицательная магнитная восприимчивость материала, которая по своей природе не должна зависеть от температуры, так как вклад в магнетизм при этом создают только токи в замкнутых электронных оболочках атомов. Поскольку по масштабу возникающие при этом диамагнитные моменты пропорциональны радиусам атомов, очень небольшие металлические кластеры могут при этом выступать в качестве псевдоатомов, обладающих исключительно высокими, гигантскими диамагнитными характеристиками. Известно, что электроны проводимости в металлах создают *парамагнетизм Паули* с положительной магнитной восприимчивостью, на три порядка превосходящей по величине отмеченный выше атомарный диамагнетизм. Для большинства материалов это соотношение соблюдается вплоть до очень низких значений температуры.

В системах с немагнитными основными состояниями парамагнитный вклад в общую намагниченность системы может возникать вследствие некоторой смеси возбужденных состояний с не равным нулю орбитальным магнитным моментом. Такую «орбитальную» магнитную восприимчивость (которая является, естественно, положительной и тоже не зависящей от температуры) называют *ван-Флекавским парамагнетизмом* в честь предложившего механизм американского физика-теоретика Ван Флека, нобелевского лауреата 1977 года.

Некоторые новейшие типы магнитных материалов называют *спиновыми стеклами*, желая подчеркнуть их сходство со стеклообразными веществами (где атомы, в отличие от кристаллов, никогда не располагаются упорядоченно) и показать, что конфигурация спинов в них является «замороженной» в некотором более или менее упорядоченном состоянии. Такие состояния обычно получают очень быстрым и резким охлаждением до температур ниже точки замерзания (стеклования) T_g данного вещества, находящегося до этого в обычном состоянии со случайными флуктуациями. Характерной особенностью спиновых стекол является существенно различие их поведения ниже температуры T_g при циклических измерениях по описанным выше методикам FC/ZFC. Другие материалы могут быть

отнесены к *спиновым жидкостям*, поскольку для них не существует четко выраженного значения T_N , из чего можно сделать вывод, что спины системы (или, по крайней мере, их большая часть) остаются подвижными и при низких температурах.

5.2. Концепция фрустрации

При самом простом рассмотрении проблемы можно полагать, что в кластерах с четным числом электронов будут формироваться замкнутые электронные оболочки, в результате чего составленные из таких кластеров материалы будут обладать парамагнитными свойствами. Соответственно, в кластерах с нечетным числом электронов всегда будут оставаться неспаренные электроны, и соответствующие им материалы будут представлять собой диамагнетики. Реальная картина выглядит сложнее, поскольку известно, что в системах с достаточно высокой степенью симметрии могут существовать вырожденные основные состояния, в результате чего простые правила объединения спинов начинают нарушаться. Например, даже молекула кислорода может рассматриваться в качестве «двухъядерного одноэлектронного кластера», обладающего собственным триплетом электронных состояний и, соответственно, парамагнитным основным состоянием. Еще один пример связан с правилом Хунда, в соответствии с которым атомы и ионы переходных металлов с числом валентных электронов от 2 до 8 обладают спином $S > 1/2$. Обычно в таких кластерных системах проявляются эффекты кристаллического поля, приводящие к большому расщеплению энергии и формированию низкоспиновой конфигурации основного состояния. Однако иногда состояния с низкой симметрией отсутствуют, в результате чего атомы или ионы с числом d-электронов от 4 до 7 находятся в высокоспиновом основном состоянии.

Такие эффекты часто наблюдаются в небольших кластерах, обладающих высокой симметрией. С точки зрения общих закономерностей симметрии наличие в геометрической структуре кластера равносторонних треугольников и квадратов приводит обычно к появлению дважды вырожденных состояний, а наличие элементов с тетраэдрической симметрией — к возникновению тройного вырождения. Химики обычно изображают элементы с тетраэдрической симметрией (например, кластеры из четырех атомов), используя молекулярные орбитали сложного типа, при которых четыре валентных электрона заполняют молекулярную орбиталь тройного вырожденного состояния совместно с двумя неспаренными электронами. При нарушениях такой симметрии все электроны оказываются спаренными!

Крупные объемные твердые тела обычно построены из огромного числа фрагментов, обладающих очень высокой симметрией, включая равносторонние треугольники и тетраэдры на краях и гранях фрагментов. В тех случаях, когда отсутствует связь между неспаренными электронами атомов, находящихся на углах и вершинах, мы имеем дело с самым обычным парамагнетизмом Кюри. Относительно простым остается описание и тогда, когда связи электронных спинов системы соответствуют ферромагнитному взаимодействию, однако наличие антиферромагнитного взаимодействия между спинами приводит к настолько существенному осложнению поведения описываемых системы, что физикам пришлось придумать для наблюдаемого эффекта специальный термин и ввести представление о так называ-

емой фрустрации магнитных систем. Речь идет о системах с промежуточным уровнем внутренней симметрии, а смысл термина поясняется ниже (с. 116).

Рассмотрим кластер, построенный из относительно небольшого числа частиц, фрагменты симметрии подобраны специально таким образом, что объект представляет собой (в отношении симметрии) нечто промежуточное между отдельной малой молекулой и обычным твердым телом. Рассматривая такую систему в качестве отдельной молекулы, можно формально получить ее полное описание, используя какой-либо из многочисленных методов квантово-химической теории молекулярных орбиталей (МО). Проблема состоит в том, что такие расчеты оказываются слишком сложными, поскольку в них приходится учитывать очень большое число так называемых граничных орбиталей (высшие заполненные и низшие незаполненные МО), спиновых состояний и любых изменений геометрии кластера. Естественно, у исследователей возникла идея описания такого кластера в виде «маленького» твердого тела с использованием развитых для объемных объектов методов расчета, но при введении поправок, необходимых для правильного учета нарушений симметрии вблизи поверхности. Поверхность такого объекта, как обычно, характеризуется большим числом атомов с низким координационным числом и неспаренными электронами, что, кстати, часто и определяет необычные магнитные характеристики наночастиц. Для описания поведения таких систем необходимо прежде всего учесть некоторые общие соображения, связанные с фрустрацией спинов.

Введенный еще Гейзенбергом феноменологический гамильтониан взаимодействия между двумя спинами (обозначаемыми i и j) может быть записан в виде скалярного произведения операторов спина:

$$H_{ij}^{\text{ex}} = -2J_{ij}S_i^xS_j^x - 2J_{ij}(S_i^xS_j^y + S_i^yS_j^x) + S_i^zS_j^z, \quad (10)$$

где предполагается, что соответствующий обменному взаимодействию член J_{ij} является изотропным. Строго говоря, эта величина является тензором, поскольку этот член связан с минимизацией энергии при коллинеарном выстраивании спинов ($J_{ij} > 0$ соответствует параллельному, а $J_{ij} < 0$ — антипараллельному расположению спинов). Для прямого, ничем не связанного взаимодействия в модели точка — диполь величина взаимодействий типа J_{ij} уменьшается пропорционально кубу расстояния. Для рассматриваемых нами систем (более общего типа) намного важнее становятся механизмы обмена посредством связей (through-bond exchange) и так называемое сверхобменное взаимодействие, сила которых пропорциональна величине интегралов перекрывания и уменьшается экспоненциально с расстоянием. В частности, для ансамбля из N спинов необходимо ввести и учесть $N(N-1)$ парных потенциалов взаимодействия. Парное взаимодействие быстро уменьшается с расстоянием, поэтому обычно можно учитывать только взаимодействие с ближайшими соседями (J_{nn}) или, в крайнем случае, взаимодействие также с «ближайшими через одного» соседями ($J_{n,n+1}$), хотя картина существенно усложняется при попытке учета обменного взаимодействия через связи.

В том случае, когда вклад всех короткодействующих взаимодействий J_{ij} является положительным, расчет оказывается достаточно простым и приводит к полной параллельности спинов системы, соответствующей ферромагнетизму. Гораз-

до сложнее обстоит ситуация в системах с короткодействующими антиферромагнитными связями, где могут возникать неожиданные варианты расположения спинов и соответствующего им магнитного поведения материалов. В настоящее время теоретические расчеты свойств бесконечных магнитных решеток такого типа является очень интересным и перспективным направлением исследований, и мы рассмотрим эту проблему подробнее.

Для рассматриваемых систем можно ввести представление о *спиновой размерности* D , определяемой числом сохраняющихся пространственных компонент в развернутой форме приведенного выше уравнения (10). Простейшая одномерная форма этого уравнения, содержащая только одну пространственную переменную (z -компоненту), уже получила широчайшую известность под названием одномерной модели Изинга ($D = 1$). Менее известными являются ее двухмерный ($D = 2$) и трехмерный аналоги, первый из которых известен под названием модели Х – У, а второй ($D = 3$) – изотропной модели Гейзенберга. Напомним, что спиновая размерность D никак не связана с реальной размерностью решетки d , определяемой обычным образом ($1d$ – цепочка, $2d$ – плоскость или поверхность, $3d$ – пространственная структура). Для правильной оценки дальнедействующего магнитного порядка системы необходимо учитывать обе эти, в сущности, независимые величины.

Магнитная фрустрация относится к ситуации, когда значительная часть магнитных моментов системы начинает выстраиваться по разным или даже противоречивым механизмам. В некоторых случаях, а именно когда такая конкуренция «структурирования» возникает из-за конкретных особенностей топологии самой решетки, это явление можно даже назвать чисто *геометрической фрустрацией*, следуя авторам работы [8]. Эффект магнитной фрустрации наблюдается в большом числе реальных материалов, а его воздействие проявляется в разнообразных магнитных характеристиках, хотя не всегда находит правильную оценку и понимание.

Магнитная фрустрация возникает при построении различных магнитных решеток, в которых элементы создаваемой структуры, попадающие на края или углы геометрических фрагментов, могут иметь разное направление момента, приводящее к разным значениям намагниченности системы в целом. Классическим примером может служить показанная на рис. 5.8б ситуация, в которой общий момент треугольной структуры определяется направлением спина в правом нижнем углу. Если взаимодействие двух соседних спинов является антиферромагнитным (то есть спины в основном состоянии антипараллельны), то в треугольной структуре этому условию могут удовлетворять только два спина из трех. Третий спин в любом случае может быть антипараллелен лишь одному из двух соседних, вследствие чего его состояние и называют фрустрированным (от английского frustration – расстройство планов, крушение надежд и т.п.), чтобы подчеркнуть... безнадежность попыток этого спина «выбрать» правильную, энергетически выгодную ориентацию, обеспечивающую снятие вырождения по энергии системы из трех спинов. Именно на эту неопределенность выбора ориентации спинов указывают вопросительные знаки, соответствующие некоторым спинам на рис. 5.8, который мы обсудим подробнее.

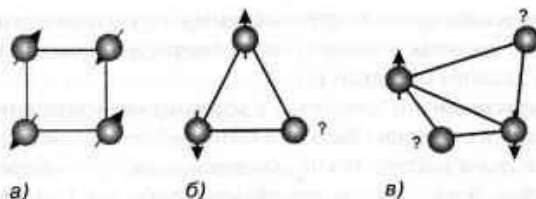


Рис. 5.8. Схема антиферромагнитных взаимодействий спинов Изинга на решетке (а), в равностороннем треугольнике (б) и в тетраэдрической структуре (в). Вопросительные знаки соответствуют спинам в состоянии описанной выше фрустрации (разочарованности)

Как видно из рис. 5.8а, необходимое для антиферромагнитного взаимодействия условие антипараллельности соседних спинов отлично удовлетворяется на квадратной решетке. Напомним, что при этом подразумевается, что можно пренебречь более дальним взаимодействием спинов по диагонали квадрата, то есть $|J_{nn}| \gg |J_{nnn}|$. Легко заметить, что для четырех спинов, расположенных на вершинах правильной четырехгранной пирамиды, составленной из четырех равносторонних треугольников (рис. 5.8б), это условие может выполняться одновременно лишь для двух. Отметим, что ситуация значительно усложняется даже для квадратной решетки в том случае, если мы начнем учитывать взаимодействия спина не только с ближайшим соседом, но и со следующим ($J_{nn} = J_{nnn}$). При этом нам придется учитывать наличие двух высокоэнергетических (параллельные спины) и четырех низкоэнергетических взаимодействий в любом случае, независимо от ориентации спинов на вершинах квадрата.

Еще более запутанной выглядит ситуация, в которой взаимодействие является не-изинговым, то есть когда в уравнении (10) учитывается более одного члена. Возникающие при этом так называемые компромиссные или неколлинеарные структуры на плоскости и в пространстве показаны на рис. 5.9 (равносторонний треугольник и правильный тетраэдр соответственно). Векторная сумма моментов таких структурных элементов, естественно, равна нулю, вследствие чего ограничение антиферромагнитности взаимодействий для составленной из таких элементов системы удовлетворяется так, что неспаренные спины отсутствуют. Разумеется, магнитное поведение материалов с такими структурными элементами значительно отличается от поведения более простых структур рис. 5.8. В частности, к

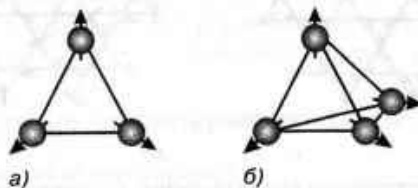


Рис. 5.9. Компромиссные нелинейные магнитные структуры: (а) двухмерный (2D) правильный треугольник и (б) трехмерный тетраэдр

материалам с описываемыми компромиссными структурами относятся многие фрустрированные системы, в которых наблюдаются истинные фазовые переходы к состояниям с дальним порядком [8].

Ширина энергетического диапазона, к которому относятся интересные явления, соответствует энергии обменного взаимодействия и составляет $-2J_{ij}S^2 = kT$. Эти величины легко определяются по экспериментальным измерениям температуры Кюри–Вейсса θ и соответствующему уравнению (6). В отсутствие фрустрации можно ожидать, что при температурах ниже критической температуры Кюри, то есть при $T_c \leq |\theta|$, сразу начнут наблюдаться сильные отклонения от закона Кюри–Вейсса, и вблизи точки T_c в системе установится дальний порядок. Такое поведение действительно с достаточной точностью наблюдается в ферромагнетиках (поскольку $\theta/T_c \approx 1$), но в антиферромагнетиках ситуация становится более сложной, так как обычно значения $|\theta|/T_c$ лежат в диапазоне от 2 до 5 [8], вследствие чего некоторые авторы достаточно произвольно используют неравенство $|\theta|/T_c > 10$ в качестве критерия проявления магнитной фрустрации. Сказанное означает, что поведение фрустрированных систем (несмотря на большие отрицательные значения параметра θ) при низких температурах хорошо согласуется с законом Кюри–Вейсса. Ниже температуры T_c измерения магнитной восприимчивости фрустрированных спиновых систем демонстрируют резкое различие в поведении при описанных выше экспериментальных циклах FC/ZFC.

На рис. 5.10 показаны две компромиссные структуры решеток типа кагомэ (название возникло по аналогии с известным типом популярных японских корзинок), построенные из касающихся вершинами плоских треугольников, расположенных вокруг шестигранных отверстий. Интересно отметить, что при экспериментальных исследованиях постоянно обнаруживаются компромиссные структуры типа 5.10а, в то время как все теоретические расчеты (в рамках как классической, так и квантовой химии) предсказывают высокую вероятность обнаружения структур 5.10б [8]. Возможное объяснение сводится к тому, что спиновая конфигурация определяется не только взаимодействиями в плоскости, но и межплоскостными связями между моментами.

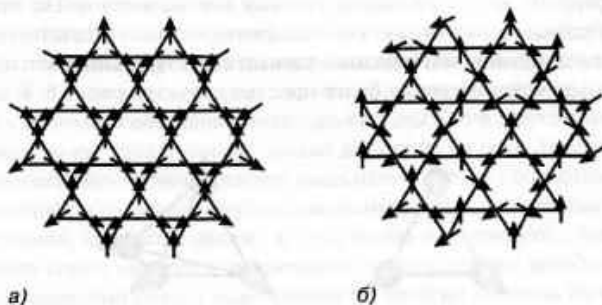


Рис. 5.10. Две теоретически предсказываемые компромиссные структуры решеток типа развитых структур кагомэ ($D = d = 2$). Воспроизводится из работы [8] с разрешения Royal Society of Chemistry

Рассмотрим еще более сложную геометрическую структуру, а именно икосаэдр из 13 атомов на вершинах, составленный из 20 равносторонних треугольников, что, естественно, создает новые возможности для взаимодействий моментов и возникновения магнитной фрустрации. В левой части рис. 5.11 (см. цв. вклейку) представлен один из многочисленных вариантов возможного расположения спинов, основанный на модели Изинга в предположении, что все спины в горизонтально расположенном верхнем пятиугольнике В направлены *вниз*, а все спины в нижней плоскости D направлены *вверх*. В представленной системе наблюдается аккомодация между самым верхним и самым нижним спинами структуры (спины А и Е соответственно), в результате чего их взаимодействие не приводит ни к какой фрустрации. Проблема возникает из-за наличия спина у еще одного, центрального атома структуры (атом С, направление спина на рисунке не указано), который может «избрать» одно из двух направлений. Наличие этого избыточного спина приводит к парамагнитному вкладу. При описанной конфигурации каждый спин в плоскостях В и D характеризуется фрустрирующим взаимодействием с двумя ближайшими соседями (в той же плоскости), в то время как более предпочтительным является наличие трех взаимодействий. В целом по всей поверхности это расположение спинов приводит к возникновению 20 фрустрирующих взаимодействий. Такое же число обнаруживается и для других антиферромагнитных конфигураций.

В правой части рис. 5.11 представлена топология кубооктаэдра из 13 атомов, поверхность которого составлена из шести соприкасающихся границами квадратов, между которыми располагаются равносторонние треугольники, граничащие с этими квадратами. По углам каждого отдельного квадрата располагаются четыре спина, которые могут быть направлены произвольно, вследствие чего между ними, как было сказано выше, не возникает фрустрационное взаимодействие (взаимодействием по диагонали квадратов мы можем пренебречь, считая расстояния достаточно большими). Легко убедиться, что в такой структуре спины не могут быть распределены произвольным образом. Например, расположенные по «экватору» В спины направлены попеременно *вверх* и *вниз*, так что в этом шестиугольнике фрустрационное взаимодействие не возникает. Верхний и нижний треугольники на показанной структуре включают в себя шесть спинов (три из которых должны быть направлены *вверх*, а три — *вниз*), однако выше уже отмечалось, что в треугольнике нельзя расположить спины так, чтобы между ними не возникла магнитная фрустрация. В конечном счете вновь оказывается, что спин центрального атома С, на рисунке находящийся на одинаковом расстоянии от 12 других спинов (шесть из которых направлены *вверх*, а шесть — *вниз*), не может иметь предпочтительной ориентации и выступает в качестве избыточного спина, обеспечивающего (как и выше, в случае с икосаэдром) парамагнитный характер структуры.

5.3. Магнитные характеристики малых кластеров

5.3.1. Теоретические предсказания

Ферромагнетизм обычно обнаруживается в веществах, содержащих атомы железа, кобальта и никеля, а также некоторых редкоземельных элементов и их спла-

вов. Объединяющим принципом выступает то, что ферромагнетизм наблюдается для элементов, в которых атомный спин и орбитальный угловой момент не становятся равными нулю при перекрывании орбиталей и формировании химических связей. Более того, обменное взаимодействие в ферромагнетиках должно быть положительным. Очень интересно проследить за тем, как свойства соединений таких элементов изменяются при образовании линейных цепочек, плоских объектов и объемных кластеров. Особый интерес представляет тот факт, что атомы и соединения элементов, не проявляющих в обычном состоянии никаких магнитных свойств, неожиданно начинают демонстрировать сложные магнитные характеристики, как только из них формируются структуры с пониженной пространственной размерностью, в которых основная часть атомов располагается на поверхностях, где они характеризуется низкими координационными числами.

Один из возможных эффектов, связанных с магнитными свойствами очень малых по размеру металлических частиц, был предсказан еще в начале 1960-х годов известным японским теоретиком Р. Кубо [9]. Предложенная им идея является очень интересной и одновременно простой. Представим себе кластеры, составленные из очень небольшого числа атомов с нечетным числом электронов (например, это могут быть атомы щелочных металлов). Понятно, что содержащие нечетное количество таких атомов (с нечетным числом электронов) кластеры будут обладать парамагнетизмом Кюри. С другой стороны, представляется столь же очевидным, что кластеры с четным числом таких атомов должны описываться обычным парамагнетизмом Паули для металлов всегда, за исключением области очень низких температур, где (из-за малой ширины энергетической щели) возникает дополнительное спаривание спинов и магнитная восприимчивость ниже энергии Паули. При низких температурах это явление должно приводить к сложному поведению смешанных ансамблей, составленных из кластеров с четным и нечетным числом атомов. Более того, эффект не ограничивается только необычными магнитными свойствами, так как в описываемых системах при низких температурах (из-за энергетической щели выше основного состояния) должно наблюдаться и уменьшение теплоемкости относительно обычного значения.

Наличие энергетической щели Кубо с шириной около kT оказывает сильное влияние также на процесс релаксации возникающих при термических возбуждениях электронов, если процесс как-то связан с переориентацией спинов, и это в случае малых частиц может быть зарегистрировано при низких температурах. По оценкам самого Кубо, среднее расстояние между электронными уровнями кластера с N электронами составляет около E_F/N , где E_F — энергия Ферми [9]. Для кластера с числом атомов $N = 10^5$ эта величина равна примерно 10^{-4} эВ, что соответствует расщеплению уровней для известного эффекта Зеемана при напряженности поля 1 эВ или энергии kT при температуре 1 К. В более мелких кластерах эффект Кубо проявляется сильнее.

Используя методы расчета *ab initio* (из первых принципов) и квантово-механическое приближение сильной связи, можно вычислить величину атомных магнитных моментов для разнообразных многоатомных систем интересующего нас типа из большого числа атомов Fe, Ni, Co и V. Такой подход может быть применен к линейным цепочкам атомов, одноатомным плоскостям или слоям, а также к

некоторым объемным структурам [10]. При рассмотрении объемных объектов необходимо как-то учитывать и размеры самих кластеров, а межатомные расстояния в них можно при этой методике приравнять соответствующим расстояниям в твердых телах при равновесных условиях. Результаты некоторых расчетов такого типа приведены на рис. 5.12 и 5.13.

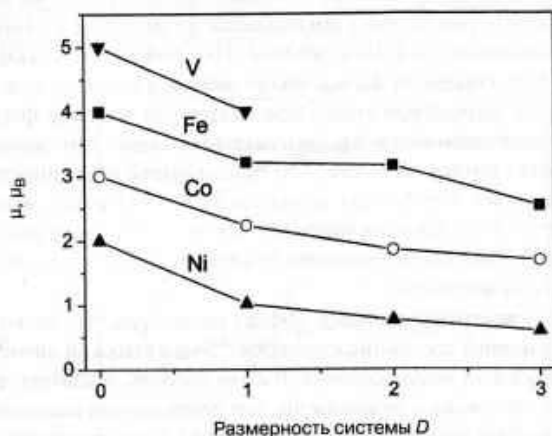


Рис. 5.12. Величина магнитного момента (в единицах μ_B), соответствующая одному атому V, Fe, Co и Ni в наноструктурах разных размерностей: отдельные атомы (0D), линейные цепочки атомов (1D), двумерные слои или поверхности (2D) и объемные структуры (3D) при температуре $T = 0$. По данным работы [10]

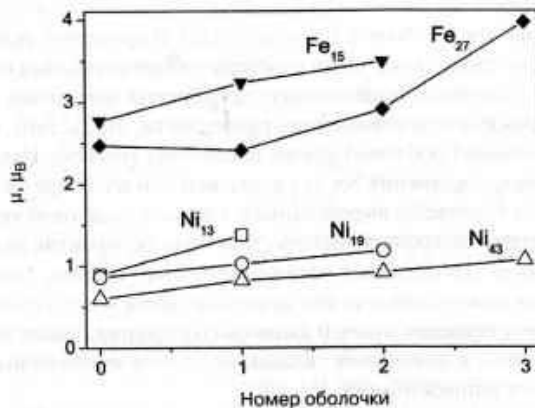


Рис. 5.13. Величина спинового момента (в единицах μ_B), соответствующая при температуре $T = 0$ одному атому, принадлежащему к первой, второй и третьей координационным оболочкам (сферам) вокруг центрального атома в кластерах указанных типов. По данным работы [10]

Представленные данные свидетельствуют, что почти единственным параметром, характеризующим магнитное поведение атомов исследуемого материала, выступают координационные числа атомов в ближайшем окружении. Полученные результаты могут быть обобщены в виде следующих основных положений или принципов [10].

- Безусловным является влияние пространственной *размерности* системы на магнитный момент. Момент уменьшается по мере возрастания размерности от отдельного атома (0D) к цепочке (1D), поверхности (2D) и объемному объекту (3D). Объемная фаза ванадия является немагнитной, но в линейной цепочке ванадиевые атомы демонстрируют наличие ферромагнитной связи. Общая закономерность (уменьшение магнитного момента с ростом размерности) объясняется тем, что при меньшей размерности число ближайших соседей (пробного) атома также уменьшается, вследствие чего уменьшается и его координационное число. В конечном итоге расстояния между энергетическими уровнями сужаются, в результате чего магнитный момент атома возрастает.
- Достаточно заметным является эффект *симметрии*, что легко объясняется тем, что основное состояние кластеров с более высокой симметрией обычно является более вырожденным. В свою очередь, в соответствии с правилом Хунда состояния с большим числом допускаемых вырожденных состояний позволяют возникать конфигурациям с более высоким спином. Теоретически следует ожидать, что кластеры с высокой симметрией будут иметь более высокий магнитный момент (в пересчете на один атом структуры), что и подтверждается экспериментальными данными, полученными для кластеров Fe_{13} , которые могут образовывать структуры двух разных типов (икосаэдр и кубооктаэдр). При одинаковой длине радиальной связи число неспаренных спинов в икосаэдрическом кластере действительно оказалось выше, чем в кубооктаэдрическом [11]. В принципе, исходя из сказанного, можно предположить, что кластеры атомов некоторых немагнитных (в объемном состоянии) веществ могут приобретать магнитные свойства в наноструктурах или при уменьшении размерности, что, кстати, вовсе не является формальной проблемой для нестандартных структур. Например, основное состояние соединения Na_4 (с квадратной или тетраэдрической геометрией и спином 1) является вырожденным, однако в квантовой химии известно, что эта система способна понижать свою энергию из-за так называемого эффекта (иногда его называют искажением) Яна–Теллера. При этом форма соединения может существенно деформироваться и переходить в состояние, соответствующее спину 0 данного соединения. Такие искажения могут вызываться и внешними силами, например прилагаемыми к системе одноосными напряжениями.
- В работе [12] влияние размеров и геометрии кластеров (в форме икосаэдра и кубооктаэдра) на их магнитные характеристики было изучено численным моделированием поведения систем по методу Монте-Карло с использованием модели Изинга. В работе предполагалось, что спины закреплены на

узлах (сайтах) решетки и взаимодействуют по антиферромагнитному механизму лишь с ближайшими соседями. Представленные на рис. 5.14 результаты демонстрируют принципиальное различие в поведении малых кластеров (13 и 561 атомов), обладающих разной геометрией. При возрастании внешнего магнитного поля эффективный момент кластера в виде икосаэдра постепенно увеличивается и достигает некоторого значения насыщения, при котором эффективное число свободных спинов, способных реагировать на дальнейшее изменение поля, не меняется и остается равным 3

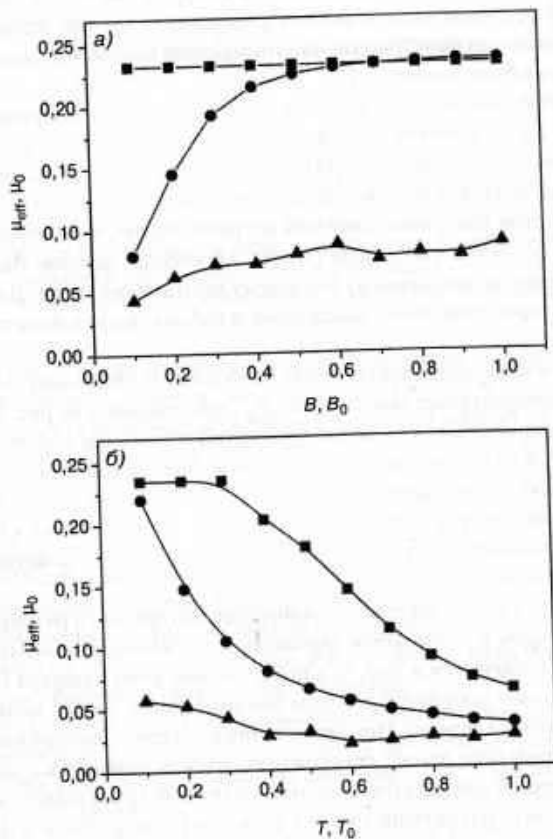


Рис. 5.14. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} в пересчете на один атом (в единицах $\mu_0 = J/\mu_B$, где J — параметр обменного взаимодействия) для кластеров разного типа. (а) Зависимости от напряженности поля при температуре 0,2 ($T_0 = J/k_B$) и (б) зависимости от температуры при магнитном поле 0,2 (в единицах $B_0 = J/\mu_B$) для кубооктаэдрических кластеров из 13 атомов (квадратики) и икосаэдрических кластеров из 13 и 561 атомов (кружки и треугольники соответственно). Составлено по данным работы [12]

(для кластеров с $N = 13$) и 13 (для кластеров с $N = 55$). Интересно, что число свободных спинов не возрастает пропорционально размеру кластеров при их дальнейшем увеличении, а остается примерно равным 13 достаточно долго, вплоть до кластеров, содержащих $N = 147$ атомов. При дальнейшем увеличении кластеров эффективный момент $\mu_{\text{эф}}$ уменьшается и становится равным $0,07 \mu_B/\text{атом}$, что соответствует $1/3$ его значения для малых кластеров. Такая закономерность объясняется топологией моделируемого кластера из 147 атомов, поверхность которого содержит икосаэдры с $N = 13$ равносторонними треугольниками, в которых два спина могут образовывать антиферромагнитную связь, а для спина на третьей вершине вновь возникает ситуация фрустрации, напоминающая положение центральных спинов в структурах на рис. 5.11.

- Совершенно по-иному ведут себя кластеры с кубооктаэдрической структурой, в которых высокое значение $\mu_{\text{эф}}$ (соответствующее кластерам с $N = 13$) достигается сразу (см. рис. 5.14) и в дальнейшем не уменьшается. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: во-первых, основное спиновое состояние системы не равно нулю, а во-вторых, в системе сразу не остаются свободные спины, способные дальше «выстраиваться» параллельно возрастающему внешнему магнитному полю. Для очень больших кластеров поведение икосаэдров и кубооктаэдров практически совпадает.
- Наличие в моделируемых системах свободных и связанных спинов доказывают и температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$, приведенные на рис. 5.14б. Кривые для икосаэдрических кластеров проявляют очевидные парамагнитные особенности, в то время как момент μ_s для кубооктаэдров при низких температурах некоторое время остается постоянным. При дальнейшем возрастании температуры слабые связи в кубооктаэдрических кластерах, как обычно, становятся неупорядоченными, что особенно заметно для кластера с 13 атомами.
- На рис. 5.13 следует выделить проявление интересного размерного эффекта, связанного с *радиальным градиентом* магнитного момента. Сущность эффекта заключается в том, что центральный атом кластера (обладающий максимальным координационным числом) имеет самый низкий по величине магнитный момент. При увеличении размеров кластера магнитный момент центрального атома, естественно, должен совпадать с соответствующим значением для обычного атома в объемной кристаллической решетке. Одновременно магнитный момент атомов на поверхности кластера (обладающих минимальными координационными числами) должен *возрастать* и в пределе становиться почти независимым от размеров кластера. Таким образом, с ростом размера кластера в системе возникает градиент магнитного момента, направленный к его центру.

Интересно отметить предсказание авторов работы [13], которые полагают, что некоторые вещества (например, Rh, Pd и Ru, являющиеся парамагнетиками в обычном состоянии) могут в кластерном состоянии образовывать ферромагнит-

ные св
ров ос
магни
тера (с
электр
мов) н
тов с
ются.
Ра
свобо
мент
а вну
сти и
риди
ра, в
нитн
фигу
умен
удел
разн
ного
ющи
нию
ная

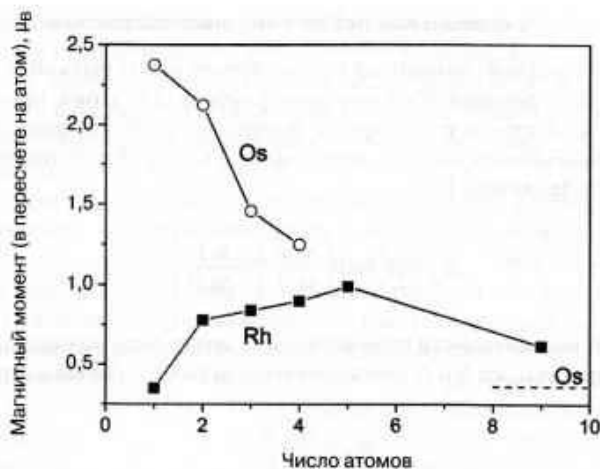


Рис. 5.15. Предсказываемое теорией расчетное значение среднего магнитного момента (в пересчете на атом) для небольших кластеров осмия и родия на плоскости (001) серебра. Пунктирная линия в правой нижней части рисунка относится к монослою Os. Составлено по данным работы [14]

ные связи. На рис. 5.15 представлены результаты расчетов для небольших кластеров осмия и родия на плоскости (001) серебра, из которых видно, что средний магнитный момент (в пересчете на атом) очень сильно зависит от размеров кластера (для сравнения укажем, что магнитный момент одиночного неспаренного электрона равен $1,73\mu_B$). Для индивидуальных адатомов (адсорбированных атомов) наибольший магнитный момент наблюдается, естественно, у атомов элементов с электронной конфигурацией вблизи d^5 , а небольшие максимумы наблюдаются для атомов с d^6 и даже d^7 [14].

Рассмотрим далее структуры более сложного типа. Известно, например, что свободные димеры атомов типа $4d$ обычно обладают высокими магнитными моментами, однако на поверхности серебра эти магнитные моменты уменьшаются, а внутри объема становятся пренебрежимо малыми. Такое воздействие поверхности или объема (называемое эффектом матрицы) обычно объясняют сильной гибридизацией волновых функций $4d$ -электронов с валентными электронами серебра, вызывающей повышение плотности состояний [14]. При этом обычно магнитный момент в пересчете на один адатом подложки $Ag(001)$ для различных конфигураций элементов $4d$ и $5d$ уменьшается с ростом размера кластера, причем уменьшение проявляется сильнее для элементов $5d$. Расчеты предсказывают, что удельный момент (в пересчете на один атом при одинаковом количестве атомов в разных структурах) для цепочки должен быть заметно больше, чем для компактного кластера. Ниже мы рассмотрим экспериментальные результаты, показывающие, что линейная (цепная) конфигурация действительно приводит к проявлению сильной анизотропии намагничивания, при которой более сильная векторная компонента направлена вдоль цепочки (рис. 5.24).

5.3.2. Экспериментальные наблюдения магнетизма кластеров

Эффективный (средний) магнитный момент атомов может быть определен в экспериментах с использованием молекулярных пучков. Для атома, принадлежащего к кластеру из N атомов с суммарным моментом $N\mu$, двигающемуся вдоль направления приложенного поля H , этот момент в классической теории описывается функцией Ланжевена [10]:

$$\mu_{\text{эф}} = \mu \left[\coth \left(\frac{N\mu H}{3k_B T} \right) - \frac{k_B T}{N\mu H} \right]. \quad (11)$$

При малой напряженности поля выражение может быть упрощено, в результате чего зависимость $\mu_{\text{эф}}$ от N и H принимает гораздо более удобный для расчетов вид

$$\mu_{\text{эф}} = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (12)$$

Величина магнитного момента и его зависимость от температуры могут быть экспериментально определены для кластеров заданного размера в опытах с молекулярными пучками из атомов железа, кобальта и никеля [15]. На рис. 5.16 представлены результаты измерений среднего магнитного момента для атомов кластеров из железа. Отдельный атом в таком кластере имеет два спаренных $4s$ -электрона и четыре неспаренных d -электрона, поэтому (пренебрегая всеми вкладами от орбитальных угловых моментов) можно ожидать, что полный магнитный момент для такого атома составляет $4\mu_B$. Экспериментальные данные на рис. 5.16 начинаются со значений $\sim 3\mu_B$ для одного атома, что соответствует самым неболь-

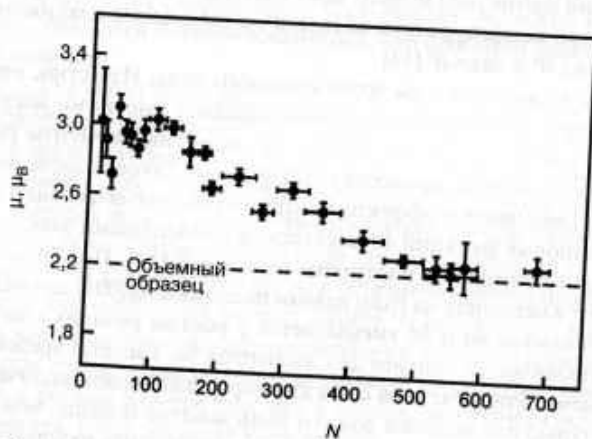


Рис. 5.16. Зависимость среднего (эффективного) магнитного момента отдельных атомов в единицах μ_B для кластеров железа различного размера (вплоть до примерно 700 атомов) при температуре 120 К. Воспроизводится из работы [15]. © 1994, AAAS

шим кластерам, состоящим примерно из 30 атомов. Такое значение среднего магнитного момента (по отношению к упомянутой величине $4\mu_B$) объясняется тем, что в реальных объемных образцах обычно лишь один электрон относится к 4s. Уровни энергии в объемных твердых телах никогда не бывают полностью заполнены, а соответствующее им среднее значение составляет лишь $2,2\mu_B$, как показано на рисунке пунктирной линией [15].

Для всех трех перечисленных элементов, являющихся ферромагнетиками в объемном состоянии, средний магнитный момент одного атома в малых кластерах значительно превышает средний момент в объеме, а затем по мере увеличения размера кластера постепенно уменьшается, приближаясь к этому значению. Предполагая наличие некоторого механизма распада кластеров, можно представить колебательный процесс разложения и формирования поверхностей кластеров, масштабы которых приближенно соответствуют размерам одного поверхностного слоя кластеров Co или Ni. Проблема является весьма сложной, поскольку изменение кластеров может иметь самые неожиданные последствия для описываемых систем. Например, в кластерах железа могут происходить фазовые переходы между кристаллическими состояниями, в кластерах никеля второй слой, возможно, вообще не проявляет магнитной активности, а связи в четвертом слое кластера Fe могут быть антиферромагнитными [15].

Ферромагнитная упорядоченность экспериментально была обнаружена в кластерах Rh_n с числом атомов $N = 12-32$ [16], причем затем было даже предсказано, что кластер Rh_{13} должен иметь 21 неспаренный электрон и, соответственно, магнитный момент $21\mu_B$ [17]. С другой стороны, из этих же соображений следует, что небольшие кластеры из атомов Fe, Cr и V (с аналогичной электронной структурой) также не должны отличаться по магнитным свойствам от своих объемных аналогов.

Следует отметить, что намагниченность насыщения нанокристаллических образцов никели или хрома лишь незначительно (всего на несколько процентов) отличается от значений для объемных, поликристаллических образцов. При этом, однако, стоит подчеркнуть, что была зарегистрирована разница в форме петли гистерезиса соответствующих материалов [18]. С уменьшением размеров кристаллических зерен петли магнитного гистерезиса для таких образцов становятся более крутыми и узкими, так что намагниченность насыщения достигается при меньших значениях внешнего поля, как показано на рис. 5.17. Это наблюдение подтверждает предположение о том, что переориентация спинов легче осуществляется в малоразмерных кластерах.

Зависимость температура блокирования T_b очень мелких частиц магнетита (Fe_3O_4) от их размера была изучена в работе Бандоу и Кимура [18]. Представленные на рис. 5.18 данные демонстрируют возрастающую кривую $T_b(D)$, которая, по теоретическим оценкам, должна выходить на насыщение по мере приближения размера частиц к длине магнитного обменного взаимодействия в данном материале.

Интересно, что исключительно сильное сверхпарамагнитное поведение при температуре ниже 4 К было обнаружено для микрокластеров золота и платины (то есть для элементов, которые в обычном состоянии относятся к немагнитным)

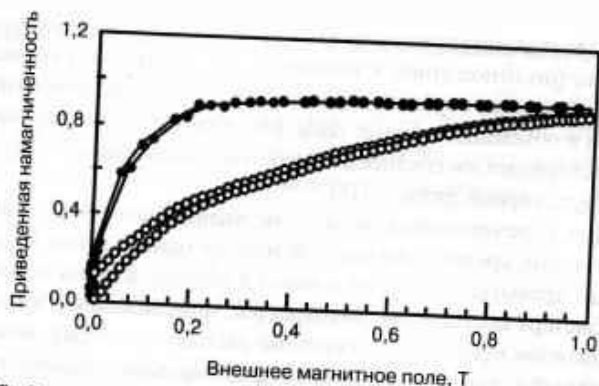


Рис. 5.17. Относительная намагниченность (по отношению к насыщенному состоянию) нанокристаллитов диаметром 20 нм (точки) и 73 нм (светлые кружки) при комнатной температуре. Для более мелких частиц явление гистерезиса практически перестает существовать. Воспроизводится с разрешения авторов из работы [15]. © 2001, American Physical Society

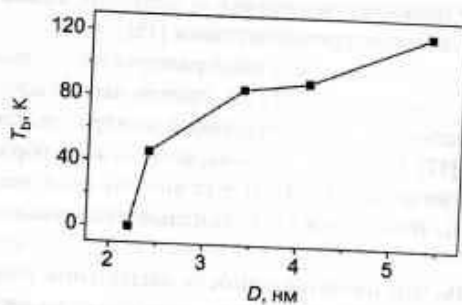


Рис. 5.18. Зависимость температуры блокирования T_b мелкодисперсных частиц магнетита (Fe_3O_4) от диаметра. Рисунок составлен на основе данных работы [19]

со средним диаметром около 2,5 нм и достаточно узким распределением по размерам [20]. Намагниченность насыщения в этих системах (по оценкам, вытекающим из представленных на рис. 5.19 данных) составляет около $20\mu_B$ и $30\mu_B$ для частиц Pd и Au соответственно, что свидетельствует о большом числе неспаренных спинов, располагающихся, по-видимому, вблизи поверхности (см. для сравнения рис. 5.13). Из представленных данных следует, что (по крайней мере) частицы Au в этих условиях можно считать металлическими. Аномальная намагниченность, возрастающая с уменьшением размера частиц и достигающая примерно $6,3\mu_B$ (для частицы с диаметром 2,6 нм), наблюдалась также в экспериментах с монодисперсными частицами платины [21].

Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами спиновой плотности для нейтральных или отрицательно заряженных кластеров типа Pd_N . Для нейтральных кластеров с $2 \leq N \leq 7$ теория предсказывает наличие триплетных основных состояний, а для кластера с $N = 13$ — даже наличие спинового

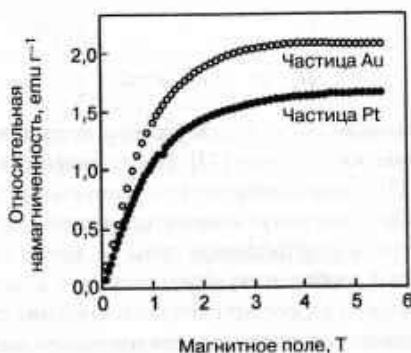


Рис. 5.19. Намагничивание наночастиц золота и платины со средним диаметром 2,5 нм при температуре 1,8 К. Перепечатывается из работы [20] с разрешения издательства Elsevier

нонета. Более того, расчеты предсказывают, что спиновая плотность должна локализоваться именно вблизи поверхности кластеров [22].

Коэрцитивная сила для изолированных ферромагнитных частиц внутри немагнитной матрицы достигает максимума, когда размеры этих частиц соответствуют одиночным доменам, так как именно этому диапазону длин (10–100 нм) относится характерная длина ферромагнитного обменного взаимодействия. В настоящее время нанокompозиты, включающие в себя частицы таких размеров, все чаще стали использоваться при коммерческом производстве магнитотвердых материалов. Как и в обычных ферромагнетиках, в отсутствие внешнего поля направление намагниченности в таких нанокompозитах совпадает с осью легкого намагничивания материала, определяемой кристаллической решеткой матрицы и анизотропией формы отдельных частиц. При очень малых размерах частиц их вращение осуществляется настолько легко, что энергетическое преимущество оси легкого намагничивания теряет смысл и даже небольшие термические флуктуации могут изменять положение частицы, после чего любой набор изолированных микрочастиц теряет свои ферромагнитные свойства, а вещество превращается в *суперпарамагнетик*. Именно температура исчезновения «ширины» петли гистерезиса, выше которой материал становится суперпарамагнитным, и называется *температурой блокирования*. При этом самые маленькие кристаллиты вещества (размером около 1 нм) превращаются в исключительно магнитомягкий материал, магнитная проницаемость которого приближается к 10^3 [5].

Зависимость коэрцитивной силы описываемых материалов от размеров и температуры была изучена в работе Герцера [23]. Основным результатом заключается в том, что зависимости коэрцитивной силы H_c и магнитной восприимчивости μ от диаметра кристаллических зерен d имеют совершенно разный характер, зависящий от соотношения между диаметром d и длиной (расстоянием) обменного взаимодействия L_{ex} . В частности, при $d < L_{ex}$ эти зависимости имеют вид

$$H_c \sim d^6 \text{ и } \mu \sim H_c^{-1} \sim d^{-6}, \quad (13)$$

а при $d > L_c$:

$$H_c \sim d^{-1} \text{ и } \mu \sim d. \quad (14)$$

Полученные зависимости были подтверждены исследованиями характеристик различных магнитомягких сплавов [23]. Представленные на рис. 5.20 некоторые из полученных в [23] данных действительно показывают, что интересующие нас магнитные характеристики могут изменяться в нанокластерах на четыре порядка величины. Максимум коэрцитивной силы H_c достигается при максимальном размере наночастиц d_c , соответствующем размерам отдельного домена. Кроме этого, было обнаружено и второе критическое значение для диаметра частиц, при котором энергия анизотропии становится настолько малой, что коэрцитивность (а следовательно, и эффект гистерезиса) вообще исчезает, вследствие чего такая наночастица может двигаться во внешнем магнитном поле без дополни-

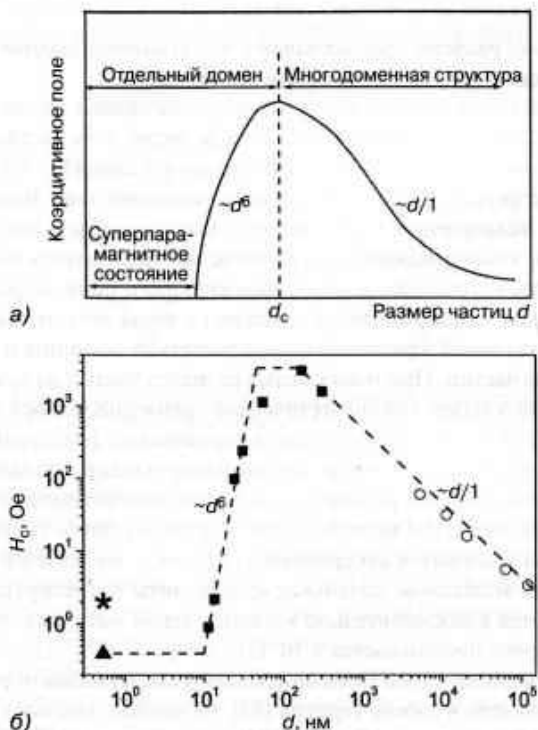


Рис. 5.20. Зависимость коэрцитивной силы H_c нанокристаллитов от их размера. (а) Схема общей закономерности изменения коэрцитивности. (б) Значения H_c для некоторых материалов и нанокристаллических сплавов при комнатной температуре: Fe-Co-Nb₃(SiB)_{22.5} (квадратики), 50%-й сплав Ni-Fe (кружки), аморфный Co (треугольник), аморфное Fe (звездочка). По данным работы [23]. © 1990, IEEE

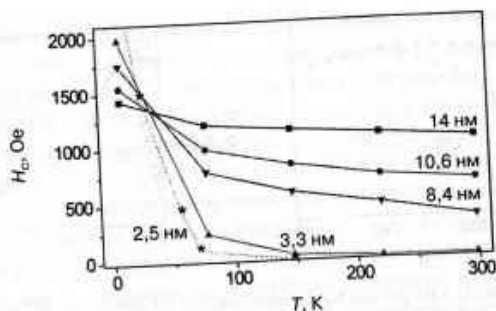


Рис. 5.21. Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры для наночастиц железа различного радиуса, заключенных в оболочку из окиси железа. Экспериментальные результаты (точки) на рисунке соединены прямыми линиями для удобства рассмотрения. Перепечатывается с разрешения авторов из работы [24]. © 1992, American Physical Society

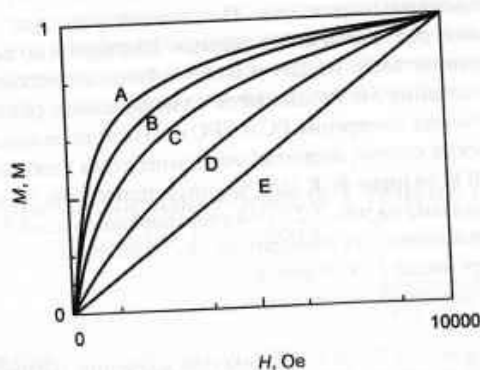


Рис. 5.22. Зависимость приведенной намагниченности от поля при комнатной температуре для наночастиц железа со средним диаметром 7,3 нм (А), 5,6 нм (В), 3,6 нм (С), 2,4 нм (D) и 1,9 нм (Е). Перепечатывается с разрешения авторов из работы [25]. © 1997, American Chemical Society

тельных ограничений. Именно это поведение и соответствует описываемым суперпарамагнитным характеристикам вещества.

Для более крупных частиц соответствующие температурные зависимости имеют более умеренный вид, но очень резкие изменения магнитных свойств наблюдаются для частиц с диаметром всего несколько нанометров, причем пересечение характеристик происходит при температуре около 30 К, как показано на рис. 5.21 [24].

Авторы работы [25] исследовали системы из наночастиц оксида железа с размерами частиц в диапазоне 2–8 нм комбинированной методикой, включавшей рентгенографию, просвечивающую электронную микроскопию и магнитные измерения, что позволяет оценивать параметры независимыми методами. Объем частиц оценивался по кривым намагниченности (рис. 5.22) в соответствии с фун-

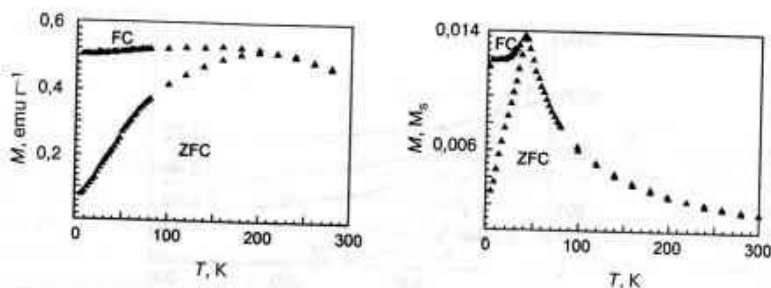


Рис. 5.23. Циклы измерений намагниченности по методике FC и ZFC для наночастиц железа с диаметром 7,3 нм (слева) и 1,9 нм (справа). Ниже точки расщепления кривых (температура блокирования T_b) частицы проявляют сверхпарамагнитные свойства. Перепечатывается с разрешения авторов из работы [25]. © 1997, American Chemical Society

кцией Ланжевена для суперпарамагнитных частиц, имеющих логарифмически нормальное распределение по размерам. Полученная величина хорошо согласуется с оценками объема, получаемыми по формуле Шеррера и по данным ПЭМ. насыщение более крупных части осуществляется с большей легкостью, причем намагниченность насыщения M_s уменьшается с уменьшением размера частиц. Кроме этого, осуществлялись измерения FC и ZFC и на основе разницы между наборами характеристических кривых определялась температура необратимости, которая уменьшалась от 200 К до ниже 50 К (для частиц с диаметром 7,3 нм и 1,9 нм соответственно), как показано на рис. 5.23. Для сверхпарамагнитных частиц, независимо от формы распределения, эта температура оказалась равной высшему значению температуры блокирования T_b , которая, в свою очередь, соответствует самым крупным частицам для заданного распределения по объему (рис. 5.23 можно сопоставить с рис. 5.18).

Интересные результаты были получены при изучении магнитных характеристик биметаллической системы FePt [26–28]. Хотя платина в объемном состоянии вообще не относится к магнитным материалам, ее наличие в биметаллическом материале приводит к заметному повышению (до 1,56 раза) намагниченности насыщения объемных образцов сплава FePt и к еще более заметному (до 4 раз) повышению – для наночастиц этого же сплава с диаметром 2,5 нм [26]. При температуре 10 К спектры мессбауэровской (гамма-резонансной) спектроскопии свидетельствуют, что частицы FePt размером 4 нм обладают очень высоким и отчетливо регистрируемым «сверхтонким» магнитным полем (сверхтонкой структуры), сравнимым по величине с полем в объемных или многослойных образцах этого биметаллического материала [27]. Наблюдавшиеся в этих экспериментах многие эффекты, связанные с поверхностью, конечностью размеров кластеров и поляризацией ядра частиц Fe, остаются пока необъясненными и непонятными. Изучаемая система представляет собой смесь магнитотвердых частиц FePt с высокой коэрцитивной силой H_c и магнитомягких частиц Fe₃Pt с очень небольшой величиной H_c и высокой намагниченностью. Используя процессы самоорганизации микрочастиц из магнитомягкой и магнитотвердой фаз, авторы работы [29] сумели

ли получить наноккомпозит с высоким энергетическим произведением, что свидетельствует о наличии обменного взаимодействия между этими типами частиц. Высокое значение энергетического произведения (связанного с площадью петли гистерезиса) является одним из важнейших параметров, по которому оценивается качество материалов, используемых при производстве постоянных магнитов.

Очень интересные проблемы связаны с оценкой характерной длины образования ферромагнитных связей в веществе. Сверхпарамагнитные кластеры ниже температуры блокирования могут обладать ферро- или ферримагнитными свойствами, что, естественно, заставляет задуматься о том, что происходит с частицами по мере того, как их размеры уменьшаются, например, в результате последовательного деления. Ранее было показано, что температура блокирования стремится к нулю после того, как размеры частиц становятся меньше 2 нм (рис. 5.18), и ферромагнитный резонанс может наблюдаться только для частиц с размером больше 3,4 нм [19]. Очевидно, что при этом в системе полностью пропадает дальний порядок, хотя, с другой стороны, в кластерах железа высокоспиновые состояния сохраняются, по крайней мере, до частиц размером Fe_{17} . Приводимые в литературе данные противоречивы, из чего можно сделать вывод, что существующие теории дальнего спинового порядка неприменимы к системам из микро- и наночастиц, вследствие чего для таких веществ уже была предложена новая концепция, основанная на существовании флуктуирующих высокоспиновых состояний [19].

5.4. Ферромагнитный порядок в тонких пленках и монокристаллических цепочках

В объемных материалах размеры ферромагнитных доменов определяются длиной обменных ферромагнитных связей, поэтому в отсутствие внешнего поля никакого выстраивания спинов не происходит, и их направленности ориентируются совершенно случайным образом. В тонких пленках (диаметр которых меньше характерной длины этого обменного взаимодействия) ситуация конечно существенно изменяется, и ориентации спинов, в частности, могут быть направлены либо перпендикулярно поверхности, либо вдоль нее.

При измерении магнитных характеристик поверхностей (и вообще объектов с малой размерностью) особую значимость имеет чистота исследуемой поверхности, поскольку любые загрязнения и дефекты, вызываемые окислением (включая дефекты, возникающие при механической обработке, типа ступенек и уступов или кинков на кристаллических плоскостях), могут приводить к заметным ошибкам в значениях измеряемых параметров. Ниже приводятся некоторые примеры, наглядно демонстрирующие влияние таких дефектов на магнитные характеристики даже тех кристаллических пленок, которые выращиваются методами эпитаксии с высокой точностью.

Кристаллиты объемных образцов железа в зависимости от температуры могут принадлежать к двум различным фазам: до 1184 К они имеют ОЦК-структуру, в диапазоне 1184–1665 К образуют ГЦК-структуру, а потом вплоть до температуры

плавления 1809 К вновь приобретают ОЦК-структуру. Ферромагнитный порядок в железе наблюдается ниже его температуры Кюри, равной $T_c = 1017$ К. При эпитаксиальном выращивании на поверхности Ag (100) кристаллиты железа, независимо от толщины выращиваемой пленки, имеют пространственную ОЦК-структуру. Температура Кюри для пленок с числом мономолекулярных слоев (МС) более пяти обычно равна просто значению T_c данного вещества в объемной фазе, однако в более тонких покрытиях начинает линейно уменьшаться вплоть до значений ниже 400 К для МС [29]. При температуре $T = 30$ К остаточная намагниченность пленок из 3–4 слоев направлена перпендикулярно поверхности, а в более тонких и более толстых покрытиях – вдоль поверхности. Сложная зависимость намагниченности покрытия от числа составляющих его слоев наблюдается в эпитаксиально выращенном на плоскости Cu (100) многослойном покрытии из железа, в котором ГЦК-структура подложки сохраняется вплоть до толщины 15 МС. Основное состояние пленки оказалось ферромагнитным, а температура T_c для пленок толщиной 3–5 МС составляет 390 К, что является промежуточным между значениями T_c для объемной ГЦК-структуры железа и мономолекулярной пленки с $T_c = 230$ К [30]. В отличие от объемных ферромагнетиков (в которых напряженность насыщения линейно уменьшается с температурой), в описываемых покрытиях при толщине 3 и 5 МС остаточная намагниченность практически отсутствует, хотя при температуре 30 К в покрытиях с такой толщиной и наблюдаются петли гистерезиса с коэрцитивной силой 350 и 650 Э соответственно. Ось легкого намагничивания в описываемых пленках направлена вдоль поверхности, а в самом нижнем (1 МС) слое эффект гистерезиса не обнаруживается даже при очень низких температурах.

Намагниченность эпитаксиально выращенных сверхтонких пленок железа на плоскости Au (111) также направлена вдоль поверхности, однако в этом случае самые тонкие пленки (толщиной до 3 МС) из сплава FeCo обладают сильной направленной перпендикулярно поверхности намагниченностью, даже при очень малой примеси Co в сплаве. При этом в структуре покрытия отчетливо проявляются полосы из доменов [31]. Естественно, что материалы с такими свойствами вызывают большой интерес в связи с возможностью их практического использования в различных запоминающих устройствах, датчиках и т.п.

Структура доменных полосок с противоположной намагниченностью соседних доменов наблюдается также в сверхтонких пленках железа на подложке Cu (001), причем магнитное поведение таких покрытий является довольно необычным, так как образующиеся при низких температурах доменные полоски или ленты при последующем нагревании трансформируются в более симметричные структуры. Интересно, что при дальнейшем нагревании непосредственно перед неизбежной потерей магнитного порядка и размагничиванием наблюдается неожиданный эффект повторного появления низкосимметричной структуры из доменных полосок [32]. Явления такого типа (обратный переход к состоянию с низкой симметрией при высоких температурах) наблюдаются в физических системах очень редко.

Очень интересные и оригинальные эксперименты были проведены авторами работы [33] с достаточно удаленными друг от друга одномерными цепочками из атомов кобальта, помещенными на поверхность платины с регулярной ступенча-

той структурой. Для таких цепочек удалось доказать одновременное существование как дальней, так и ближней ферромагнитной упорядоченности. Авторы трактуют полученные в эксперименте результаты в виде описания термических флуктуаций отдельных сегментов цепочки, составленной из ферромагнитно связанных атомов. При этом из-за наличия связанного с анизотропией энергетического барьера ниже некоторой пороговой температуры в системе возникает дальнедействующий ферромагнитный порядок. Стоит отметить, что атомы кобальта в таких цепочках по величине локализованных орбитальных моментов (а следовательно, и по энергии магнитной анизотропии) превосходят атомы в двухмерных пленках и объемных образцах кобальта. Как показывают представленные на рис. 5.24 результаты теоретических расчетов, магнитный момент (в пересчете на один атом) должен последовательно возрастать (за счет понижения координационного числа для атома в окружении) при переходе от объемной решетки к одноатомной плоскости, от плоскости к одномерной решетке и, наконец, к одиночному, индивидуальному атому. Зависимость момента от координационного числа проявляется, в частности, через локальный орбитальный момент, который обладает высокой чувствительностью к величине внутрикристаллического поля. Эти выводы подтверждаются результатами экспериментов, в которых было обнаружено, что орбитальный момент отдельного атома кобальта в пять раз выше момента такого же атома в объемном кристалле кобальта.

На рис. 5.24 приведены кривые намагничивания атомных цепочек кобальта при наложении поля параллельно и почти перпендикулярно к направлению цепочки. Наблюдаемое при $T = 45$ К поведение соответствует одномерной сверхпарамагнитной системе из спиновых «блоков» (составленных примерно из 15 атомов кобальта) внутри непрерывных цепочек со средней длиной примерно 80 атомов. Энергия магнитной анизотропии составляет $2,0 \pm 0,2$ мЭВ/атом, что при-

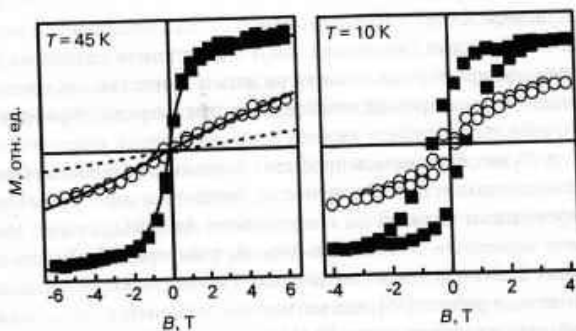


Рис. 5.24. Кривые намагничивания наборов монокристаллических линейных цепочек из атомов кобальта. Намагниченность вдоль направления цепочки, естественно, значительно выше, чем в перпендикулярном направлении, что отражает магнитную анизотропию. Отсутствие гистерезиса при 45 К свидетельствует о сверхпарамагнитном характере системы для этой температуры, а при 10 К система очевидно становится ферромагнитной. Перепечатывается с разрешения издателей из работы [33]

мерно в 50 раз выше значения для атомов кобальта в объемной ПГУ-структуре (плотная гексагональная упаковка) и примерно в 14 раз выше значения для атома кобальта в монослое на поверхности платины. При температурах ниже температуры блокирования ($T_b = 15$ К) начинают наблюдаться эффекты гистерезиса, что свидетельствует о возникновении ферромагнитного состояния с дальнедействующей упорядоченностью спинов, направленных вдоль оси легкого намагничивания. При этом остается неясным, насколько влияет на процесс намагничивания поляризация немагнитной платиновой подложки. Наличие такого влияния известно для сплавов и кластеров PtFe, однако пока нет свидетельств того, что между соседними цепочками в описываемом эксперименте может возникать взаимодействие, передающееся через подложку.

Аналогичные эксперименты проводились позднее с двойными, тройными и четверными атомными цепочками (а также с монослоями), и во всех случаях были обнаружены интересные эффекты, связанные с осцилляцией оси легкого намагничивания системы. Энергия магнитной анизотропии и коэрцитивная сила при этом обычно соответствовали системам с размерностью D в диапазоне от 1 до 2 [34]. В противоположность упомянутой выше тенденции возрастания координации атомов Co, значения энергии анизотропии и коэрцитивного поля резко уменьшались при переходе от рассмотрения ординарных к двойным атомным цепочкам, затем возрастали (при переходе к тройным цепочкам), а позднее совпадали со значениями для атомарной плоскости. Ось трудного намагничивания во всех случаях совпадала с направлением цепочек, а ось легкого намагничивания располагалась в перпендикулярной к цепочке плоскости, но могла иметь в ней разные направления.

В этой связи интересно, что по данным работы [35] монослой железа на поверхности W (001) ведет себя подобно антиферромагнитному материалу, хотя железо относится к типичным ферромагнетикам. Этот результат противоположен ранее описанным ситуациям, когда некоторые немагнитные материалы в виде наночастиц становятся магнетиками (например, Au, Pd и Pt, как показано на рис. 5.19), и это еще раз демонстрирует возможность резких и существенных изменений характеристик веществ при переходе от объемных, трехмерных образцов к наноразмерным.

В разд. 3.1 гл. 5 уже обсуждалась проблема взаимодействия отдельного атома с кристаллической поверхностью. В частности, было показано, что магнитный момент атома переходного металла на поверхности Ag (001) должен уменьшаться (по сравнению с моментом свободного атома), а внутри объемного образца серебра этот момент должен исчезает полностью. Полностью противоположная этому ситуация описана в работе [36], где магнитные моменты отдельных атомов или наночастиц кобальта на поверхности Pt (111) очень сильно возрастают благодаря наличию орбитального момента и образованию сильной спин-орбитальной связи с платиновой подложкой.

Одним из наиболее важных и современных средств исследования магнитных свойств наноматериалов является метод рентгеновского магнитного кругового дихроизма, обозначаемый аббревиатурой XMCD [37], позволяющий с высокой точностью одновременно изучать магнитную поляризацию, элементный состав и

характеристики поверхности. В методе используется рассеяние света с круговой (левой и правой) поляризацией на краях (полосы) поглощения адсорбированными атомами на исследуемой поверхности. Сигнал XMCD соответствует разности между результатами двух измерений вдоль оси магнитного поля. Величина сигнала сильно зависит от спина атомов, что позволяет разделить значения спинового и орбитального моментов, используя правило сумм [38].

5.5. Размерные эффекты, выявляемые магнитно-резонансными методами

5.5.1. Ядерный магнитный резонанс

Использование метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет определить две очень важные характеристики небольших металлических частиц, а именно величину так называемого *сдвига Найта* K и время ядерной спин-решеточной релаксации T_1 . Время T_1 связано с флуктуациями электронного спина и поэтому является характеристикой *динамической (магнитной) восприимчивости*, в то время как сдвиг Найта пропорционален *статической спиновой восприимчивости*. Как и вообще магнитная восприимчивость, эта величина может быть представлена в виде суммы нескольких разных составляющих. В частности, для атомов непереходных металлов основной вклад в сумму вносит контактное взаимодействие Ферми на изучаемом атоме. Для атомов переходных металлов основной вклад вносит член от поляризации так называемого атомного остова (атом, лишенный валентных электронов), противоположный по знаку члену контактного взаимодействия Ферми. Для объемных образцов платины величина K составляет $-4,3\%$. Кроме этого, может существовать и более слабое взаимодействие между спином ядра и электронной орбиталью.

Исходя из существования связи между магнитной восприимчивостью и спином, можно ожидать, что спектры ЯМР металлических микрочастиц будут проявлять температурные зависимости, которые могут быть соотнесены с квантовыми размерными эффектами. Например, известно, что восприимчивость частиц с четным количеством электронов при низких температурах обычно стремится к нулю, а частиц с нечетным числом электронов — расходится. Эта закономерность связана с распределением микрочастиц по размерам, вследствие чего можно ожидать, что она будет приводить к некоторым особенностям в распределении резонансных частот. Более того, поскольку *контактное взаимодействие Ферми* относится к локальной спиновой восприимчивости, спектр ЯМР даже при высоких температурах должен как-то отражать наличие градиентов, локальных неоднородностей и колебаний Фриделя вблизи поверхности. Степень проявления некоторых из этих эффектов связана с отношением поверхность/площадь изучаемых объектов, то есть должна быть пропорциональна d^{-1} , но может быть независимой от температуры.

Очень подробные и тщательные измерения кластеров платины с дисперсией распределения от 4 до 60% были проведены группой Шлихтера [39–41]. Было обнаружено, что форма ЯМР сигнала частиц ^{195}Pt сильно зависит от состояния повер-

ности кластера, то есть при рассмотрении поверхности мы должны учитывать и указывать, был ли кластер синтезирован непосредственно перед исследованием, или его поверхность подвергалась дополнительной обработке, например очистке или экспозиции в воздухе и водороде [39]. Время релаксации T_1 измерялось в зависимости от ориентации образца, что позволило обнаружить пик наиболее слабой спин-решеточной релаксации на резонансной частоте, соответствующей атомам Pt на поверхности кластера [40], а также получить соотношение, связывающее времена релаксации T_1 и T_2 . Кроме этого, было показано, что значения сдвига Найта испытывают микроскопические пространственные осцилляции в направлении радиуса кластеров [41].

Микроскопические частицы металла, которые очень часто используются в процессах химического катализа, обычно проявляют парамагнетизм Паули, и их магнитные свойства определяются как плотностью состояний на уровне Ферми, так и локальной плотностью состояний, связанной с величиной волновых функций на конкретных узлах решетки. Используя метод ЯМР, Ван дер Клинк исследовал магнитное поведение микрочастиц платины и золота при различных условиях обработки поверхности [42]. На рис. 5.25 показана форма ЯМР сигнала для кластеров Pt диаметром 1,7 нм с чистой поверхностью и с поверхностью, полностью покрытой водородом [43]. Бросается в глаза, что сигнал является очень широким и покрывает примерно 6% поля ЯМР, так что спектры могут быть зарегистрированы по последовательным точкам. Большая разница между значениями сдвига Найта для атомов на поверхности и внутри кластера объясняется изменениями электронной структуры. Положение связанного с атомами поверхности пика было определено ранее и соответствовало 1,100 Г/кГц, что значительно отличается от положения 1,138 Г/кГц для атома внутри кластера [44]. Предполагалось, что для таких кластеров справедливо правило Корринга, в соответствии с



Рис. 5.25. Полученные по точкам спектры ЯМР для атомов ^{195}Pt в виде платинового катализатора, нанесенного на подложку анатаза. Частицы имеют диаметр 1,7 нм, содержание платины — 4,4 вес.%. По данным работы [43]

которым практически все атомы платины обладают некоторым металлическим окружением. Однако измерения для частиц Pt (диаметром 9 нм) на цеолитовой подложке показали, что окружение не менее 50% этих частиц является неметаллическим [42]. Исходя из полученных данных, было выдвинуто предположение, что в таких кластерах происходит изменение состояния (переход металл \rightarrow неметалл) при диаметрах в диапазоне $0,7 < d < 1,2$ нм, причем переход зависит, возможно, и от взаимодействия адсорбатов на поверхности. Как видно из приводимых данных, наличие на поверхности покрытия из адсорбированного водорода существенно изменяет форму спектра, что доказывает сильную зависимость плотности состояний на уровне Ферми от химического состояния поверхности.

5.5.2. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный спиновый (иногда называемый электронным парамагнитным) резонанс (ЭПР) является наиболее прямым и удобным методом измерения электронной восприимчивости малых частиц, вследствие чего его очень широко используют при исследовании квантовых размерных эффектов [45]. Наиболее важными измеряемыми параметрами при использовании ЭПР являются величина сдвига g положения резонанса, ширина резонансной линии, время продольной релаксации и интегральная интенсивность сигнала, пропорциональная восприимчивости. ЭПР-спектр атомов и ионов расщепляется вследствие *сверхтонкого ядерного взаимодействия*, что и позволяет при достаточном разделении линий и точности измерений осуществлять идентификацию состава исследуемого образца. Как показано ниже, рассматриваемые нами очень небольшие кластеры (подобно атомам) обладают четко определенной структурой, позволяющей регистрировать и интерпретировать соответствующее сверхтонкое расщепление линий излучения.

Для объемных образцов из атомов легких металлов ЭПР электронов проводимости регистрируется по интенсивности одной линии, которая остается постоянной вплоть до температуры, определяемой условием энергетической щели Кубо $T \leq \delta/k_B$, ниже которой магнитное поведение элементов с нечетным числом электронов сразу начинает соответствовать закону Кюри. Расстояние между пиками для линии с лоренцевской формой определяется уравнением

$$\Delta H_{\text{пр}} = \frac{2(\Delta g_m)^2}{\sqrt{3}\gamma_e \tau_R}, \quad (15)$$

где Δg_m — значение сдвига g (линии излучения электрона в объеме по отношению к линии свободного электрона), обусловленного спин-орбитальным взаимодействием. Величина $\tau_R = f(T)$ соответствует времени релаксации сопротивления [45], связана с электрон-фононным рассеянием и обычно имеет монотонную температурную зависимость. Для легких элементов при температуре выше 77 К величина τ_R пропорционально обратной температуре.

Для частиц, размер которых не превышает толщину скин-слоя при измеряемой экспериментально частоте ЭПР (это слой в большинстве металлов составляет 0,5–3 мкм), к скорости релаксации сопротивления τ_R^{-1} добавляется член, свя-

занный с рассеянием электронных спинов на поверхности частицы, в результате чего скорость релаксации приобретает вид [45]:

$$\tau_k^{-1} = \frac{v_F}{d} + f(T), \quad (16)$$

чему соответствует ширина линии ЭПР

$$\Delta H_{pp} = \frac{2(\Delta g_e)^2}{\sqrt{3}\gamma_e} \left[f(T) + \frac{v_F}{d} \right]. \quad (17)$$

Для наночастиц зависящий от размеров дополнительный член уравнения превышает значение $f(T)$, в результате чего ΔH_{pp} становится обратно пропорциональным диаметру частиц, однако следует помнить, что уравнение (16) было получено в предположении классического характера процесса рассеяния. В случае достаточно малых частиц классическое описание должно быть модифицировано так, чтобы можно было учесть дискретность энергетического спектра системы. Квантовый аналог задачи и соответствующее ему решение были найдены Кувабата [46], который получил решение

$$\Delta H_{pp} = \frac{2(\Delta g_e)^2 \hbar v_e}{\sqrt{3}\gamma_e \delta} \left[f(T) + \frac{v_F}{d} \right], \quad (18)$$

отличающееся от выражения (17) лишь дополнительным множителем $\hbar v_e / \delta$, где $\hbar v_e$ — зеемановская частота электрона, а δ — ширина щели Кубо.

Поскольку величина $\delta \sim d^{-3}$, а функцией $f(T)$ при малых температурах можно пренебречь, ширина линии оказывается пропорциональной квадрату диаметра частиц, вследствие чего она очень быстро уменьшается с уменьшением размера кластеров. Этот эффект отчетливо заметен в экспериментах с небольшими частицами лития, для которых квантовые эффекты начинают проявляться примерно при диаметре 130 нм. Как показано на рис. 5.26, ниже этого значения ширина ΔH_{pp} ведет себя в соответствии с уравнением (18), а выше — согласно классической теории. В настоящее время считается общепризнанным, что именно этот квантовый размерный эффект позволяет легко наблюдать ЭПР электронов проводимости и в наночастицах более тяжелых элементов, так как в противном случае линии таких частиц становились бы слишком размыты, и их ширина могла бы достигать долей Тл [45].

Спектры ЭПР были получены также для кластеров ионов некоторых щелочных металлов (например, Na_3^{3+} и K_4^{3+}) в цеолитах, а также смешанных кластеров этих металлов в содалите и фюзите [48]. Регистрируемое при низких концентрациях сверхтонкое спектральное расщепление позволяет выявить в системе наличие четырех связанных остовов щелочных металлов, «обобщающих» неспаренный электрон, а при высоких концентрациях сверхтонкое расщепление полностью «стирается» из-за взаимодействия электронов и скорости спинового обмена. Ситуация выглядит следующим образом: если в каждую ячейку содалита с внутренним диаметром 0,6 нм попадает один кластер указанного выше типа, то в ре-

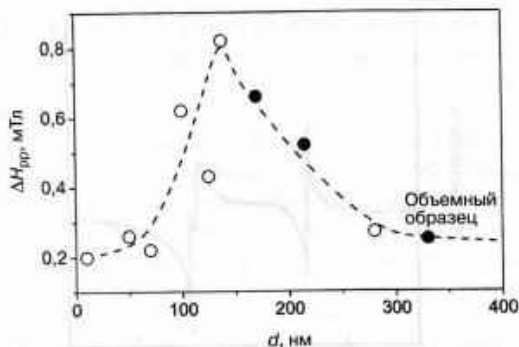


Рис. 5.26. Зависимость ширины линий ЭПР от размера частиц лития (осажденных на стеклянную пластину и покрытых парафином) при 293 К. Перепечатывается с разрешения авторов из работы [47]

в результате фактически возникает кристаллическая ОЦК-структура, содержащая до 2×10^{21} неспаренных электронов в 1 см^3 . При этом ионы Na_3^{3+} могут связываться антиферромагнитно, в результате чего ниже температуры Нееля (50 К) формируется новая фаза с дальним порядком [49]. В качестве других примеров описываемых систем стоит отметить поведение кластеров никеля и серебра в цеолитах [50].

В выполненной с участием автора данной книги работе [51] сообщалось об интересных наблюдениях кластеров из 12 эквивалентных атомов Pt в некоторых типах пористых минералов (цеолиты KL, фюзит натрия NaY, содалит). Поверхность частиц на стадии восстановления полностью покрывалась химически адсорбированными атомами H и D (можно отметить, что при комнатной температуре изотопы водорода легко замещаются под воздействием молекулярного водорода с другим изотопным составом). Показанный на рис. 5.27 (см. вклейку) регистрируемый спектр кластеров в NaY при этом оказался близок к изотропному (g около 2,36), что свидетельствует о сверхтонком взаимодействии атомов Pt при 68,8 Г. По мнению авторов, 12 атомов платины образуют икосаэдр, в центре которого находится еще один, третий, атом платины (который не проявляется в спектре из-за пренебрежимо малой величины сверхтонкого взаимодействия в этом положении), вследствие чего все соединение, вместе с адсорбированными атомами водорода, в целом соответствует комплексу $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^+$. Четко выраженная сверхтонкая структура свидетельствует о том, что это соединение следует рассматривать в качестве молекулы, а не металлической частицы. Химически адсорбированные атомы водорода связывают единственный валентный электрон атомов Pt, в результате чего комплекс теряет характерную металлическую проводимость. Более того, пока даже неясно, при каких размерах кластера мог бы осуществиться обратный переход в металлическое состояние в гипотетическом случае, когда с поверхности исчезли бы или были удалены все химически связанные атомы водорода.

В работе [52] были рентгеновские ЭПР-спектры нанокластеров Pd и Ni_3Pd с диаметром несколько нанометров, стабилизированных внутри полимерной матрицы.

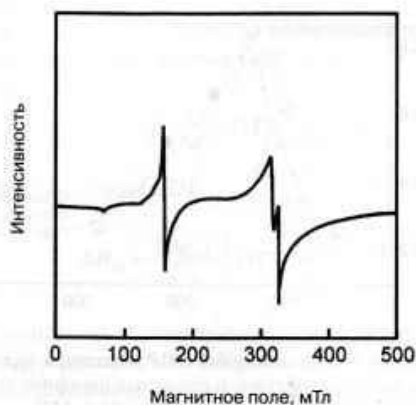


Рис. 5.28. Рентгеновская область ЭПР-спектра кластеров платины со средним диаметром 2,8 нм, помещенных в полимерную матрицу при температуре 4 К. Перепечатывается с разрешения издательства Elsevier из работы [51]

В качестве примера на рис. 5.28 приведен спектр для кластеров из чистого палладия. Основная особенность связана с наличием сдвига $g = 2,01$ (что заметно ниже значения $g = 2,2$ для объемных образцов Pd) и сильно выраженной второй гармоникой, демонстрирующей, что основное состояние кластера может быть триплетным. Рассматриваемые кластеры имеют диаметр 2,8 нм (то есть содержат большое число атомов), однако полученный результат напоминает о предсказанной в работе Мозелера и др. [53] возможности того, что кластеры Pd с числом атомов до 7 должны иметь триплетное основное состояние, в отличие от кубооктаэдрических кластеров (13 атомов), для которых основное спиновое состояние является нонетом (9-кратно вырожденным). Далее, в ЭПР-спектрах видна резкая спектральная линия с $g = 2,00$, что интересно сравнить с данными работы [54].

Ключевые моменты

- Магнитные свойства обычных объемных материалов связаны с коллективным поведением атомов и молекул. В отличие от них, молекулярные магниты отражают особенности отдельных молекул и не обусловлены взаимодействием с соседними молекулами.
- Молекулярные магниты представляют собой квантовые системы, и соответствующие им гистерезисные петли намагничивания отличаются дискретностью поведения.
- Спаривание спинов связано с большими координационными числами, вследствие чего при переходе от крупных, трехмерных кластеров к более мелким частицам, а также при рассмотрении двумерных (2D) и одномерных (1D) систем важную роль начинают играть некомпенсированные спины поверхностных атомов и молекул.

- Химически адсорбированные на поверхности кластера атомы и молекулы могут присоединять неспаренные электроны поверхности, понижая число некомпенсированных спинов и, следовательно, магнитный момент кластера в целом.
- Небольшие кластеры немагнитных материалов (таких как Pd, Au и Pt) могут обладать довольно высокими магнитными моментами главным образом именно благодаря таким некомпенсированным поверхностным спинам.
- Максимальное коэрцитивное поле соответствует кластеру, представляющему собой единый магнитный домен. Такая система возникает тогда, когда какой-то из характерных размеров частицы становится близким к длине магнитного обменного взаимодействия.
- Кластеры в виде единого магнитного домена ведут себя подобно «сверхспинам» и проявляют суперпарамагнитные свойства в тех случаях, когда энергия обменного взаимодействия меньше kT . При этом магнитные моменты «реагируют» на внешнее поле независимым образом, и для системы могут быть измерены параметры гистерезиса.
- Для переориентации намагниченности отдельных доменов или молекулярных магнитов необходимо приложить энергию, превышающую так называемую энергию магнитной анизотропии. Величина этой энергии пропорциональна объему отдельного домена и входит в показатель экспоненты для времени релаксации системы.
- В системах с высокой симметрией, образуемых антиферромагнитно связанными спинами, при некоторых условиях может возникать эффект магнитной фрустрации, который играет важную роль в их магнитном поведении.

Литература общего характера

- J.E. Gordan, Geometrically frustrated materials, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 37.
- P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao (eds), *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, vol. I, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- J.L. Dormann and D. Fiorani (eds), *Magnetic Properties of Fine Particles, North-Holland Delta Series*. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- S. Blundell, in *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- W. Wernsdorfer, Classical and quantum magnetization studied in nanometer-sized particles and clusters, *Adv. Chem. Phys.*, 2001, **118**, 99.
- W.P. Halperin, Quantum size effects in metal particles, *Rev. Modern Phys.*, 1986, **58**, 533.
- S.N. Khanna and A.W. Castleman (eds), *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, Springer, Berlin, 2003.

Цитированная литература

1. Ch. Barglik-Chory, Ch. Remenyi, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, Ch. Gould, Ch. Rüster, G. Schmidt, D.M. Hofmann, D. Pfisterer and G. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1639–1643.

2. S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
3. D. Gatteschi, R. Sessoli and A. Cornia, *Chem. Commun.*, 2000, 725 (feature article).
4. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature*, 1996, **383**, 145.
5. J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stöckli-Evans, H.U. Güdel and S. Decurtins, *Angew. Chem.*, 2000, **112**, 1667.
6. B.J. Jönsson, T. Turkki, V. Ström, M.S. El-Shall and K.V. Rao, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**, 5063.
7. A. Aharoni, in *Magnetic Properties of Fine Particles*. J.L. Dormann and D. Fiorani (eds), *North-Holland Delta Series*. Elsevier, Amsterdam, 1992.
8. J.E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 37.
9. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, **17**, 975.
10. S.N. Khanna and P. Jena, in *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao (eds), vol. I, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, 709.
11. B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A*, 1989, **41**, 399.
12. B.V. Reddy and S.N. Khanna, in *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao (eds), vol. I, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, 799.
13. M.S. El-Shall and A.S. Edelstein, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, A.S. Edelstein and R.C. Cammarata (eds). Institute of Physics, Bristol, 1996.
14. P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao, *Physics of clusters and cluster assemblies*, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters*. J. Jellinek (ed), Springer, Berlin, 1999.
15. I.M.L. Billas, A. Chetelain and W.A. de Heer, *Science*. 1994. 265. 1682.
16. A.J. Cox, J.G. Louderback and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 1993, **71**, 923.
17. B.V. Reddy, S.N. Khanna and B.I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* 1993, **70**, 3323.
18. R. Przenioslo, R. Winter, H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann and W. Wagner, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 54408.
19. S. Bandow and K. Kimura, *Z. Phys. D*, 1991, **19**, 271.
20. Y. Nakae, Y. Seino, T. Teranishi, M. Miyake, S. Yamada and H. Hori, *Physica B*, 2000, **284**, 1758.
21. Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakae, T. Teranishi, M. Miyake and H. Hori, *Physica B*, 2003, **329–333**, 1183.
22. M. Moseler, H. Hakkinen, R.N. Barnett and U. Landman, *Phys. Rev. Lett*, 2001, **86**, 2545.
23. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, 1990, **26**, 1397.
24. S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, CM. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 9778.
25. J.A. López-Pérez, M.A. López Quintela, J. Mira, J. Rivas and S.W. Charles, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 8045.
26. T. Schmauke, M. Menzel and E. Roduner, *J. Mol. Catal: A Chem.*, 2003, **194**, 211.
27. B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N.S. Gaibhiye, D. Kamer, R.N. Viswanath, J. Weissmüller and H. Gleiter, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 014422.
28. H. Zheng, J. Li, J.P. Liu, Z.L. Wang and S. Sun, *Nature*, 2002, **420**, 395.
29. M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann and F. Meier, *Phys. Rev. Letts.*, 1987, **59**, 2483.
30. D. Pescia, M. Stampanoni, G.L. Bona, A. Vaterlaus, R.F. Willis and F. Meier, *Phys. Rev. Letts.*, 1987, **58**, 2126.

31. R. Zdyb and E. Bauer, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 134420.
32. O. Portmann, A. Vaterlaus and D. Pescia, *Nature*, 2003, **422**, 701.
33. P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern and C. Carbone, *Nature*, 2002, **416**, 301.
34. P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 077203.
35. A. Kubetzka, P. Ferriani, M. Bode, S. Heinze, G. Bihlmayer, K. von Bergmann, O. Piezsch, S. Blügel and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 087204.
36. P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Diederichs, K. Kern, C. Carbone and H. Brune, *Science*, 2003, **300**, 1130.
37. G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 737.
38. B.T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 1943.
39. H.E. Rhodes, P.-K. Wang, H.T. Stokes, C.P. Slichter and J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 3559.
40. H.E. Rhodes, P.-K. Wang, C.D. Makowka, S.L. Rudaz, H.T. Stokes, C.P. Slichter and J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 3569.
41. H.T. Stokes, H.E. Rhodes, P.-K. Wang, C.P. Slichter and J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 3559.
42. J.J. van der Klink, Small metal particles studied by NMR, in *Physics and Chemistry of Finite Size Systems: From Clusters to Crystals*, P. Jena, B.K. Rao and S.N. Khanna (eds), vol. I. Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, 537.
43. Y.Y. Tong and J.J. van der Klink, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11911.
44. Y.Y. Tong, A. Wieckowski and E. Oldfield, *J. Phys. Chem. B*, 2002 **106**, 2434.
45. W.P. Halperin, *Rev. Modern Phys.*, 1986, **58**, 533.
46. A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **29**, 902.
47. K. Saiki, T. Fujita, Y. Shimizu, S. Sakoh and N. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1972, **32**, 447.
48. B. Xu and L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**, 2843.
49. R. Scheuermann, E. Roduner, G. Engelhardt, D. Herlach and H.-H. Klauß, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 144429.
50. J. Michalik, D. Brown, J.S. Yu, M. Danilczuk, Y.J. Kim and L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1705.
51. T. Schmauke, R.-A. Eichel, A. Schweiger and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3076–3084.
52. H. Hori, T. Teranishi, T. Sasaki, M. Miyake, Y. Yamamoto, S. Yamada, H. Nojiri and M. Motokawa, *Physica B*, 2001, **294–295**, 292.
53. M. Moseler, H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 2545.
54. T. Teranishi, H. Hori and M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 5774.

Дополнительная литература

- 1*. И.П. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
- 2*. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии* / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004 (2006, 2008). – 328 с.
- 3*. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ СИСТЕМ

6.1. Ограничения классической термодинамики

6.1.1. Формальное приближение

Говоря о термодинамике систем конечного и малого размера, связанных с нано-объектами, необходимо сразу точно определить, будем ли мы рассматривать замкнутую систему, представляющую собой *единый наноразмерный ансамбль*, или некую систему, представляющую собой набор *большого числа наноразмерных ансамблей*. В последнем случае мы должны учитывать, что наблюдаемые в эксперименте характеристики относятся к термодинамическому усреднению по всем ансамблям, входящим в рассматриваемый набор. При такой операции, как обычно, свойства отдельных ансамблей будут при усреднении неизбежно «исчезать», что влечет за собой некоторые ограничения в интерпретации термодинамических понятий. Вообще говоря, разработанный в обычной термодинамике формализм может быть использован и при описании большого числа очень малых систем, но лишь при условии, что мы каким-то образом можем ввести в уравнение для свободной энергии член, зависящий от размера микросистем. Учет размера в свободной энергии должен позволить получить соответствующие поправки в основные термодинамические характеристики системы, включая теплоемкость, температуру и характер фазовых переходов и т.д. [1].

До работ Гиббса основное термодинамическое выражение для внутренней энергии равновесного макроскопического ансамбля имело вид

$$dU = TdS - pdV, \quad (1)$$

связывающий ее изменение с бесконечно приращениями энергии, теплоты и объема. Гиббс обобщил это выражение, учтя дополнительно изменения числа молей различных компонент n_i , что позволило получить для систем с химическим и фазовым равновесием уравнение

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2)$$

в которое им были введены величины $\mu_i = (\delta U / \delta n_i)_{S, V, n_j}$, называемые химическими потенциалами компонент i . Следуя логике Гиббса, при рассмотрении малых систем следует продолжить обобщение, то есть записать уравнение для внутренней энергии с добавлением члена $U' dN$ в виде

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + U' dN, \quad (3)$$

где член
ным (а т
скопиче
он не ра
и важны
качества
ние для

Про
выше ч
вого ти
верхно
том, до
и прин
наибол
ствие ч
ны и п
станда
термо

При ра
ми, со
считат
предел
зике п
ги к ч
такого
са сис
напри
испол
и Бозе
тисни
ют по
ших а
вслед
термо
рых с
Ниже

1.

где член $U' = (\delta U / \delta N)_{S, V, n}$ будет зависеть от размеров и может быть назван системным (а не молярным!) химическим потенциалом. Этот член исчезает для макроскопических систем (в которых отсутствуют граничные и краевые эффекты), но он не равен нулю в микросистемах, где указанные эффекты являются заметными и важными. Т. Хилл в книге «Термодинамика малых систем» [1, 3] определяет U' в качестве «потенциала дальнейшего разделения» вещества и вычисляет его значение для нескольких наборов переменных.

Проблемы термодинамики малых систем не исчерпываются приведенной выше чисто формальной схемой, для которой задача сводится к определению нового типа химического потенциала (функции U'), позволяющего учитывать поверхностные или размерные эффекты и т.п. Более сложным является вопрос о том, до каких пределов остаются справедливыми и разумными основные понятия и принципы самой термодинамики. В очень малых системах часто теряют смысл наиболее общие концепции и представления макроскопической физики, вследствие чего исследователи должны с крайней осторожностью использовать термины и понятия. В следующем разделе очень кратко перечисляются некоторые из стандартных «ловушек», связанных с изменением смысла понятий и концепций термодинамики при описании микромира.

6.1.2. По ту сторону термодинамического предела

При рассмотрении макроскопических систем мы обычно имеем дело с ансамблями, состоящими из столь большого числа частиц N , что это число можно просто считать бесконечным, и это позволяет учитывать только наиболее вероятные распределения частиц по состояниям. (Понятие термодинамического предела в физике подразумевает существование конечного предела отношения свободной энергии к числу частиц при переходе $V \rightarrow \infty$ при $N/V = \text{const}$. Строго говоря, наличие такого предела должно быть доказано для каждой конкретной системы или класса систем, как предлагают некоторые монографии по статистической физике, например [1*]. — *Примеч. пер.*) Именно наличие почти бесконечного числа частиц используется в квантовой механике при получении распределений Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна, а в классическом пределе ($kT \gg \Delta E$) — для обоснования статистики Больцмана. В реальных системах флуктуации наблюдаемых величин имеют порядок $N^{-1/2}$, и ими можно вполне пренебречь при рассмотрении очень больших ансамблей. В наноразмерных системах число членов ансамбля часто очень мало, вследствие чего при малых значениях N иногда не имеет смысла даже говорить о термодинамическом пределе. В других случаях могут возникать ситуации, в которых обычные приемы расчета и представления должны быть скорректированы. Ниже перечислены некоторые из этих осложнений, требующие особого внимания.

1. Приближенное разложение факториала (известная формула Стирлинга) в простом виде теряет точность при малых значениях N , поэтому следует использовать развернутую формулу: $\ln N! = (N + 1/2) \ln N - N + (1/2) \ln(2\pi)$. Эта запись позволяет находить значение факториала с точностью до 1% при $N = 4$ и 6% — при $N = 2$, в то время как часто используемое в статистической термодинамике грубое приближение $\ln N! = N \ln N - N$ соответствует лишь 48,8% истинного значения при $N = 4$ и даже при $N = 15$ приводит к ошибке около 8%.

2. Практически всегда в статистической термодинамике можно учитывать лишь наиболее вероятные распределения, пренебрегая вкладом менее вероятных. Однако в малых изолированных системах распределение Больцмана, а также статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна перестают быть точными в обычных приближениях, так как при высоких энергиях «хвост» микроканонического распределения спадает не по экспоненте, а значительно быстрее. Отклонения при этом обычно обратно пропорциональны числу частиц в системе [2].
3. Далее, во избежание проблем, связанных с центром масс системы и т.п., при стандартных методах компьютерного моделирования статистических систем очень часто используются так называемые периодические граничные условия. Это фактически означает, что в системе остаются независимыми лишь $(N - 1)$ частиц, то есть во всех статистических формулах N изменяется на $(N - 1)$, а полную энергию следует находить умножением средней энергии частицы на $(N - 1)$. Такая замена не приводит к осложнениям при большом числе частиц, но при малых N результаты расчетов становятся все менее точными и теряют физический смысл. По этой же причине для малых систем из смеси частиц с разной массой перестает выполняться теорема о равномерном распределении энергии, в результате чего более легкие частицы могут по средней кинетической энергии превосходить более тяжелые [2].
4. *Для отдельных малых ансамблей, не взаимодействующих с окружением, очень важное значение приобретают тепловые флуктуации*, вследствие чего более полезным и точным становится определение термодинамических функций с использованием усреднений по времени [3]. Возможность связанных с флуктуациями эффектов была подтверждена прямыми экспериментальными наблюдениями очень больших флуктуаций плотности в ансамбле из 10^6 – 10^7 молекул циклогексана, заключенных в слое толщиной всего 1–3 нм между двумя пластинами слюды. При этом время релаксации наблюдаемых флуктуаций составило более 1 минуты [4–6].
5. Принципиально важный эффект, основанный на *флуктуационной теореме*, связан с временным масштабом процессов. В соответствии со *вторым законом термодинамики* любая неравновесная система должна стремиться к равновесию, причем этот спонтанный процесс является необратимым и связан с производством положительной энтропии. В системах конечных размеров эта закономерность может нарушаться, что можно описать на примере малой системы из небольшого числа атомов благородных газов А и В, которая в исходном состоянии является неравновесной, то есть атомы в ней не перемешаны полностью (например, они могут располагаться на разных сторонах сосуда). Согласно второму закону, в такой системе должен начаться непрерывный процесс перехода к равновесию, хотя при этом каждый атом по обе стороны воображаемой границы раздела движется независимым образом. Для больших систем процесс перемешивания действительно протекает необратимо и последовательно, но при очень малом числе атомов возрастает вероятность того, что (в результате того же независимого движе-

ния по с
сти сосу
системы
правиль
динами
вать, вре
вают тра
шаг наз
6. В качес
не граес
ни, а де
ного пр
мой рез
что мож
нием н
всего, с
возраст
длитель
щая те
тому
теорем
ни t с
или у

то ест
скол
получ
лоид
сте с
жен
кон
могл
экс
7. Изв
рыв
шип
зв
Поз
пол
но
лов
пар

ния по случайным траекториям) число атомов одного сорта в какой-то части сосуда окажется заметно больше, чем другого. Чем меньше размеры системы и число входящих в нее атомов, тем больше вероятность таких «неправильных» событий, приводящих к нарушениям второго закона термодинамики. Это означает, что значение энтропии системы будет флуктуировать, временами уменьшаясь, а не возрастая (в шутку такой процесс называют траекторией движения «пьяного матроса», типа два шага вперед, один шаг назад или вбок и т.д.).

6. В качестве альтернативы при изучении таких систем можно проследивать не траектории всех частиц в большом ансамбле в заданный момент времени, а движение лишь нескольких атомов ансамбля, но в течение длительного промежутка времени. В соответствии с известной эргодической теоремой результаты таких наблюдений или экспериментов должны совпадать, что можно описать следующим образом. В начале наблюдения за поведением нескольких выделенных атомов (или даже одного атома) мы, скорее всего, столкнемся с ситуацией, когда число траекторий, соответствующих возрастанию и убыванию энтропии, будет примерно равным, однако при длительном наблюдении баланс будет нарушаться, а затем постепенно общая тенденция начнет соответствовать направлению процесса, определяемому вторым законом. С математической точки зрения флуктуационная теорема связывает вероятность P наблюдения траектории в течение времени t с производством энтропии $\sum_t = X$ (знак X определяется возрастанием или уменьшением энтропии). Согласно теореме:

$$\frac{P(\sum_t = X)}{P(\sum_t = -X)} = \exp(X), \quad (4)$$

то есть стремление к равновесию имеет экспоненциальный характер. Несколько лет назад экспериментальное подтверждение этой теоремы было получено авторами работы [6], которые сумели проследить траекторию коллоидной частицы, захваченной в оптическую «ловушку» и двигавшейся вместе с ней относительно окружающих молекул воды. При этом было обнаружено, что поведение большого числа частиц ансамбля нарушает второй закон термодинамики в течение 2–3 секунд! Длительность таких нарушений могла быть и выше, так как время наблюдений ограничивалось точностью экспериментальных измерений.

7. Известно, что классические макроскопические системы обладают непрерывным шумовым спектром. В отличие от них наносистемы являются принципиально квантовыми, вследствие чего и процессы диссипации в них вызываются переходами между дискретными энергетическими уровнями. Поэтому «подслушивание» внутренних шумов такой системы в равновесии позволяет получать ту же спектроскопическую информацию, которую можно регистрировать при возбуждении переходов внешним полем, что и было доказано экспериментально при исследовании магнитных флуктуаций в парах рубидия и натрия [7, 8].

8. В квантовых системах на нанометрических масштабах длины теряет смысл определение *локальной температуры* [9]. В классических неравновесных системах локальная температура может быть определена на основе общего представления о потоках тепла из горячих участков к холодным, причем процесс теплопереноса, как обычно, носит экспоненциальный характер. Однако обмен энергией между квантовыми подсистемами также является «квантовым» и происходит за счет передачи только конечных порций энергии, вследствие чего флуктуации во времени локальной «температуры» становятся непредсказуемыми. В работе Хартмана и др. [9] определены минимальные размеры системы, ниже которых вообще нельзя пользоваться понятием и термином «температура». Используя простую модель струны из атомов углерода, авторы пришли к выводу, что минимальная длина цепочки, температура которой может быть разумно определена, составляет около 10 нм (менее 10^5 атомов). Данная проблема может иметь довольно важное значение при уже начавшемся практическом использовании некоторых нанобъектов. Например, в настоящее время углеродные нанотрубки уже начали применяться в устройствах и приборах, работающих при очень низких температурах (иглы сканирующих электронных микроскопов, микроэлектроника и т.п.), и в этих системах задача поддержания или даже формального определения точного значения локальной температуры может стать актуальной.

6.1.3. Разрушение концепции о фазовых состояниях

Описанные выше эффекты связаны со статистической физикой и основаны главным образом на нарушении привычных закономерностей при вычислении средних значений для статистических ансамблей малых систем. Рассматриваемые ниже явления и проблемы имеют более концептуальный характер, так как они также как бы «возникают» в связи с ансамблями малыми системами, однако, в отличие от предыдущих, эти явления и связанные с ними проблемы не исчезают при переходе к рассмотрению больших ансамблей тех же систем.

1. В некоторых системах теряет смысл *концепция фазовых состояний* вещества [10]. Выше мы неоднократно обсуждали проблему определения состояния кластера (следует ли относить конкретный кластер к металлам, твердым телам или жидкостям?) и отмечали, что микрокластеры по многим параметрам напоминают большие молекулы. В связи с этим можно вспомнить, что в физике есть много вопросов, которые бессмысленно задавать по отношению к отдельным молекулам. Бессмысленно пытаться определить точку плавления одной-единственной маленькой молекулы или изучать ее металлические свойства. Такие вопросы приобретают физический смысл лишь при рассмотрении очень больших молекул. Например, при изучении огромной молекулы ДНК можно говорить о ее проводимости или сравнивать денатурацию ДНК с процессом плавления. Более того, вполне представляется ситуация, когда отдельный участок большой биомолекулы денатурировался раньше других, в результате чего в этой молекуле одновременно сосуществуют две формы белка.

(Для сколь-нибудь сложных полимерных систем определить конкретные точки плавления вообще невозможно, так как процесс плавления «размывается» по интервалу температур, определяемому молекулярно-массовым распределением отдельных компонент, размером их кристаллитов, характером связи и т.п. — *Примеч. пер.*) Совершенно аналогично мы можем говорить о *сосуществовании в некотором температурном диапазоне* участков кластера, которые можно уподобить жидкости и твердому телу. В больших телах этому соответствует наличие одновременно большого числа твердых и жидких кластеров, причем их сосуществование может быть формально описано введением соответствующих скоростей переходов между состояниями. Проблема усложняется при рассмотрении малых кластеров, состояние которых может часто «переключаться» от горячего твердого состояния (с низкой потенциальной и высокой кинетической энергией) к холодному расплавленному (высокая потенциальная энергия в сочетании с низкой кинетической). В более крупных кластерах такие процессы могут быть описаны при введении учета меняющихся молярных фракций твердых и жидких кластеров в объеме частицы.

На рис. 6.1 приводятся для сравнения два набора из двух практически одинаковых по характеру кривых. Левый рисунок относится к хорошо извест-

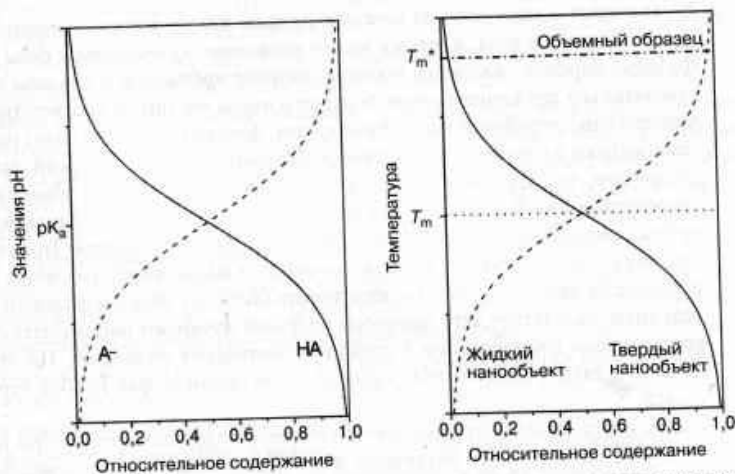


Рис. 6.1. Сравнение кривых кислотно-щелочного равновесия (слева) и равновесия твердой и жидкой компонент в нанокластере (справа). В отличие от объемных образцов с четко выраженной точкой плавления T_m^* (штрих-пунктирная прямая в верхней части рисунка), вещество в виде нанокластеров характеризуется сосуществованием двух фаз в широком температурном диапазоне по обе стороны от «пониженного» значения температуры плавления T_m (пунктирная линия в центре). Для заданной энергии (или номинальной температуры) в равновесном состоянии могут возникать большие флуктуации, в результате которых все вещество может попеременно оказываться то твердым, то жидким

ному химикам кислотно-щелочному равновесию (зависимость величины pH от мольного содержания кислотных и щелочных компонент), а правая — описывает зависимость температуры от мольного содержания фракций описываемых выше жидких и твердых нанообъектов. Различие систем проявляется в том, что на левом рисунке пересечение соответствует значению pK_a , а на правом — номинальной температуре плавления T_m , которая меньше температуры плавления данного материала T_m^* в объемной фазе. Как и при рассмотрении обычного равновесия между жидкой и твердой фазами, мы можем выписать простое уравнение равновесия и получить константу равновесия в виде отношения концентраций $K = [\text{жидкость}]/[\text{твердое тело}] = \exp(-N\Delta\mu/k_b T)$, где N — число частиц в ансамбле, а $\Delta\mu$ — разность свободной энергии (в пересчете на один атом или молекулу) для данного перехода. Из этого выражения сразу видно, что в случае малых ансамблей величина $|N\Delta\mu/k_b T|$ в области вблизи T_m будет очень малой из-за частых изменений знака $\Delta\mu$, в результате чего константа равновесия K будет близка к единице. В больших ансамблях для объемных систем, где число меняющихся состояние атомов N_A намного меньше полного числа N , величина $|N\Delta\mu/k_b T|$ становится огромной, а область «переключения» ее знака в области T_m^* становится исключительно узкой [10].

2. В некоторых микросистемах *исчезает разница между фазовыми переходами первого и второго рода, а также между понятиями компонента и фаза* [11]. Фазовые переходы являются кооперативными эффектами и связаны с согласованным движением очень большого числа частиц. В соответствии с критериями, разработанными Эренфестом, фазовые переходы делят на два типа, однако в случае малых систем они теряют силу и физический смысл. Дело в том, что для классификации по Эренфесту мы должны обнаружить ступенчатые или S-образные (сигмоидные) изменения для среднеквадратичных смещений атомов при изменении состояния кластера. Проблема связана с тем, что, как уже отмечалось выше, в малых кластерах могут при равновесии одновременно сосуществовать области с разным фазовым поведением, вследствие чего процессы перехода начинают напоминать скорее процессы изомеризации в сложных химических молекулах. По отношению к таким изменениям классическое правило фаз Гиббса теряет смысл.
3. Далее, очень маленькие кластеры и системы, содержащиеся внутри пор, могут принимать много различных форм, напоминающих по поведению фазовые состояния. Например, кластеры всех веществ (за исключением He) при достаточно низком значении внутренней энергии (условно назовем ее температурой) ведут себя подобно твердым телам, многие из которых имеют четко выраженную геометрическую структуру, однако часто не обладают симметрией, требуемой для построения периодических решеток типа кристаллов. При высоких температурах, в зависимости от определяющих структуру форм и силы потенциала взаимодействия, такие кластеры могут вести себя подобно жидкостям, а часто характеризуются расплавленным состоянием поверхности при лишь частично расплавленной центральной части.

Нек
яни
мов
ат
поз
4. Мо
нес
нос
пер
Так
тре
Огр
чис
суш
но
тур
вы
ки

Если
ния веще
станут оч
размера
появятся
Переходы
что доказ
бенности
скрытая т
ром темп
высока, ч
лярного в
наблюдат
тервале, д
являются
гетически
гий осно
кость буд
соответст
Еще
делирова
состоит в
равновес
жем при
тельном
и структу

Некоторые кластеры демонстрируют экзотические промежуточные состояния, при которых в атомарные перестановки вовлекается только часть атомов, как это происходит, например, в кластере Li^{3+} , в котором центральный атом всегда сохраняется, в то время как остальные атомы обмениваются позициями [10].

4. Молекулы, двигающиеся в ограниченном пространстве узких пор (лишь в несколько раз превышающих размеры самих молекул), проявляют способность к разнообразным фазовым превращениям, которые можно назвать переходами наслонения, вид которых зависит от плотности и температуры. Такие переходы связаны с потенциалами одновременного взаимодействия трех тел или «осциллирующими силами» вблизи стенок пор (см. рис. 3.3). Ограничения на движения молекул внутри пор приводят к уменьшению числа ближайших молекул-соседей, вследствие чего кривые фазового сосуществования в системах газ/жидкость и газ/твердое тело могут существенно сдвигаться и изменяться, приводя к понижению критических температур [12]. Интересно, что при этом различные слои могут образовывать *новые жидкие фазы*, появляющиеся при температурах ниже новых критических точек. Более детально эти вопросы рассматриваются в разд. 4 гл. 7.

Если мы действительно начнем называть все описанные формы существования вещества фазовыми состояниями, то фазовые диаграммы для малых систем станут очень сложными. Более того, в таких диаграммах появятся зависящие от размера *новые критические точки*, а вместо привычных линий сосуществования появятся целые *полосы сосуществования*, зависящие от температуры и давления. Переходы между такими состояниями потеряют резкость и станут размытыми, что доказывают уже обнаруженные (но пока слабо изученные) необычные особенности кривых теплоемкости веществ в наноразмерном состоянии. Похоже, что скрытая теплота плавления в таких системах как-то «распределяется» в некотором температурном интервале, внутри которого теплоемкость вещества очень высока, что может быть следствием ангармоничности потенциалов межмолекулярного взаимодействия [13]. С другой стороны, в описываемых системах может наблюдаться даже *отрицательная теплоемкость* в некотором температурном интервале, для которого, возможно, условия сосуществования двух фаз кластеров являются необходимыми, но недостаточными [10]. Более того, дискретный энергетический спектр некоторых систем часто может иметь небольшую щель над энергией основного состояния, в результате чего при низких температурах теплоемкость будет уменьшаться скорее по экспоненте, а не по кубическому закону T^3 , соответствующему твердым телам с дебаевским энергетическим спектром [13].

Еще одна важная проблема экспериментальных измерений и численного моделирования поведения описываемых систем методами молекулярной динамики состоит в необходимости учета временного масштаба наблюдений и сохранения равновесия [10]. Образно говоря, наблюдая последовательно «снежки», мы можем прийти к выводу, что наша система является замороженной, однако при длительном наблюдении в системе могут произойти какие-то внутренние атомарные и структурные изменения, в результате чего система превратится в жидкость. При

численном моделировании мы должны проводить расчеты достаточно длительного периода развития системы, чтобы убедиться в достоверности и репрезентативности получаемых нами усреднений среднеквадратичных смещений.

6.2. Основы теории капиллярности

Два основных уравнения, описывающих капиллярные явления, были получены еще Юнгом и Томсоном (лордом Кельвином). Уравнение Юнга позволяет связать краевой (контактный) угол θ мениска жидкой капли на твердой подложке с поверхностным натяжением. Величина поверхностного натяжения связана с работой, необходимой для создания какой-либо поверхности (что и происходит, например, при разделении на части объемных твердых или жидких веществ) и измеряется в единицах свободной энергии на единицу площади или, соответственно, в единицах силы на единичную длину некоторой линии на этой поверхности. Последнее определение удобно тем, что оно позволяет легко интерпретировать уравнение Юнга на основе векторной диаграммы действующих в системе межфазных сил, представленной на рис. 6.2. В стационарных условиях компоненты сил, действующих вдоль поверхностей фазовых границ пар/жидкость/твердое тело, могут быть исключены из рассмотрения, что сразу приводит к соотношению

$$\gamma_w = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta. \quad (5)$$

Поверхности со значениями контактного угла $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ называются несмачиваемыми, со значениями $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ — смачиваемыми, а особый случай $\theta = 0^\circ$ соответствует непрерывно распространяющейся по поверхности жидкой фазе, создающей жидкие пленки.

Второе фундаментальное уравнение теории капиллярных явлений называется уравнением Кельвина и характеризует зависимость давления паров на поверхности небольшой сферической капли жидкости от параметров системы. Оно имеет вид

$$p(r) = p_0 \exp\left\{\frac{2V_m(l)\gamma_{lv}}{rRT}\right\}, \quad (6)$$

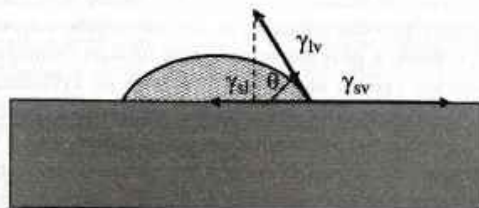


Рис. 6.2. Краевой угол θ мениска жидкости на твердой подложке, характеризующий равновесное состояние, возникающее при взаимодействии трех сил, то есть поверхностных натяжений γ_w (на границе твердое тело/пар), γ_s (на границе твердое тело/жидкость) и γ_{lv} (на границе жидкость/пар)

где p_0 — давление паров над бесконечно большой поверхностью того же вещества, γ_w — поверхностное натяжение на границе жидкость/пар, $V_m(l)$ — молярный объем жидкости, R — универсальная газовая постоянная и r — радиус капли. Из уравнения сразу следует, что небольшие капли менее устойчивы, чем крупные, и это легко объяснить из общефизических соображений. Дестабилизация малых капель обусловлена тем, что для их создания (в отличие от объемных образцов) необходимо затратить дополнительно заметную часть свободной энергии, равную $4\pi r^2 \gamma_w$.

Конечно, искривленная поверхность не должна обязательно представлять собой участок сферы, и можно показать, что в наиболее общем случае кривизна любой поверхности математически может быть описана пересечением двух ортогональных окружностей, как показано на рис. 6.3а. Обозначив через r_1 и r_2 радиусы большей и меньшей окружностей, можно получить обобщенное уравнение Юнга–Кельвина в виде

$$p = p_0 \exp \left\{ \frac{V_m(l) \gamma_w}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right\}, \quad (7)$$

которое переходит в (6) при условии $r_1 = r_2$.

Особо следует отметить, что величины r_1 и r_2 могут быть не только положительными, но и отрицательными. Положительный знак r соответствует выпуклой поверхности и описывает, например, мениск жидкости в смачиваемых капиллярах или порах (как показано на рис. 6.3б), а отрицательные значения r относятся к вогнутым менискам на смачиваемых поверхностях пор (рис. 6.3б) или на внутренней поверхности пузырей. Из одинакового значения давления паров на всей рассматриваемой поверхности вытекает важный принцип постоянства кривизны, то есть постоянство суммы $r_1^{-1} + r_2^{-1}$ во всех ее точках.

Учет знаков кривизны в уравнении (7) позволяет сразу продемонстрировать, что давление паров над смачивающей жидкостью в поре или капилляре должно быть всегда ниже, чем над объемной жидкостью, в результате чего конденсация жидкости в порах всегда происходит при давлениях ниже давления объемных па-

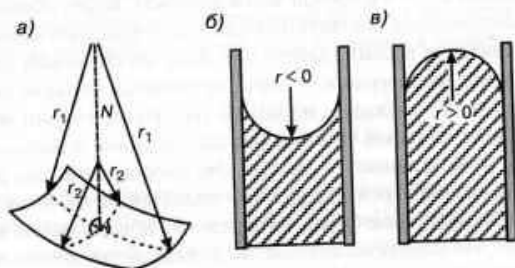


Рис. 6.3. (а) В общем случае кривизна любой поверхности может быть охарактеризована введением радиусов (максимального r_1 и минимального r_2) двух ортогональных окружностей. Смачивающая жидкость в порах образует вогнутый мениск с $r < 0$ (б), а несмачивающая — выпуклый мениск с $r > 0$ (в)

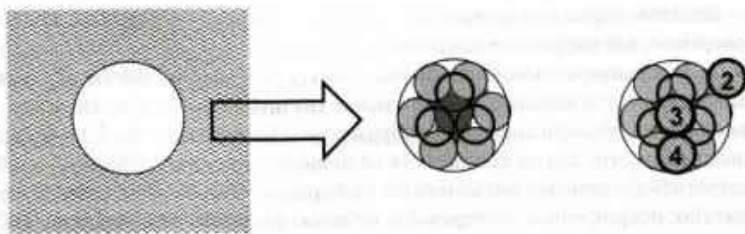


Рис. 6.4. Кластер из 13 атомов, «вырезанный» из внутренней части объемного и плотно упакованного материала, и оставшийся образец с порой. Справа показан кластер из 13 атомов с тремя добавленными к поверхности атомами (заштрихованные кружки с указанием соответствующих координационных чисел), что позволяет сравнить их с атомами на поверхности внутренней поры в объемном образце.

ров p_0 при той же температуре. Обратная ситуация (рис. 6.3в) реализуется лишь при условии $p > p_0$, свидетельствуя о том, что несмачивающая жидкость не может спонтанно заполнять узкие поры, и поэтому ее введение внутрь пор требует приложения дополнительного внешнего давления.

Для лучшего понимания физической природы возникающих поверхностных сил, полезно рассмотреть гипотетическую ситуацию, представленную на рис. 6.4. Представим, что мы смогли вырезать и извлечь из внутренней части объемного и плотно упакованного материала кластер из 13 атомов, в результате чего, как показано на рисунке, мы получаем изолированный, отдельный кластер и объемный образец с полостью (порой) такого же размера. Выделенный черным цветом центральный атом кластера координирован 12 окружающими его атомами, что соответствует его полной координации внутри объемной фазы, а каждый из атомов на поверхности кластера контактирует лишь с пятью ближайшими атомами-соседями, то есть характеризуется координационным числом 5. С другой стороны, добавляемый к поверхности кластера атом может быть, в зависимости от положения, связан с двумя, тремя или четырьмя атомами кластера (соответственно заштрихованные атомы 2, 3 и 4 в правой части рисунка). Таким образом, для достижения полной координации, соответствующей его положению в объемной решетке, требуется добавление восьми, девяти или даже десяти новых атомов. Описание состояния атомов на поверхности поры, оставшейся в объеме после удаления кластера, является более сложным, но можно убедиться, что они обладают более высокими координационными числами (а следовательно, и большей стабильностью), чем атомы на поверхности кластера. Это рассуждение еще раз свидетельствует о том, что давление паров внутри пор и полостей всегда ниже равновесного давления пара в объемной фазе (в нашем случае над поверхностью кластера). Для сравнения укажем, что координационное число каждого из атомов на поверхности планарного монокристалла (111) равно девяти.

Продолжая анализ представленной на рис. 6.4 ситуации, отметим следующее важное обстоятельство. При вырезании кластера, естественно, нарушаются все атомарные и молекулярные связи (независимо от того, являются ли они ковален-

тными,
кластера
ных атом
Благода
жении с
тем оди
ние сп
аддити
ются п
сил Ва
или во
деформ
ным м
заться
росы
что в
В
уравн

нию
бли
и не
дует
ду
миг
ни
не
об
лр

тными, ионными или силами Ван-дер-Ваальса), после чего на поверхности как кластера, так и внутренней поры остаются свободные валентности поверхностных атомов (химики называют их иногда просто висющими связями, dangling bond). Благодаря симметрии описываемой ситуации мы полагаем, что в первом приближении свободная энергия поверхности или поверхностное натяжение обоих систем одинаковы, независимо от степени кривизны. Строго говоря, это утверждение справедливо только в том случае, если парные потенциалы взаимодействия аддитивны, то есть дальнедействующие и многочастичные взаимодействия являются пренебрежимо малыми. Это условие хорошо выполняется для молекулярных сил Ван-дер-Ваальса, но часто нарушается в системах с металлическими, ионными или водородными связями [14]. Представляется также возможным, что процессы деформации и релаксации в вогнутых и выпуклых поверхностях протекают по разным механизмам, вследствие чего реальное поверхностное натяжение может оказаться зависящим от величины и знака кривизны поверхности. Эти сложные вопросы изучены пока недостаточно, поэтому ниже мы будем просто предполагать, что в большинстве случаев поверхностное натяжение не зависит от кривизны.

В окрестности критической точки для заключенной в узкую пору жидкости уравнение Кельвина может быть выписано в более детальном виде:

$$p = p_0 \exp \left\{ \frac{V_m(l)V_m(v)}{V_m(v) - V_m(l)} \times \frac{\gamma_v}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right\}. \quad (8)$$

Вдали от критической точки значением $V_m(l)$ можно пренебречь по сравнению с $V_m(v)$, и уравнение (8) переходит в (7), однако именно в интересной для нас ближней окрестности критической точки это упрощение является недопустимым и необходимо рассматривать уравнение Кельвина в общем виде. Кроме того, следует отметить, что при приближении к критической точке исчезает разница между жидкостью и паром, вследствие чего сила поверхностного натяжения γ_v стремится к нулю. В процессе адсорбции эффективные значения входящих в уравнение радиусов пор (r_1 и r_2) уменьшаются, что приводит к соответствующему изменению p . Далее, конденсация в порах (капиллярная конденсация) приводит к образованию многослойных адсорбированных пленок с возрастающей толщиной $l(p)$, и этот процесс описывается уравнением Кельвина в форме:

$$p = p_0 \exp \left\{ \frac{2V_m(l)\gamma_v}{RT} \left(\frac{1}{r_0 - l(p)} \right) \right\}. \quad (9)$$

При расчетах часто пользуются аналитическим видом зависимости $l(p)$, получаемым на основе теории Френкеля-Халси-Хилла [15], в которой предполагается формирование жидкостной пленки на плоской поверхности. Толщина пленки l в такой модели связана с давлением p формулой

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\alpha l^m, \quad (10)$$

где параметр α описывает взаимодействие между жидкостью и стенкой поры. Коэффициент m для жидкостей Ван-дер-Ваальса теоретически равен 3, но его экспериментально определяемые значения обычно лежат в диапазоне 2,5–2,7 [15].

Уравнение Кельвина в приведенной форме справедливо для процессов, происходящих в достаточно крупных порах и при температурах значительно ниже критической точки. Оно выводится с использованием некоторых перечисляемых ниже важных предположений, которые должны учитываться при применениях: (а) вблизи стенки колебания плотности пренебрежимо малы (см. разд. 4.2 в гл. 7); (б) рассматриваемая система является достаточно большой для определения поверхностного натяжения; (в) газовая фаза может приближенно считаться идеальным газом; (г) жидкая фаза является несжимаемой и (д) поверхностное натяжение может приближенно считаться равным значению для объемной жидкости при той же температуре [12].

6.3. Фазовые переходы в свободных каплях жидкости

В соответствии со сказанным ранее мы можем говорить о температуре фазовых превращений лишь в тех случаях, когда для рассматриваемых систем сохраняет смысл само понятие фазового состояния. Отклонения температур фазовых переходов в наноразмерных системах от стандартных значений для соответствующих объемных веществ были известны уже давно. В частности, можно отметить смещения точек замерзания и кипения известных жидкостей, получаемых в виде свободных, отдельных капель или кластеров, а также помещенных в пористые структуры разного типа (цилиндрические, шелевидные и т.п.). Сосуществование двух фаз в термодинамике определяется уравнением Клаузиуса–Клапейрона, в соответствии с которым вдоль кривой фазового равновесия справедливо условие

$$p(T) = p(T_0) \exp \left\{ - \frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_0 - T)}{RTT_0} \right\}, \quad (11)$$

где T_0 — эталонная температура, а ΔH_{vap} — молярная скрытая теплота испарения. Одновременно давление паров на искривленной поверхности должно удовлетворять уравнению Кельвина. При фазовом переходе величина p_0 в уравнении (6) определяется приведенным выше уравнением Клаузиуса–Клапейрона, что дает после подстановки соотношение

$$p(r) = p(T_0) \exp \left\{ - \frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_0 - T)}{RTT_0} \right\} \exp \left\{ \frac{2V_m(l)\gamma_{lv}}{rRT} \right\}. \quad (12)$$

Поскольку $p(r) = p(T_0)$, произведение двух экспонент в правой части должно равняться единице и

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_0 - T)}{RTT_0} = \frac{2V_m(l)\gamma_{lv}}{rRT}, \quad (13)$$

что может быть преобразовано к виду

$$\frac{T_b - T_b^*}{T_b^*} = \frac{\Delta T_b}{T_b^*} = -\frac{2V_m(l)\gamma_w}{\Delta H_{vap} r^2}, \quad (14)$$

где T_0 теперь соответствует точке кипения объемной системы $T_b^*(r = \infty)$ и $T = T_b$. Из этого следует, что возрастание давления паров в сферической капле приводит к понижению точки кипения T_b , то есть при заданном давлении паров точка кипения капли жидкости ниже, чем у объемной жидкости. С другой стороны, в смачиваемых порах мениск жидкости является вогнутым и радиус кривизны r отрицателен (рис. 6.3б), из чего следует, что давление паров ниже, чем в объемной фазе при той же температуре. Таким образом, мы приходим к выводу, что при заданном давлении точка кипения в порах должна быть выше, чем в объемной фазе, или (при заданной температуре) переход конденсация \rightarrow кипение должен происходить при более низком давлении.

Аналогичные рассуждения для сосуществования твердой и жидкой фаз приводят к уравнению Гиббса–Томсона, описывающего понижение точки плавления T_m свободного кластера (с энтальпией плавления ΔH_m), покрытого слоем жидкости [16]:

$$\frac{T_m - T_m^*}{T_m^*} = \frac{\Delta T_m}{T_m^*} = -\frac{2V_m(l)\gamma_w}{\Delta H_m r}. \quad (15)$$

При использовании всех приведенных выше формул следует учитывать, что они получены в предположении, что основные параметры (молярные объемы, скрытая теплота плавления и испарения, поверхность или поверхностное натяжение) равны своим значениям в объемной фазе и не зависят от размеров, что в рассматриваемых системах, конечно, выполняется далеко не всегда. Например, можно считать установленным, что по мере уменьшения размера частиц несколько уменьшаются и значения постоянных кристаллической решетки, и это, естественно, может приводить к возрастанию молярных объемов на несколько процентов. Уже давно в литературе ведется дискуссия относительно независимости энтальпии разных фазовых переходов от размеров системы, и мы рассмотрим эту проблему подробнее в разд. 8.1. Общепринятая точка зрения сводится к тому, что при учете связей *всех* атомов или молекул, заключенных в кластере или внутри ограниченной поры, их энтальпия плавления должна понижаться с уменьшением размеров системы, поскольку атомы на поверхности всегда имеют пониженные координационные числа, а поверхностный слой уже расплавлен. С другой стороны, очень часто авторы исключают из рассмотрения атомы поверхностных слоев (что можно сделать лишь при малой толщине этих слоев) и учитывают только атомы центральной части систем. В таких расчетах зависимость энтальпии от размеров действительно оказывается незначительной. Во многих случаях авторы пренебрегают также зависимостью поверхностного натяжения от размеров, что не всегда оправдано. Более подробное обсуждение этих сложных проблем и связанных с ними дискуссий читатель найдет в работах Синаноглу [17], Джанга и др. [18] и Вейсмюллера [19].

6.4. Эффект лотоса

На рис. 6.5 (см. цв. вклейку) слева показаны цветок и листья лотоса, которые обычно выглядят абсолютно чистыми и свежими в любом обстановке, независимо от окружающей их грязи и пыли. Замечательная способность лотоса к самоочищению даже сделала его символом священной чистоты во многих религиозных учениях Азии. Это интересное физико-химическое явление получило в современной науке название *эффект лотоса* и сейчас стало предметом интенсивных исследований. Хотя эффект лотоса пока изучен недостаточно подробно, однако уже ясно, что он, несомненно, обусловлен сложным сочетанием микроструктуры листьев и исключительно высокой гидрофобности их поверхности, которое вкратце описано ниже. В последние годы предпринимаются многочисленные попытки воспроизвести этот эффект на искусственно создаваемых поверхностях и с использованием синтезируемых, искусственных веществ, что показано на правой части рис. 6.5, где воспроизведена фотография из рекламы фирмы BASF.

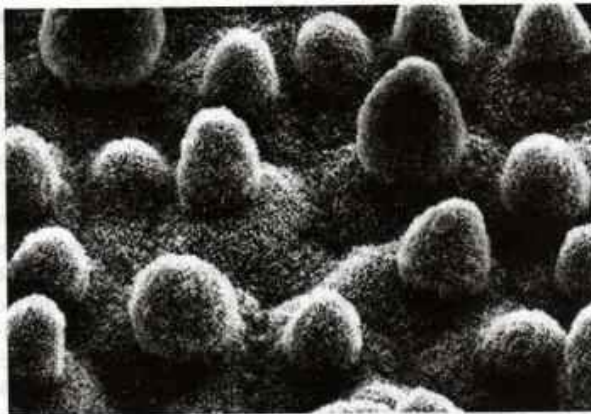
Отметим для начала, что эффект наблюдается не только у лотоса, так как у многих других растений большие участки поверхности за исключением корней также покрыты пленкой (называемой кутикулой, от латинского *cuticle* – кожица), состоящей из растворимых липидов в полиэфирной матрице и создающей гидрофобную границу раздела между растением и окружением. Статический краевой угол для капли воды, помещенной на листья разных растений, варьируется в довольно широких пределах, изменяясь от 28° (травяной покров тропических лесов, *Heliconia densiflora*) к 89° для вечнозеленых листьев магнолии (*Magnolia denudata*) и доходя до 160° на шероховатых листьях кольраби (*Brassica oleracea*) и самого лотоса (*Nelumbo nucifera*). Исследования выявили интересный факт, что все особые свойства листьев таких растений (водоотталкивающая способность, пониженная адгезия к частицам грязи и пыли, шероховатость поверхности) оказались взаимосвязанными [20]. Сканирующая электронная микроскопия позволила обнаружить очень сложную и разнообразную микроструктуру поверхности листьев (рис. 6.6), которая оказалась покрытой кристаллоидами (кристаллоидными образованиями) воска. Сочетание кристаллоидов с поверхностью образует очень сложный микрорельеф высотой 1–5 мкм, который и выступает ключевым фактором водоотталкивающей способности.

Возрастание краевого угла и сопутствующее этому повышение гидрофобности поверхности могут быть объяснены лишь совместным, кумулятивным воздействием трех факторов: (1) шероховатостью и особой формой поверхности; (2) наличием воздушных пузырьков, захватываемых элементами структурированной поверхности (в результате чего между жидкостью и поверхностью образуется сложная по форме воздушная «прослойка»); и (3) наличием на поверхности гидрофобных «волоков». Ниже эти факторы описываются и рассматриваются по отдельности.

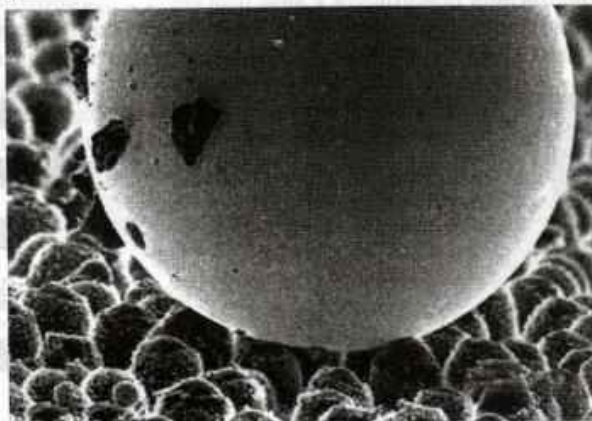
(1) Эффект шероховатости описывается законом Венцеля [22], который позволяет связать эффективный краевой угол θ' (для шероховатой или структурированной поверхности) с истинным или обычным значением θ (для гладкой поверхности того же материала) посредством уравнения

$$\cos \theta' = r \cos \theta, \quad (16)$$

в которой
 ляемую
 В обычн
 быть вы
 ситуации
 которых



а)



б)

Рис. 6.6. СЭМ-изображения систем, связанных с проявлением лотос-эффекта. (а) Микрофотография поверхности листа лотоса *Nelumbo nucifera*. (б) Капля ртути на поверхности листа таро *Colocasia esculenta*, напоминающая, образно говоря, лежащего на гвоздях индийского факира. Капли жидкости «скатываются» с таких листьев, унося с собой адсорбированные на поверхности частицы пыли и грязи (размером около 200 мкм). Перепечатывается из работы [20]. © 1997, Springer

в котором параметр r обозначает *степень шероховатости* поверхности, определяемую как отношение реальной площади поверхности к площади ее проекции. В обычных условиях, естественно, параметр r всегда больше единицы и может быть вычислен и измерен достаточно просто, однако, как будет показано ниже, ситуация серьезно осложняется для поверхностей с бороздками и впадинами, в которых могут захватываться микроскопические пузырьки воздуха. Электронно-

микроскопическое исследование восковых кристаллоидов на поверхности листьев индийского салата *Tropaeolum majus* показало, что для их поверхности $r = 4,7$ [23, 24]. Такая степень шероховатости теоретически приводит к повышению краевого угла для восковых кристаллов на кутикуле от обычного $\theta = 100^\circ$ до эффективного значения $\theta' = 145^\circ$, что оказывается, однако, недостаточным для объяснения реально наблюдаемого значения краевого угла, который оказался для этих листьев равным почти 180° .

(2) Оптическое исследование капель воды на поверхности листьев индийского салата при скольжении падения (освещение под малым углом) выявляет наличие блестящего слоя, возникающего из-за полного отражения света микроскопическими включениями или пузырьками воздуха, находящимися на поверхности раздела. В этой ситуации уравнение (16) теряет смысл, и для описания особенностей системы необходимо рассмотреть поверхность с более сложной структурой. На рис. 6.7 слева схематически представлены две проекции (сверху и сбоку) обычной поверхности с каплей смачивающей жидкости, а справа – две такие же проекции для композитной поверхности в виде плоскости с прямоугольными «колонками», на которых и располагается капля жидкости. Композитную поверх-

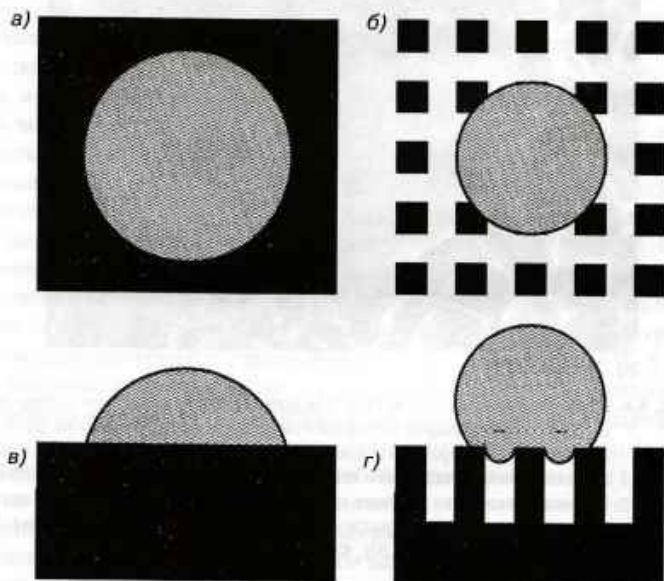


Рис. 6.7. Схематическое изображение видов сверху (а и б) и сбоку (в и д) капель жидкости на гладкой и композитной (микроструктурной) поверхности. Одинаковый материал подложки указан черным цветом. В левой части капля просто смачивает поверхность, а в правой – сложным образом взаимодействует с ворсинками (их площадь составляет около 30% общей) и воздушными включениями между ними, что приводит к резкому увеличению краевого угла

ность можно представить в виде сочетания двух разных поверхностей (плоской подложки и поверхности колонок), площадь которых может быть задана просто соответствующей долей или фракцией. Обозначим доли площади этих поверхностей через f и $(1-f)$, а соответствующие им значения свободной энергии или поверхностного натяжения через γ_d и γ_d^* , так как в обоих случаях речь идет о границе раздела твердое тело/жидкость. Для такой композитной поверхности уравнение Юнга для свободной энергии γ_d с учетом долей площади может быть записано в виде уравнения

$$\gamma_d' = f\gamma_d + (1-f)\gamma_d^* = \gamma_w - \gamma_w \cos \theta', \quad (17)$$

решая которое относительно $\cos \theta'$ получим выражение

$$\cos \theta' = \frac{f(\gamma_w - \gamma_d) + (1-f)(\gamma_w - \gamma_d^*)}{\gamma_w} = f \cos \theta + (1-f) \cos \theta^*, \quad (18)$$

соответствующее простому усреднению значений $\cos \theta'$ по двух разным подложкам, доля которых в площади поверхности составляет f и $(1-f)$. Такое усреднение создает новые и неожиданные возможности для варьирования интересующих нас величин. Например, если вторая подложка содержит газовую фазу, захваченную в пространстве между столбиками микроструктуры (то есть $\gamma_d = \gamma_w^*$), то мы получаем уравнение

$$\cos \theta' = f \cos \theta + (1-f) \left(\frac{\gamma_w}{\gamma_w} - 1 \right), \quad (19)$$

которое для гидрофобной подложки (то есть при условии $\gamma_w \ll \gamma_w^*$) переходит в

$$\cos \theta' = f(\cos \theta + 1) - 1. \quad (20)$$

Описываемая уравнением (20) зависимость эффективного краевого угла θ' от f представлена на рис. 6.8 для покрытой тефлоновыми ворсинками (микроколонок) поверхности. Доля ворсинок в общей площади составляет f , а общая картина соответствует показанному на рис. 6.7z контакту. В этом случае площадь взаимодействия второй подложки (ворсинки или микростолбики) с жидкостью может быть названа контактной, а сама вторая подложка может быть названа «ворсом». Стоит особо отметить, что краевой угол на описываемом покрытии из тефлона (при доле контактной поверхности воды ниже 1%) является очень высоким и достигает 175° [25]. Для сравнения укажем, что контактная площадь для капель воды на листьях лотоса составляет 2–3%.

(3) Очень интересные проблемы возникают при рассмотрении гидрофобности покрытых ворсинками листьев некоторых растений вида *Lady's Mantle Alchemilla vulgaris* [23], так как часто они могут считаться гидрофильными по отношению к поверхности листа, и краевой угол для них может быть меньше 60° . В результате такого неожиданного сочетания (гидрофобность поверхности и гидрофильность

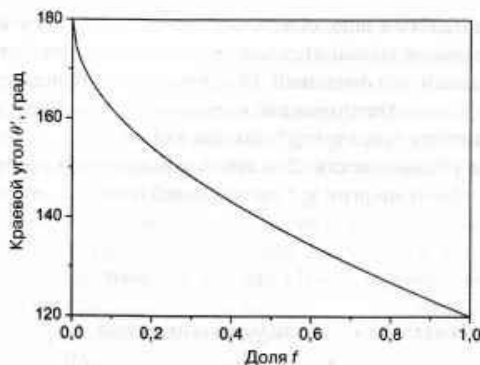


Рис. 6.8. Описываемая уравнением (20) зависимость эффективного краевого угла для капель воды от доли общей площади f , занятой структурированным покрытием

рельефа) микроскопические частицы или капли воды, конденсирующиеся непосредственно на листьях, могут подниматься по ворсинкам (снижая полную энергию за счет контакта с ними) к поверхности «ворса», а затем слипаться в почти круглые, более крупные капли. При этом процессе иногда наблюдается даже закрутка нескольких ворсинок в своеобразные пряди, на что расходуется часть поверхностной энергии [23].

Адгезия между каплями и ворсом является очень слабой из-за низких значений краевого угла, благодаря чему на адсорбцию расходуется лишь незначительная часть их энергии, и капли могут приобретать свою естественную, почти сферическую форму. В такой ситуации поведение капель на ворсинках практически перестает зависеть от свойств поверхности и почти полностью определяется величиной поверхностного натяжения составляющей ее воды или другой жидкости. Сочетание слабой адгезии с почти сферической формой приводит к тому, что коэффициент трения между каплями и ворсинками становится очень низким, в результате чего на высокогидрофобных покрытиях описываемого типа капли могут очень легко перемещаться и начинают «скатываться» даже при очень малых углах наклона поверхности. Например, на искусственных наноструктурных покрытиях (напоминающих очень плотную щетку из покрытых тефлоном ворсинок) капли воды начинают скатываться при углах наклона меньше 1° [25]. Очень интересно и важно, что понижение коэффициента трения и связанная с этим легкость перемещения капель наблюдаются не только на открытых поверхностях, но и при движении микрокапель внутри узких каналов. При движении в каналах во всех случаях решающим фактором, обеспечивающим легкое скольжение и скатывание капель, является наличие у покрытия соответствующей микрометрической или нанометрической структуры, так как в противном случае микрокапли потеряют способность к подъему по ворсинкам даже при небольшом внешнем давлении.

Стоит особо подчеркнуть то обстоятельство, что наноструктура реальных поверхностей листьев многих растений и других природных объектов часто прояв-

дается
на микро
номасш
ней и
жет при
Дру
моочиш
адгезии
тищам
хности
предст
ден для
двигак
делени
С т
тением
листья
не дол
потре
тем, ч
и даль
налич
вой «
кой ш
ко у р
котор
ства в
крыл
ристи
ют бо
наруж
Э
мерн
(напр
конт
В нем
дели
форм
работ
созда
при
полу
то ес
сти
одни

ляется одновременно на нескольких масштабных уровнях (что хорошо заметно на микрофотографии листьев лотоса, представленных на рис. 6.6а). Наличие разномасштабных рельефов позволило выдвинуть общую концепцию иерархии уровней или масштабов шероховатости, сочетание которых в некоторых условиях может придавать покрытиям сверхгидрофобность [24].

Другой интересной особенностью листьев лотоса является способность к самоочищению, объясняющаяся тем, что из-за малости контактной площади силы адгезии между описываемыми структурированными поверхностями и микрочастицами пыли или грязи также являются очень слабыми. Скатывающиеся с поверхности капли легко захватывают эти частицы и уносят с собой (как и капля ртути, представленная на рис. 6.6б). Естественно, что описываемый механизм не пригоден для удаления высокогидрофобных, отталкивающихся от жидкости частиц, но двигающиеся капли могут смещать или «катить» такие частицы, меняя их распределение на поверхности.

С точки зрения биологии интересно понять, почему вообще некоторым растениям понадобилось какие-то «стратегии» и методы самоочистки поверхности листьев. На первый взгляд кажется, что наличие воды, пыли или грязи на листьях не должно иметь значения для развития растений. По-видимому, биологическая потребность в самоочистке и создании водоотталкивающих покрытий связана с тем, что на увлажненных листьях возникают благоприятные условия для адгезии и дальнейшего развития разнообразных микроорганизмов, спор и т.п., так что наличие на листьях восковых кристаллоидов можно рассматривать в качестве первой «линии обороны» от патогенных агентов. В связи с проблемой биологической целесообразности стоит упомянуть, что эффект лотоса наблюдается не только у растений, но и у некоторых насекомых, особенно с крупными крыльями, которые насекомые не могут очищать своими лапками. Водоотталкивающие свойства в этом случае, как и у растений, способствуют самоочищению поверхности крыльев, повышая их гладкость и, соответственно, аэродинамические характеристики. (Стоит добавить к этому, что в последние годы исследователи проявляют большой интерес и к микроструктуре поверхности перьев птиц, в которых обнаруживаются почти такие же особенности и закономерности. — *Примеч. пер.*)

Эффект лотоса уже нашел важные технические применения. В принципе примерно на этом принципе создаются новейшие типы водоотталкивающих тканей (например, для спорта), в которых гидрофобность достигается за счет снижения контактных поверхностей и создания микроскопических включений воздуха. В некоторых случаях микроструктура материалов используется и для создания изделий, поверхность которых легко очищается от воды, грязи и т.д. Очень часто формирование защитной и репеллентной микроструктуры используется при обработке стеклянных поверхностей, что не только повышает привлекательность создаваемых изделий, но и предотвращает возможные повреждения поверхности при очистке в процессе эксплуатации. Очень важное применение эффект лотоса получил в последние годы в связи с развитием так называемой микрофлюидики, то есть приборов и устройств, в которых каким-то образом применяются жидкости и газы, протекающие по очень узким и мелким каналам. Известно, что при одинаковом перепаде давлений объем цилиндрического потока вязкой несжима-

емой жидкости пропорционален четвертой степени диаметра (закон Хагена–Пуазейля), что создает огромные трудности при использовании узких каналов. Кроме того, при течении ньютоновских жидкостей (к которым относятся большинство жидкостей и все газы) на стенках каналов всегда возникает так называемое «прилипание» потока к границе. В таких гидродинамических системах использование гидрофобных покрытий с требуемой микроструктурой позволяет обеспе-

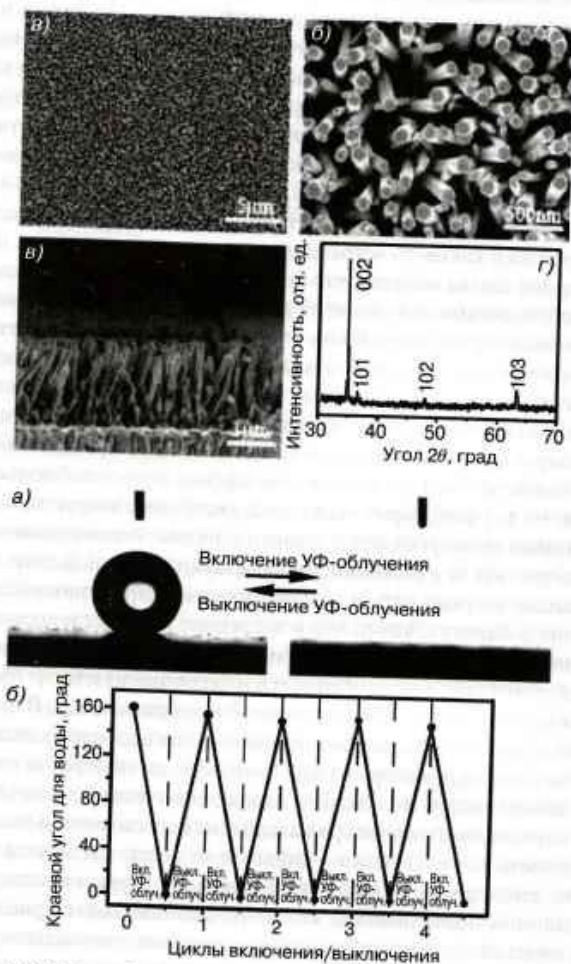


Рис. 6.9. (а) СЭМ-изображения пленок из наностержней ZnO с большим и малым увеличением, поперечное сечение системы параллельных наностержней и пример рентгеновской дифрактограммы (рисунок а–г в верхней части). (б) Фотографии капли и пленки, растекающейся после включения УФ-источника, а также соответствующее переключениям изменение краевого угла

чить скольжение граничного слоя, что существенно повышает пропускную способность каналов и создает много дополнительных возможностей [25].

В работе Фенга и др. [26] описан очень красивый и зрелищный эффект, наблюдаемый при использовании «умной» поверхности, состояние которой может мгновенно изменяться (от сверхгидрофобности к сверхгидрофильности) за счет облучения ультрафиолетовым светом. Рассматриваемая система показана на рис. 6.9 и представляет собой плоскость с закрепленным в вертикальном состоянии наноразмерными стержнями из ZnO, что практически совпадает с описанной выше системой ворсинок на поверхности и также может быть охарактеризовано введением соответствующей доли или степени покрытия площади. В обычном состоянии (без УФ-облучения) наностержни ZnO являются гидрофобными и капля воды располагается на них, как на листе лотоса, то есть практически без смачивания и с краевым углом около 160° . Предварительное объяснение эффекта, возникающего при УФ-облучении, заключается в том, что такое облучение, по-видимому, создает электрон-дырочные пары, которые разделяются по поверхности, в результате чего поверхность становится гидрофильной, и капля сразу растекается в виде сплошной пленки с эффективным краевым углом 0° , как на совершенно гладкой поверхности! При выключении УФ-освещения поверхность вновь становится высокогидрофобной, и пленка собирается в каплю.

Аналогичный эффект «переключения свойств» поверхности (от гидрофобности к гидрофильности) был обнаружен той же группой исследователей при изменении в узком диапазоне ($30\text{--}40^\circ\text{C}$) температуры кремниевых поверхностей со структурой в виде микроканалов, модифицированных поли(N-изопропил-акриламидом) [27].

В качестве возможных практических применений упоминавшегося выше спрея фирмы BASF (рис. 6.5) можно указать создание водоотталкивающих и грязеотталкивающих материалов для обуви и одежды за счет пропитки или нанесения пленочных покрытий. В этом конкретном случае, однако, необходимо решить некоторые технические проблемы, связанные прежде всего с тем, что используемые наноструктуры в некотором (а именно оптическом) смысле являются слишком большими, в результате чего обработанные поверхности могут казаться тусклыми или непрозрачными. Другая, общая для многих нанопокровов проблема обусловлена высокой уязвимостью защитных слоев и опасностью их быстрого повреждения или разрушения. Более серьезная научная проблема заключается в том, что наноструктуры часто являются олеофильными, в результате чего в них часто проникают разнообразные масла, приводящие к разрушению покрытий [21]. Во многих случаях для смачивания гидрофобизированных поверхностей могут использоваться различные поверхностно-активные вещества, обладающие очень низким поверхностным натяжением.

6.5. Классическая теория зародышеобразования

Известно, что фазовый переход из однородного метастабильного (пересыщенного или переохлажденного) состояния происходит посредством возникновения центров или *зародышей* новой фазы. Такие зародыши представляют собой

небольшие кластеры вещества в переходном состоянии, размеры которых непрерывно флуктуируют из-за присоединения или отщепления атомов и молекул. При достаточном развитии процесса размеры кластера достигают некоторого критического значения, соответствующего его устойчивому существованию, что и свидетельствует о реальном зародышеобразовании (нуклеации) новой фазы. В отсутствие дополнительных примесей или поверхностей зародышеобразование не может происходить в системах, где давление паров или концентрация растворенного вещества лишь ненамного превосходят значение насыщения для конденсированной фазы. Более того, давления и концентрация в системе могут повышаться достаточно долго и значительно превышать границы равновесия без всяких видимых последствий. В таких условиях фазовый переход происходит обычно очень резко и неожиданно, после чего наблюдатель видит конденсацию, то есть появление частиц новой фазы в виде тумана, капель или кристаллитов. Степень удаления метастабильного состояния от равновесия может быть весьма заметной, например очень чистая (не содержащая примесей) вода может быть охлаждена до температуры -40°C и лишь потом неожиданно перейти в твердое состояние. Существует даже эмпирическое правило, в соответствии с которым максимальное понижение ΔT температуры кристаллизации при переохлаждении расплава может составлять примерно 18% температуры плавления T_m [28].

В соответствии с классической теорией зародышеобразования при фазовых переходах изменение полной свободной энергии ΔG_{tot} , необходимое для образования в жидкости зародыша кристалла радиуса r , складывается из изменений свободной энергии для объема (ΔG_v) и для поверхности (ΔG_s), что приводит к уравнению

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4\pi r^3 \rho \Delta \mu}{3} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (21)$$

где γ — свободная энергия границы раздела, ρ — плотность объемной жидкой фазы, а $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов между объемными фазами в твердом и жидком состоянии [29]. Аналогичное выражение может быть получено для зародышеобразования твердой или жидкой капли из газовой фазы, а также для кристаллизации неэлектролита из раствора. При описании таких систем в уравнении (21) необходимо осуществить подстановку $\Delta \mu = -RT \ln x$, где в первом случае $x = p/p_0$ (отношение реального давления паров к давлению в насыщенном состоянии), а во втором $x = S/S_0$ (отношение реальной концентрации к концентрации в насыщенном состоянии).

Объемный и поверхностный члены в уравнении (21) пропорциональны соответственно r^3 и r^2 , что и обуславливает основные закономерности процесса. При очень малых размерах зародышей новой фазы в выражении для ΔG_{tot} доминирует поверхностный член ΔG_s , которому соответствует активационный барьер зародышеобразования ΔG^* , как показано на рис. 6.10б. В точке фазового перехода обе фазы находятся в равновесии, и величина $\Delta \mu$ равна нулю. Ниже этой точки система является перенасыщенной (значение $\Delta \mu$ становится отрицательным), причем

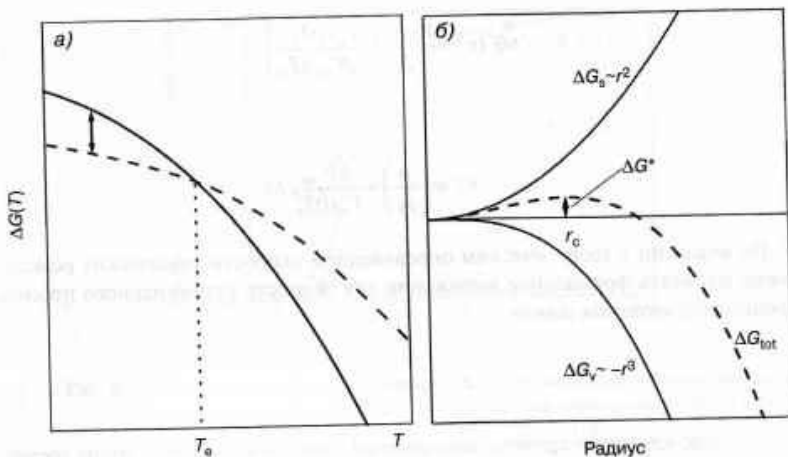


Рис. 6.10. (а) Зависимости молярной свободной энергии Гиббса от температуры для высокотемпературной и низкотемпературной фаз (непрерывная и пунктирная линии соответственно) вблизи точки равновесия T_0 . Расположенные ниже участки кривых соответствуют равновесному состоянию, а отрезок со стрелками характеризует разность химических потенциалов $\Delta\mu$ для переохлажденного состояния, то есть движущий термодинамический потенциал процесса кристаллизации. (б) Изменение вкладов от поверхности и объема в полную свободную энергию при кристаллизации от радиуса зародышей. Максимум величины ΔG_{tot} соответствует критическому радиусу r_c .

перенасыщение возрастает по мере роста различия температур (рис. 6.10а). Именно перенасыщение и создает движущую термодинамическую силу процесса кристаллизации.

Из уравнения (21) можно сразу получить высоту активационного барьера ΔG^* (при критическом значении радиуса зародыша $r_c = -2\gamma/\Delta\mu$) в виде:

$$\Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta\mu)^2} = \frac{4\pi r_c^2 \gamma}{3} \quad (22)$$

Значение $\Delta G^*(r)$ равно 1/3 от свободной энергии поверхности всего зародыша. С увеличением степени перенасыщения (то есть с ростом $\Delta\mu$) критический радиус уменьшается, а соответствующая энергия активации остается пропорциональной $(\Delta\mu)^{-2}$.

На практике экспериментальные исследования чаще проводятся при изменении не давления, а температуры, и для таких измерений уравнение (22) полезно преобразовать к зависимости от T , используя уравнение Гиббса–Томсона (15) при $r = r_c$. Для конденсации жидкости с нормальной температурой кипения T_0 такое преобразование приводит к уравнениям

$$\Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left(\frac{V_m(l)T_b^*}{\Delta H_{\text{vap}}\Delta T_b} \right)^2 \quad (23)$$

и

$$\Delta\mu = -RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{V_m(l)T_b^*} \Delta T_b. \quad (24)$$

По аналогии с теоретическим определением скорости химических реакций, можно написать формальное выражение для скорости стационарного процесса зародышеобразования в виде

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (25)$$

где J — число кластеров критического размера (образующихся за единицу времени в единичном объеме рассматриваемой среды), а J_0 — формально соответствует частоте столкновений в единицу времени (число столкновений/см³ с) для процесса конденсации из газовой фазы. Математическая зависимость величины J от степени перенасыщения p/p_0 в этой модели оказывается исключительно сильной. Например, повышение давления паров воды от $1,5p_0$ до $2p_0$ при температуре 0°C приводит к возрастанию скорости образования зародышей на 200 порядков величины (!), а дальнейший рост давления (от $2p_0$ до $4p_0$) добавляет к этому еще 81 порядок величины (рис. 6.11).

Из этого следует, что для кристаллизации из жидкого раствора (с концентрацией n частиц/см³) значение J_0 определяется свободной энергией активации процесса диффузии ΔG_D и имеет вид

$$J_0 = \frac{nkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right), \quad (26)$$

вследствие чего повышение степени переохлаждения приводит к уменьшению величины ΔG^* (и это понижение может быть найдено из уравнений типа (23) при замене T_b на T_m и ΔH_{vap} на ΔH_m) и одновременно повышает скорость зародышеобразования (нуклеации). С другой стороны, сопутствующее этому повышение вязкости системы уменьшает величину J_0 , и в результате действия двух конкурирующих механизмов при заданной степени переохлаждения достигается максимально возможная скорость зародышеобразования. Очень быстрое охлаждение системы может привести, как обычно, к образованию стекловидной системы вместо совокупности кристаллитов.

Описанная классическая теория зародышеобразования имеет важное значение для обеспечения *кинетического контроля кристаллообразования*, то есть для получения кристаллов нужного размера. Например, представим себе, что процесс начинается с появления в растворе зародышей твердой фазы, концентрация которых на начальном этапе, естественно, ниже критической. Если эти кристаллы

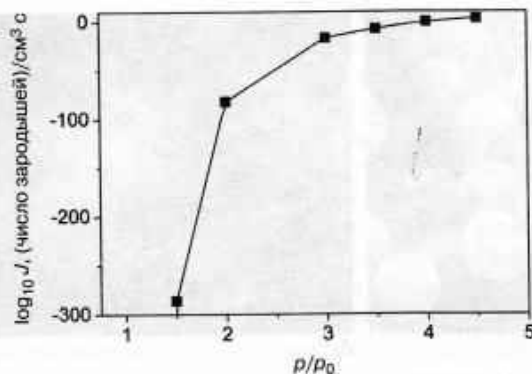


Рис. 6.11. Логарифмическая зависимость скорости зародышеобразования (для паров воды при температуре 0 °С) от степени перенасыщенности системы. Кривая построена на основе данных работы [28]

будут расти дальше по механизму аккреции (разрастания), то новые центры кристаллизации возникать не смогут, а уже существующие продолжат увеличиваться до полного расхода растворенного вещества. При таком механизме роста к концу процесса мы получим набор довольно больших кристаллитов с относительно однородным распределением по размерам. Поэтому, например, если целью технологического процесса является получение крупных монокристаллов, то его необходимо начинать с формирования в системе лишь ограниченного, небольшого числа зародышей твердой фазы, для чего степень перенасыщения раствора должна быть очень малой. Еще более удобным способом получения крупных монокристаллов может стать использование раствора со столь низким перенасыщением, что зарождение зародышей в нем вообще является маловероятным. Затем в такой раствор следует внести извне небольшое число затравочных зародышей и выращивать их до достижения требуемых размеров. В обратном случае (когда целью технологического процесса является получение большого числа мелких, наноразмерных кристаллитов) процесс следует начать с очень быстрого повышения степени перенасыщения системы. Качественно такой процесс описывается *законом Веймарна*:

$$\frac{1}{d} = \frac{kS}{S_0} \quad (27)$$

В этом уравнении k — специфическая константа (характеризующая свойства конкретной системы), S/S_0 — отношение концентрации начального состояния к концентрации насыщения (то есть начальная степень перенасыщения), а d — конечный диаметр формирующихся кристаллитов, величина которого обратно пропорциональна отношению S/S_0 .

Для получения коллоидной системы с близким к монодисперсному (в пределах ~ 5%) распределением размеров частиц можно рекомендовать проведение

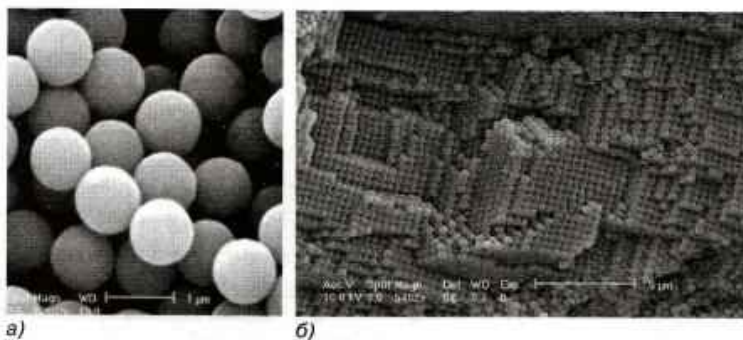


Рис. 6.12. (а) Сферические коллоидные частицы TiO_2 с близким к монодисперсному (с точностью ~ 5%) распределением размеров. (б) Кристаллический порядок в системе коллоидных частиц окиси кремния. По данным работы [30]

процесса синтеза в две стадии. На первом этапе осуществляется быстрое образование зародышей частиц, которые центрифугированием выделяются из раствора. В дальнейшем, на втором этапе роста эти зародыши выращиваются до требуемых размеров и форм при условиях, которые исключают возможность дальнейшего зародышеобразования в системе вообще. Метод позволяет формировать очень однородные (монодисперсные) кристаллиты типа показанных на рис. 6.12 [30].

Другой интересный пример использования зародышеобразования кристаллитов относится к проблеме создания «искусственных» дождей, то есть регулирования атмосферных осадков. При температуре -4°C необходимая для конденсации степень перенасыщения паров воды легко достигается введением в пары микрочастиц йодида серебра, кристаллическая структура которых совпадает со структурой льда, а размеры кристаллической ячейки очень близки [28]. Интересно отметить, что в других условиях такая близость кристаллографических характеристик могла бы понизить зародышеобразование и привести к формированию стеклообразного состояния. Такой процесс часто осуществляется использованием смеси растворителей, в которой каждая компонента является хорошим растворителем требуемого вещества, но не образует смешанных кристаллов (например, смесь воды и глицерина) [28].

Еще одним важным процессом, связанным с зародышеобразованием, является *созревание Оствальда* (физическое созревание эмульсий и т.п.), которое тоже может быть описано на основе уравнения Кельвина (6). Переписав уравнение (6) в виде условия равновесия для концентрации $S(r)$ частиц со средним радиусом r и усредненным поверхностным натяжением γ_s , получим выражение

$$S(r) = S_0 \exp\left(\frac{2V_m(s)\gamma_s}{rRt}\right), \quad (28)$$

где S_0 — концентрация насыщения над поверхностью макрокристалла (то есть в пределе $r \rightarrow \infty$). Уравнение (28) показывает, что для всех кристаллов конечного

размер
лов, на
цесс кр
более м
ние тем
сы на п
учитыв
весног
поскол
для бо
распре
логов
лением
Пр
ние γ_s
бодной
нормал
это от
быть о

Вы
поверх
шающ
сокой
имеет
ет тот
участ
что за
рых ме
ности.

размера выполняется условие $S > S_0$, вследствие чего в любом наборе кристаллов, находящихся в растворе с концентрацией, несколько превышающей S_0 , процесс кристаллообразования будет протекать по единому механизму, а именно более крупные кристаллиты будут увеличиваться за счет более мелких. Увеличение температуры ускоряет такой рост кристаллов, усиливая обменные процессы на поверхности, однако при планировании технологических методов следует учитывать также возрастание энтропии и связанное с этим увеличение равновесного числа дефектов в формируемом кристалле. Стоит также отметить, что поскольку созревание Оствальда связано с ростом крупных кристаллов и гибелью более мелких, его использование приводит к нежелательному расширению распределения кристаллов по размерам, в то время как основной целью технологов часто является именно получение частиц с моносферным распределением.

При более точных расчетах в уравнении (28) необходимо заменить отношение γ_i/r на более сложную величину γ_i/h_i , представляющую собой отношение свободной энергии γ_i (свободная энергия i -й грани кристалла) к расстоянию h_i по нормали от этой грани к центру кристалла [31]. В соответствии с законом Вульфа это отношение для находящегося в равновесии с окружением кристалла должно быть одинаковым для всех граней:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{const.} \quad (29)$$

Выписанное условие отражает требование минимизации свободной энергии поверхности кристалла и означает введение поправочных коэффициентов, уменьшающих и увеличивающих вклады от граней кристаллов, обладающих более высокой и, соответственно, более низкой поверхностной энергией. Закон Вульфа имеет простой физический смысл, например для игольчатых кристаллов отражает тот факт, что высокой поверхностной энергией в них обладают только узкие участки вблизи острых концов, имеющие очень небольшую площадь. Напомним, что закон Вульфа справедлив в отношении не очень мелких кристаллов, в которых можно полностью пренебречь энергетическим вкладом ребер и углов поверхности, как показано на рис. 6.13.

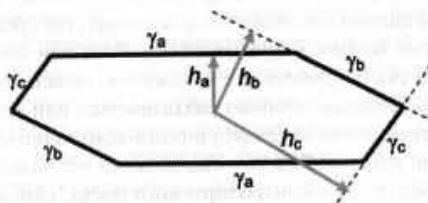


Рис. 6.13. Иллюстрация к закону Вульфа, в соответствии с которым при равновесии отношение γ_i/h_i должно быть одинаковым для всех граней кристалла ($\gamma_a < \gamma_c < \gamma_b$)

Для твердых электрохимических систем эффект остальдовского созревания становится понятным, если переписать уравнение (28) с использованием разности химических потенциалов $\Delta\mu = -RT \ln(S/S_0)$ или непосредственно в виде уравнения

$$\mu = \mu(r = \infty) + \frac{2\gamma W_m}{r}, \quad (30)$$

показывающего, что связанный с поверхностью потенциал создает электрохимическое взаимодействие между нанокристаллитами и объемным веществом, отделенным от кристаллитов раствором электролита. Такой эффект действительно наблюдается для нанокристаллов меди и серебра, отделенных от соответствующих объемных образцов электролитами, содержащими ионы Cu^+ и Ag^+ [32].

Еще один эффект, часто рассматриваемый в модели остальдовского созревания, относится к спеканию металлических частиц, имеющему важное значение для кинетики многих процессов и оценки срока службы нанокатализаторов на металлических носителях. Для таких систем было обнаружено, что реальные изменения энергии атома металла при уменьшении размеров наночастиц носят очень сложный и резкий характер. Расчеты на основе уравнения Гиббса–Томсона (при независимом от размера частиц поверхностном натяжении) оказались мало пригодными для удовлетворительного описания процессов спекания [33], и поэтому была разработана модель, предполагающая наличие в таких системах аддитивных парных связей, которая позволяет более точно характеризовать поведение частиц очень малых размеров.

Зависимость критического радиуса зародышеобразования r_c от свободной энергии описывается уравнением (22), вследствие чего концентрация зародышей зависит и от вклада энтропии в величину ΔG^* , что и учитывается в предлагаемой модели. Учет аддитивных парных взаимодействий приводит к тому, что очень небольшие отклонения радиуса частицы в области критических размеров могут приводить к существенному изменению характера процесса и дальнейшего развития формирующихся зародышей. Скорость роста частиц с радиусом меньше критического ($r < r_c$) при этом может оказаться отрицательной и частицы начнут уменьшаться или гибнуть, в то время как в обратном случае ($r > r_c$) скорость роста оказывается положительной, и частицы начинают увеличиваться в размерах, что и соответствует процессу физического созревания Оствальда. Такие эффекты, естественно, особенно сильно проявляются в системах, где средний размер частиц в исходном состоянии близок к критическому. Рост или сокращение размеров частиц приводят при таких процессах к искажению начальной функции распределения по размерам, которая начинает раздваиваться или «расплываться». Процесс роста в этом случае является диффузионно-контролируемым, а его особенности были подробно изучены Рейссом еще десятки лет назад [34]. Для описываемого процесса диффузионно-контролируемого роста, скорость которого зависит от радиуса частиц, им был предложен важный принцип развития исходного монодисперсного распределения по размерам. В соответствии с моделью Рейсса в таких системах существуют два разных варианта развития (для частиц с разме-

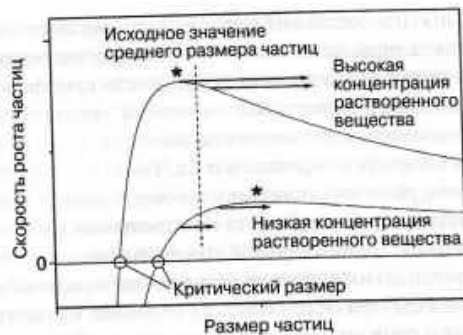


Рис. 6.14. Зависимости скорости роста кристаллитов от размера, демонстрирующие возможности эффектов фокусировки и дефокусировки распределения по размерам (верхняя и нижняя кривые соответственно). Максимумы диффузионно-контролируемой скорости роста частиц указаны звездочками. По данным работы [35]

рами чуть больше и чуть меньше критического радиуса), реализуемые при разных концентрациях растворителя, как показано на рис. 6.14 [35]. Скорость роста всех исходных частиц с увеличением их размера возрастает, но эти процессы происходят по разным механизмам. В обоих случаях скорость роста проходит через максимумы, положения которых указаны на рисунке звездочками. Все исходные частицы с $r > r_c$ быстро увеличиваются в размерах, а поведение более мелких носит сложный характер. В начале процесса более мелкие частицы ($r < r_c$) растут медленнее больших (что приводит к своеобразной «дефокусировке» функции распределения), но после прохождения максимума скорость их роста становится несколько выше скорости роста крупных частиц, в результате чего распределение частиц по размерам вновь частично «фокусируется». Наличие такого эффекта было подтверждено экспериментально [36].

6.6. Регулирование формы нанокристаллов

В описываемых процессах роста кристаллов каждый новый структурный элемент (атом, молекула и т.п.) может присоединяться к какой-либо из граней формирующегося объекта. В каждом акте присоединения энергия связи может быть разной, поскольку разные растущие грани характеризуются разной поверхностной энергией. Энергия связи, естественно, оказывается выше при фиксации элемента на поверхности с более высокой энергией, чем и объясняется более высокая скорость роста кристалла по направлениям, перпендикулярным к граням с высокой энергией и наоборот. Эти кинетические характеристики, основанные на законе Вульфа, одновременно определяют и форму выращиваемых при термодинамическом равновесии микрокристаллов. На первый взгляд проблема проста, так как кажется, что при одинаковых условиях из любых элементов с одинаковой кристаллической структурой должны формироваться монокристаллы одинаковой фор-

мы, однако в реальных процессах вид выращенных кристаллитов очень часто значительно отличается от предсказываемого теорией для равновесных условий. Это объясняется тем, что свободная энергия поверхности кристаллов может варьироваться в очень больших пределах и без изменений кристаллической структуры, например за счет частичного плавления растущих граней, адсорбции на них каких-либо микроскопических примесей и т.д. Такие незначительные изменения в составе и состоянии растущих поверхностей могут самым существенным образом влиять на кинетику процессов роста по отдельным граням, что в конечном счете и определяет форму образующихся кристаллитов.

Существует замечательный пример бесконечного разнообразия форм кристаллитов, образующихся при очень близких условиях из почти одинаковых зародышей. Речь идет о снежинках, представляющих собой очень красивые звездообразные микрокристаллы льда (рис. 6.15, см. цв. вклейку). Давно известно, что все снежинки имеют нормальную для льда гексагональную структуру с двумя типами поверхностей (рис. 6.16), а именно двумя гексагональными базисными (0001)-гранями (перпендикулярными к оси гексагональной симметрии и напоминающими торцевые грани карандаша) и шестью прямоугольными гранями, например, типа (1010), которые образуют призму и напоминают боковые, окрасненные грани карандаша.

С другой стороны, естественно, возникает вопрос о том, каким образом происходит образование снежинок со столь разнообразной морфологией. Кроме того, на первый взгляд кажется, что процесс их формирования противоречит описанному выше закону Вульфа. Как показали серьезные исследования, многообразие форм кристаллизующихся снежинок объясняется сложной зависимостью скорости роста поверхностей граней от температуры, в результате чего число возмож-

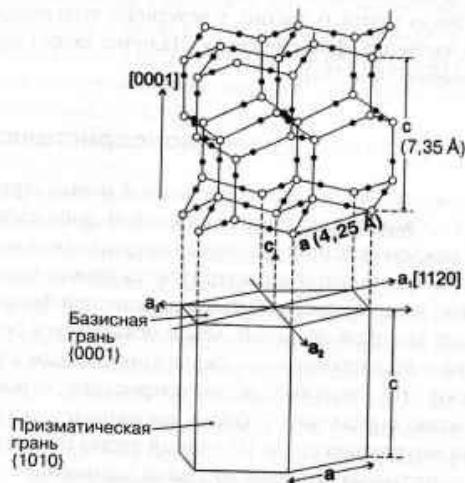


Рис. 6.16. Кристаллическая структура льда. Перепечатывается из работы [37]

ных ва
ставле
нико
турах
оказы
в резул
мер, пр
 R_{1010} , ч
структ
кой, в
(по от
в виде
станов
более г
жинки
вается
ром пр
Описа
щения
нию н
структ
рис. 6.

часто зна-
ловий. Это
т варьиру-
структуры,
ни на них
изменения
ным обра-
конечном

орм крис-
наковых за-
ивные звез-
известно,
туру с двуми
базис-
симметрии и
ими грани-
ковые, ок-

разом про-
роме того,
т описан-
гообразие
стью скоро-
о возмож-

ных вариантов структуры снежинок становится бесконечным. На рис. 6.17 представлена так называемая *диаграмма Накая*, демонстрирующая возможности возникновения разных форм снежинок. Эксперименты показали, что при температурах ниже $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ оба указанных выше типа граней формирующейся снежинки оказываются покрытыми очень тонким квазижидким слоем расплавленного льда, в результате чего скорости роста R на них могут значительно различаться. Например, при одинаковых прочих условиях скорость роста R_{0001} оказывается меньше $R_{10\bar{1}0}$, что и приводит к преимущественному образованию плоских, пластинчатых структур [37]. В диапазоне от -4 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхность (0001) перестает быть жидкой, в результате чего ускоряется рост кристаллитов вдоль гексагональной оси (по отношению к росту в других направлении), и начинают возникать снежинки в виде удлиненных иголок или призм. В области от -10 до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ оба типа граней становятся «сухими», однако при этом преимущественный рост происходит по более гладкой плоскости (0001), и в системе вновь начинают формироваться снежинки в виде пластинок. Лишь при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ все грани становятся одинаково гладкими, после чего возникает новый режим роста, при котором преимущественно образуются призматические и игольчатые кристаллы. Описанные формы соответствуют только области с низкой степенью перенасыщения, а рост перенасыщения и повышение влажности приводят к возникновению новых механизмов и закономерностей, в результате чего образующиеся структуры становятся все более разнообразными и сложными, как показано на рис. 6.17.

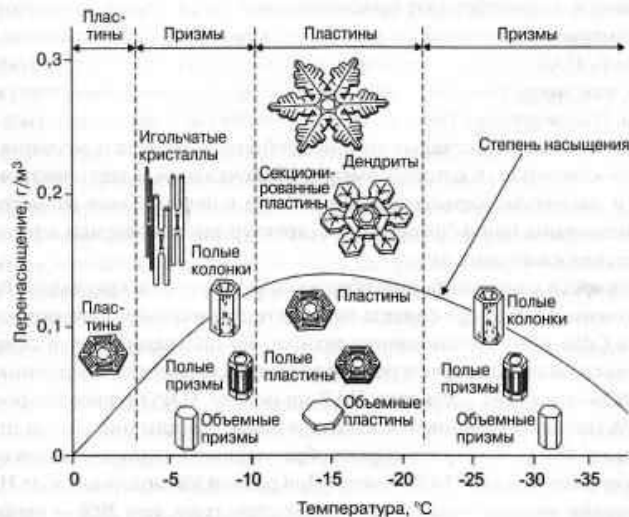


Рис. 6.17. Диаграмма, демонстрирующая связь морфологии снежинок с условиями образования, изменяющими скорость роста кристаллитов льда по двум типам граней. По данным работы [37]

Позднее аналогичная диаграмма, связывающая морфологию образующихся структур со степенью перенасыщенности и ионной силой раствора, была получена и для роста кристаллитов BaSO_4 [38]. (Заинтересовавшийся проблемой образования редких форм снежинок и диаграммами Укитиро Накая читатель может обратиться к гл. 5 научно-популярной книги Ф. Болла «Критическая масса». М.: Гелос-Династия, 2008. — Примеч. пер.)

В науке и технике можно привести множество примеров целенаправленного изменения формы растущих кристаллитов за счет варьирования условий роста. Для регулирования роста кристаллов можно вводить в раствор соли или поверхностно-активные вещества (ПАВ), изменять электрохимический потенциал при осаждении и т.п. В некоторых случаях требуемого результата можно добиться осаждением примесей из газовой фазы или синтезом на подложке. Изменения формы микрокристаллов могут приводить к очень важным изменениям характеристик материалов, так как от формы и размеров могут зависеть делокализованные электронные состояния в полупроводниках (гл. 4), магнитные свойства (гл. 5) и т.д.

Наиболее распространенный метод регулирования размеров и форм при формировании неорганических нанокристаллов связан с их производством в коллоидных растворах, содержащих различные ПАВ, которые могут изменять форму синтезируемых частиц по нескольким разным механизмам. При низких температурах такие ПАВ могут сильно связываться с контактными поверхностями, понижая их химическую активность, препятствуя агрегации и способствуя повышению растворимости органических компонент. При высоких температурах адсорбированные на поверхности молекулы ПАВ благодаря своей динамичности легко перемещаются и способствуют присоединению структурных элементов (например, мономеров) к поверхности растущего кристалла [39]. Особенно высокую подвижность ПАВ имеют на органических покрытиях из гибких молекул, благодаря чему они могут способствовать переносу функциональных групп вдоль поверхности. На следующих технологических этапах ПАВ могут удаляться из системы для нанесения эпитаксиального слоя требуемых веществ и создания структур типа «ядро—оболочка», в которых именно оболочка определяет электронные, оптические и магнитные характеристики объекта в целом. Такие же методы могут быть использованы при формировании структур так называемых сферических и несферических квантовых ям.

Возможности контроля формы образующихся при этом кристаллов были тщательно изучены на примере синтеза наночастиц известного полупроводникового материала CdSe [39]. Традиционная технология получения почти сферических частиц с гексагональной структурой (типа вюрцита) сводится к введению прекурсоров из 90%-х жидких растворов ПАВ на основе ТОРО (триоктилфосфин-оксид) и НРА (гексилфосфоновой кислоты) с последующим пиролизом при температурах выше 300 °С. Контроль формы образующихся нанокристаллов осуществляют, меняя соотношение ПАВ в смеси. При равной 8% молярной доле НРА в системе возникают «ограниченные» сферические структуры, при 20% — наностержни, а при более высоких концентрациях НРА — очень сложные трехмерные структуры из кристаллов своеобразных форм, напоминающих самые разнообразные объекты (карандаши, стрелы, деревья и т.п.). Анализируя механизмы процессов

роста, исследователи пришли к выводу, что обработка фосфоновой кислотой повышает поверхностную энергию некоторых граней относительно других, в результате чего эти грани приобретают способность селективно и сильно связывать некоторые ионы, что и изменяет форму растущих кристаллитов. Например, активные связи на поверхности граней (001) и (00-1) могут быть оборваны на поверхности, где формируются слои ионов Cd^{2+} или Se^{2-} соответственно, причем (из-за отсутствия симметрии инверсии в структуре вюрцита) такие как бы нейтрализованные поверхности ведут себя совершенно по-разному при взаимодействии с ПАВ. Например, предполагается, что НРА слабо реагирует с покрытыми анионами Se^{2-} поверхностями, но легко взаимодействует с поверхностями, покрытыми катионами Cd^{2+} . Иными словами, отсутствие симметрии инверсии в структуре вюрцита выражается (образно говоря, «отражается») позднее в различной скорости роста кристаллов по разным граням. В сочетании с упомянутой возможностью пассивации поверхностей сочетанием различных ПАВ этот эффект создаст много возможностей для регулирования формы растущих кристаллов или даже целенаправленного создания новых форм.

Известно, что в нанокристаллах CdSe реализуется режим квантового удержания (ограничения) экситонов, в результате чего ширина запрещенной зоны начинает сильно зависеть от формы микрокристаллов (см. разд. 4.5.1), и изменение отношения их длины к ширине может приводить к заметным смещениям положения некоторых энергетических уровней. Расчеты по теории псевдопотенциала предсказывают интересную возможность наличия в таких кристаллах эффекта пересечения двух высших занятых уровней при отношении длины к ширине около 3 : 2 [39]. Симметрия полупроводниковых материалов описываемого типа может меняться при облучении поляризованным светом, что создаст новые возможности контроля формы этих кристаллов, имеющих важные технические применения.

Очень эффективный пример регулирования формы частиц связан с процессом выращивания нанокристаллов типа ZnO по методу [40], при котором скорость роста и форма граней существенно зависят от концентрации используемого раствора цитрата. При нулевой концентрации кристаллы формируются в виде напоминающих карандаши стержней, однако с ростом концентрации цитрата отношение длины к ширине формируемых гексагональных кристаллитов начинает уменьшаться, что объясняется повышенной адсорбцией цитрата на базисных плоскостях и подавлением роста в направлении (001), как показано на рис. 6.18.

Область применения и возможности разнообразных методик регулирования формы выращиваемых кристаллов, основанных на обработке растущих поверхностей различными ПАВ, непрерывно расширяются. В настоящее время такие методы используются не только при выращивании полупроводниковых (типа CdS, ZnS и CdTe), но и при получении наночастиц некоторых металлов. Например, используя алкиламины, подавляющие рост металлических кристаллитов по граням (001) и (00-1), можно получать нанокристаллы меди в виде «дисков» [39]. В работе [41] сообщается о возможности модифицированной обработки поверхностей толуолом, что позволяет формировать кристаллиты золота в виде почти идеальных тетраэдров, икосаэдров и кубов, причем процесс роста оказался высокочувствительным к концентрации прекурсоров выращиваемых наноструктур золота.

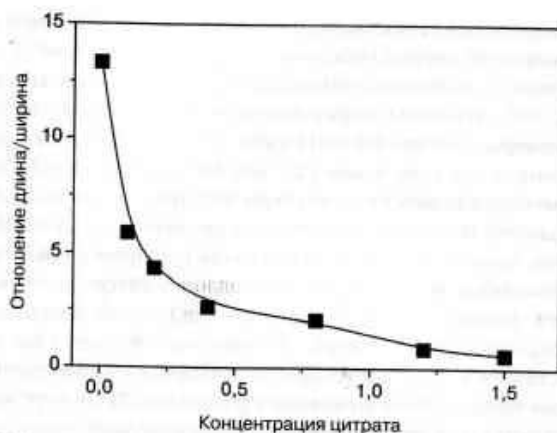


Рис. 6.18. Зависимость отношения длина/ширина для выращиваемых гексагональных кристаллитов ZnO от концентрации цитрата в растворе. По данным работы [40]

Регулирование скорости роста и формы кристаллов по этому же принципу может осуществляться также обработкой поверхности растворами разнообразных неорганических солей различной концентрации. На основе исследований роста нанокристаллов меди [42] было выдвинуто предположение, что основным параметром регулирования формы в этом процессе выступают анионы, хотя во всех случаях получаемые кристаллы имели ГЦК-структуру. Регулируя в этой системе избирательную адсорбцию и концентрацию ионов бромидов и хлоридов на гранях (001) и (111), удалось обеспечивать преимущественный рост кристаллов в направлении [110] или формировать кубические кристаллы. Отношение длина/ширина для получаемых при этом медных наностержней было максимальным при концентрациях NaCl или KCl около 0,6 мМ.

Любой процесс адсорбции понижает энергию граней и, следовательно, уменьшает вклад поверхности в полную энергию кристалла. Исходя из этого, можно даже предположить, что рост кристаллов в газовой фазе должен определяться почти исключительно поверхностной энергией, вследствие чего форма образующихся кристаллов должна существенно отличаться от формы равновесных структур в объемной фазе того же вещества. Однако исследования показали, что процессы выращивания из раствора также предоставляют много возможностей для тонкого контроля формы и структуры образующихся объектов. Например, на практике уже давно получают (в основном из растворов или с использованием шаблонов) разнообразные структурные варианты известного материала SiO₂, причем обладающие почти одинаковой поверхностной энергией [43].

С точки зрения практического использования в самых разных областях (оптоэлектроника, датчики и т.п.) исключительную ценность представляет материал ZnO, обладающий уникальными полупроводниковыми, пьезоэлектрическими и пирозлектрическими характеристиками. Используя методику термической суб-

ликации в системе твердое тело/газ и регулируя условия выращивания (температуру, давление, скорость газа-носителя и т.п.), известному специалисту Джонгу Вангу из фирмы Georgia Tech. [44, 45] удалось получить множество самых разнообразных по форме наноструктур в виде полосок, пружин, замкнутых колец, стержней, гребней, дуг, клеток и т.д., некоторые из которых представлены на рис. 6.19 (см. цв. вклейку). Ниже обсуждаются некоторые общие закономерности формирования таких объектов. Само разнообразие форм напоминает упоминавшиеся выше сложные структуры снежинок. (В качестве еще одного примера разнообразных форм, появляющиеся в относительно простых наноразмерных системах, можно отметить структуры, возникающие в коллоидных и мембранных системах, описанные, например, в работе [2*]. — *Примеч. пер.*)

Стоит особо отметить, что все эти морфологические образования сохраняют присущую вюрциту исходную гексагональную кристаллическую структуру. Материал получаемых объектов обычно представляет собой чередующиеся вдоль гексагональной оси слои положительно заряженных катионов Zn^{2+} и отрицательно заряженных анионов O^{2-} , в результате чего в системе возникает некоторый дипольный момент и возможность спонтанной поляризации в направлении этой оси. Регулирование скоростей процессов по трем главным направлениям роста создает множество возможностей для создания новых структур и их модификаций [45]. Основным параметром, определяющим характеристики процесса, выступает локальная температура в точке осаждения, хотя одновременно большое значение может иметь также наличие примесей и включений. Если гексагональная ось является одновременно и осью быстрого роста, то в системе возникают наностержни (структура в верхнем правом углу рис. 6.19), а при других условиях формируется, например, «колочая проволока» (вторая структура слева в нижнем ряду) с четко выраженной гексагональной осью и углом между «шипами», равным 60° .

Большой интерес представляют часто образующиеся в таких системах наноленты, формирование которых может происходить по трем разным механизмам, обусловленным взаимной ориентацией направлений быстрого роста и гексагональной оси. Речь идет о трех следующих вариантах: (1) направление быстрого роста совпадает с гексагональной осью; (2) направление быстрого роста перпендикулярно плоскости ленты (подчеркнем, что в этом случае противоположные поверхности ленты могут иметь разную полярность) и (3) гексагональная ось располагается в плоскости ленты, однако остается перпендикулярной к направлению роста [45]. Каждому из механизмов соответствуют свои структурные особенности и соотношения. Например, в последнем случае (верхняя левая структура на рис. 6.19) формирующиеся ленты имеют стандартную ширину 50–300 нм и толщину 10–30 нм, в отличие от формируемых по механизму (1) лент, которые всегда являются очень узкими (ширина ~ 6 нм). Наиболее сложные ленточные структуры образуются при механизме (2), когда из лент затем формируются очень длинные спирали или пружины с почти постоянным шагом и диаметром 500–800 нм (два изображения в верхнем ряду рис. 6.19). Кроме этого, могут образовываться спиральки с диаметром всего около 30 нм, составленные из скрученных нанопроволочек диаметром 12 нм, а также другие сложные образования, например в виде шестигранных «гаек» и т.п. Во многих структурах разнообразие объясняется последовательной сменой

направлений роста, понижающей накопление упругой энергии в формируемой системе. (Богатую информацию по этому вопросу, включая сайты в Интернете, можно найти в гл. 13 книги [3*]. — *Примеч. пер.*)

При нагреве ZnO в присутствии небольших количеств карбоната лития и окиси индия образуются «бесшовные» монокристаллические нанокольца с диаметром около микрометра, показанные на третьем снимке во втором ряду рис. 6.19 [47]. Такие сложные наноструктуры формируются в результате самоорганизации (самозакрутки растущих объектов) и последующего «спекания» поляризованных нанолент по третьему механизма роста, при котором заряды на противоположных поверхностях ленты компенсируются. На основе косвенных данных можно предположить, что быстрый рост плоскости в этом случае обусловлен наличием и сохранением в ленте какого-то планарного дефекта, который обеспечивает снижение энергии растущей ленты, но не изменяет ее полярности. Очень интересно, что образуются два типа нанокольца, в первом из которых гексагональная ось параллельна оси самого кольца, а во втором — направлена противоположно ей.

К настоящему времени, изменяя состав исходных материалов и используя различные типы оксидов раствора, удалось получить множество разнообразных морфологий структур из оксидных соединений. Например, в смеси ZnO и SnO₂ при высоких температурах второй компонент разлагается на Sn и O₂, в результате чего в системе возникают микроскопические капли жидкого олова, которые неожиданным образом располагаются на поверхности наностержней или даже нанолент, как показано на рис. 6.20 (см. цв. вклейку). Более того, предполагается, что такие капли могут выступать в качестве своеобразных центров, обеспечивающих катализ или преимущественную адсорбцию реагентов из газовой фазы и их кристаллизацию в перенасыщенных системах [45, 48].

На основе различных оксидов (типа SnO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, CdO, PbO₂ и т.п.) уже создаются нанометрические ленты из других соединений [49], и в этом ряду можно особо выделить получение микроскопических нанопружин на основе аморфного материала SiO₂.

Очень интересные и внешне эффектные варианты нанокристаллов и мезоскопических структур были получены при электроосаждении свинца с использованием специальных, высокоупорядоченных по структуре графитовых электродов. В экспериментах изучалась зависимость форм образующихся кристаллов от величины используемого потенциала восстановления [50]. Как показано на рис. 6.21, вблизи равновесного значения потенциала образуются кристаллы в виде икосаэдров, декаэдров, октаэдров и других фигур с прямоугольными или треугольными гранями, а повышение восстановительного потенциала приводит к появлению более сложных форм, которые можно назвать нанопроволоками, nanoшпательками, «стручками» и т.д. Архитектура образующихся структур зависит как от концентрации электролита, так и от степени отклонений потенциала по отношению к равновесию. В результате образования так называемых кристаллов-двойников (слияние по прилегающим граням) из тетраэдрических форм могут позднее образовываться полиэдры и их сочетания. Например, пять симметрично расположенных относительно оси тетраэдров могут сформировать декаэдр, а двадцать тетраэдров могут объединиться в трехмерную конфигурацию в виде икосаэдра [50].

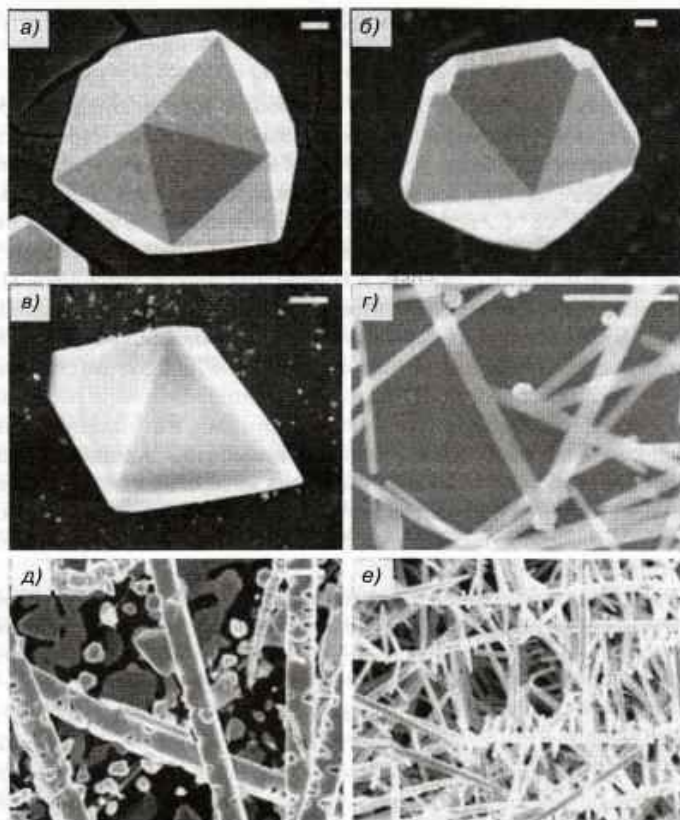


Рис. 6.21. Структурные разновидности нанокристаллов свинца, возникающие при электроосаждении с изменяющимся восстановительным потенциалом в растворах, содержащих 5 мМ нитрата свинца и 0,1 М борной кислоты. Потенциал в последовательности систем *a–e* равен $-0,8$ В; $-0,95$ В; $-1,1$ В; $-1,2$ В; $-1,7$ В и $-2,0$ В. Длина масштабных участков на всех рисунках составляет 500 нм, а время роста – 60 секунд. Перепечатывается из работы [50]. © 2004, American Chemical Society

Образование сложных структур может быть частично связано с процессами самосборки вещества. С другой стороны, в описываемых системах очень важную роль играют и молекулы ПВА, отделяющие кристаллы друг от друга и одновременно выстраивающие их в определенном порядке, например в цепочку (типа параллельно уложенных косточек домино) или даже в двух- и трехмерные сверхрешетки, что наблюдается для наночастиц BaCrO_4 [51]. Предполагается, что такие сверхрешетки могут обладать особыми оптическими или магнитными характеристиками, позволяющими применять их для создания фотонных кристаллов, запоминающих устройств и т.п.

6.7. Размерные эффекты в ионной проводимости твердых тел

Ионная проводимость играет огромную роль во многих твердотельных процессах и реакциях, а также при создании разнообразных технических устройств типа аккумуляторов, различных батарей, топливных элементов, химических фильтров, датчиков и т.п. [52, 53]. Перенос ионов (а следовательно, и проводимость) в кристаллической решетке таких систем обеспечивается наличием дефектов в виде вакансий. В чистых материалах возникновение вакансий при равновесных условиях связано с изменениями структуры и конфигурационной энтропией. При этом из-за условия сохранения электронейтральности всего материала возникновение любой вакансии в катионной подрешетке должно компенсироваться появлением в анионной подрешетке вакансии (или другого дефекта) с соответствующим знаком заряда. Число вакансий может быть, естественно, увеличено и легированием твердого тела многократно ионизированными атомами, и в последние годы именно этот способ чаще всего применяется для повышения ионной проводимости объемных материалов или их модификации для конкретных целей. При высоких температурах этот метод позволяет даже получать настолько высокую концентрацию дефектов, что вещество может переходить в состояние так называемой ионной сверхпроводимости.

В соответствии с описанной выше и представленной на рис. 2.3 упрощенной моделью, в которой атомы решетки представляют собой кубики, энергия, необходимая для введения атома в узел решетки, зависит от расположения этого узла. Например, «вставка» атома в ячейку $3'$ (на ступеньке роста кристалла) требует большей энергии, если атом «берется» из объема (где он стабилизирован шестью соседними атомами), а не с поверхности (где число стабилизирующих соседних атомов равно лишь пяти). Из этого сразу следует, что статистическая вероятность образования вакансий в поверхностных узлах всегда оказывается выше, чем внутри объемной фазы [32], то есть концентрация вакансий в поверхностном слое оказывается повышенной. Описанный механизм формирования вакансий приводит к тому, что при высокой подвижности носителей заряда ионная проводимость этого слоя всегда будет выше, чем в объеме, а при низкой подвижности носителей будет наблюдаться обратная закономерность [32], в зависимости от того, обладают ли носители заряда в этом материале низкой (соответственно, высокой) подвижностью [32]. Как и в случае других поверхностных эффектов, полная проводимость в системе (объемная фаза + граница кристаллического зерна) обратно пропорциональна размеру зерен. Эта зависимость может проявляться очень сильно, в результате чего, например, при температуре 500 К ионная проводимость нанокристаллов CaF_2 при уменьшении их диаметра от 200 до 9 нм возрастает на четыре порядка величины [32].

Кроме этого, очень важно, что в соответствии с уравнением (30) химический потенциал поверхности наноматериалов всегда отличается от потенциала в объеме на «поверхностный член», величина которого равна $2\gamma V_m/r$, что вносит дополнительную и существенную разницу между свойствами нанометрических и объемных материалов одного и того же состава. Например, нанокристаллы меди и се-

ребра обладают не равным нулю электрохимическим потенциалом, что существенно отличает их по физико-химическим свойствам от макроскопических кристаллов того же состава, получаемых из тех же электролитов Cu^+ и Ag^+ [32].

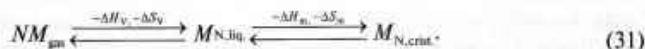
Основной метод создания и модификации материалов с ионной проводимостью заключается в создании на их поверхности контактного слоя из других веществ таким образом, чтобы носители заряда (электроны, дырки и ионы) в разных слоях такой двухслойной структуры имели разную энергию, например за счет различия параметров кристаллических граней и т.д. В равновесном состоянии такой системы между слоями должен происходить обмен носителями зарядов, приводящий к переносу избыточных зарядов и изменению концентрации дефектов на поверхности, а также в лежащем непосредственно под ней приповерхностном слое. Более того, в дальнейшем внутри поверхностных структур формируются объемные зарядовые зоны толщиной около 10 нм, которые изгибают края энергетических зон электронов и изменяют контактные потенциалы, в результате чего перенос носителей между слоями прекращается и устанавливается устойчивое равновесие. Структуры такого типа уже давно применяются, например, в радиоэлектронике, где специалисты пользуются переходами между слоями разных полупроводниковых материалов. Разница заключается лишь в том, что носителями зарядов внутри обсуждаемых наноструктур выступают ионы.

Особый тип размерных эффектов наблюдается в очень тонких слоистых материалах, ширина которых настолько мала, что пространственные зарядовые зоны прилегающих поверхностей начинают перекрываться. Такая ситуация была изучена в работе Сата и др. [52] для ионных гетероструктур из чередующихся слоев $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$. Полная толщина «стопки» таких слоев в экспериментах группы Сата оставалась примерно одинаковой (около 500 нм), однако при этом в очень широких пределах (от 16 до 430 нм) изменялась толщина индивидуальных двухслойных структур $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$. На рис. 6.22 (см. цв. вклейку) представлены зависимости коэффициента проводимости (вдоль поверхности) от температуры и периода структур, наглядно демонстрирующие связанные с размером и толщиной закономерности. Прежде всего, стоит отметить, что проводимость слоистых гетероструктур при всех значениях толщины оказалась выше проводимости объемных образцов из чистых соединений CaF_2 и BaF_2 , данные по которым приведены на рис. 6.22а для сравнения. При уменьшении периода структур (рис. 6.22б) в некоторой области сперва наблюдается небольшое возрастание проводимости, что можно назвать нормальным размерным эффектом, как и обозначено на рисунке. Однако при толщине структур около 100 нм (что примерно соответствует толщине двойного электрического слоя) наблюдается продолжающееся до толщины 16 нм резкое повышение проводимости, которое авторы и объясняют упомянутой выше возможностью перекрывания зон пространственных зарядов. При дальнейшем уменьшении толщины (в области < 16 нм) отмечается предсказываемый теорией очень резкий спад кривой, но стоит упомянуть, что он может быть обусловлен просто нарушением целостности нанопленок при столь малой толщине, после чего рассматриваемая модель теряет физический смысл [53].

6.8. Принципы самоорганизации

В создании наноструктур огромную роль играют процессы самоорганизации (самосборки веществ), происходящие на основе сложного сочетания молекулярных и надмолекулярных структур. В самосборке участвуют разнообразные типы взаимодействий между элементами (гидрофобные, электростатические, магнитные, капиллярные и т.д.), а также силы, обусловленные комплементарностью внешних форм взаимодействующих объектов. Эти взаимодействия и межмолекулярные силы позволяют обеспечивать требуемую «агрегацию» структурных элементов и создания из них более сложных структур и формирований. Сам термин «самосборка» остается пока плохо определенным и используется в разных контекстах, но в очень общем виде его можно сформулировать как «...процесс управляемого формирования из уже существующих компонент (разделенных или просто как-то различных частей неупорядоченной структуры) в результате обратимого и контролируемого соединения этих компонент в единое целое» [54].

Поскольку самосборка является равновесным процессом перехода от менее упорядоченного к более упорядоченному состоянию, мы можем ввести некий формальный принцип развития (основанный на простой аналогии с похожими процессами конденсации из газовой фазы или кристаллизации в газе и системах газ/жидкость) в виде:



При $N = N_A$ константа равновесия K на каждом этапе определяется величиной $\Delta G_i^* = -RT \ln K_i^*$, где $\Delta G_i^* = \Delta H_i^* - T\Delta S_i^*$ (верхний индекс в виде значка * показывает, что значение относится к полному превращению несмешанных реагентов в несмешанное конечное состояние). Поскольку конденсация и кристаллизация относятся к кооперативным эффектам, мы можем формально считать рассматриваемый процесс фазовым переходом первого рода при температуре T_i и $\Delta G_i^* = 0$, вследствие чего для него справедливо условие

$$\Delta H_i^* = T\Delta S_i^*, \quad (32)$$

еще раз демонстрирующее, что образование более упорядоченного состояния определяется соотношением между энтропией и энтальпией системы. При этом предполагается, что входящие в уравнение (32) величины ΔH_i^* и ΔS_i^* не зависят от температуры, хотя бы в некотором не очень широком диапазоне значений. Поскольку и энтропия, и энтальпия системы уменьшаются при переходе к более упорядоченному состоянию, мы можем понижать температуру до тех пор, пока $T\Delta S_i^*$ остается меньше ΔH_i^* , то есть пока суммарная величина ΔG_i^* остается отрицательной, а само упорядоченное состояние является термодинамически устойчивым. Эмпирически уже давно было обнаружено, что для большинства жидкостей при давлении в 1 атмосферу энтропия испарения составляет около 87 кДж/моль, причем около 2/3 этого значения связано с увеличением объема системы при перехо-

де жидкость \rightarrow газ примерно на три порядка величины. Сказанное означает, что при заданной температуре мы можем осуществить физический переход к более упорядоченному состоянию также повышением концентрации до уровня насыщения.

С другой стороны, нельзя забывать, что для рассматриваемой системы существует и процесс прямого перехода от газового состояния к кристаллическому (без прохождения промежуточного, то есть жидкого, состояния), который называется сублимацией. Такой прямой процесс можно осуществить, подбирая системы и условия таким образом, чтобы температура кипения T_b была ниже температуры плавления T_m ($T_b < T_m$), что эквивалентно выполнению условий неравенства:

$$\frac{\Delta H_v^0}{\Delta S_v^0} < \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0}. \quad (33)$$

Из выходящих в это неравенство параметров системы некоторому регулированию поддается только ΔS_v^0 , поскольку при низких давлениях он может быть повышен настолько, что система в своем развитии сможет «обойти» промежуточное фазовое состояние. Эквивалентом величины ΔS_v^0 в растворах выступает энтропия растворения жидкой двухфазной системы. Это означает проведение процесса в области низких концентраций, что позволяет изменять теплоту растворения за счет изменения растворителя.

Предложенная рекомендация часто оказывается недостаточной при работе со многими термодинамическими системами, но некоторые из них обладают дополнительно очень важным свойством, которое и называется способностью к самосборке (самоорганизации). Очень часто это свойство оказывается связанным с *амфифильностью* больших молекул, то есть с тем, что они могут содержать в себе одновременно гидрофильные группы (радикалы) и гидрофобные цепочки (одну или несколько). Считается, что способность варьирования термодинамических характеристик таких объектов обусловлена именно гибкостью гидрофобных молекулярных цепочек, то есть возможностью изменения их длины или формы. К описанным веществам относятся полимеры, коллоиды и многие другие системы с сильными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Традиционно такими системами занимались химики, которые в течение десятилетий накопили огромный опыт практического обращения с такими объектами и их использования в практических целях. Для первого ознакомления с состоянием дел в этой области науки можно рекомендовать прекрасный обзор [14].

В качестве характерного примера описываемых систем рассмотрим поведение раствора мономеров, способных объединяться в молекулярные цепочки разной длины по обычному для полимерной химии механизму присоединения (агрегации). Установление устойчивого термодинамического равновесия такой системы означает, что все мономеры на всех уровнях агрегирования (образования цепочек или ассоциатов) имеют одинаковый химический потенциал μ , что может быть записано в виде следующего соотношения:

$$\mu = \mu_1^0 + kT \ln x_1 = \mu_2^0 + \frac{kT}{2} \ln \frac{x_2}{2} = \mu_3^0 + \frac{kT}{3} \ln \frac{x_3}{3} = \mu_N^0 + \frac{kT}{N} \ln \left(\frac{x_N}{N} \right), \quad (34)$$

мономеры димеры тримеры N -меры

в котором μ_N — химический потенциал мономера в агрегате из N звеньев, μ_N^0 — стандартный химический потенциал мономера в таком агрегате (эта величина соответствует средней свободной энергии в пересчете на один элемент или молекулу), а x_N — активность, оцениваемая по молярной доле мономеров в соответствующем агрегате. Уравнение (34) можно переписать в виде соотношения

$$x_N = N \left\{ x_1 \exp \left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^N, \quad (35)$$

которое можно использовать для определения активности x_N .

В предельном случае $\mu_1^0 = \mu_N^0$ уравнение (35) описывает систему при $x_N \ll x_1$ (в которой подавляющая доля молекул существует в виде одиночных мономеров), вследствие чего необходимым условием образования устойчивых агрегатов является выполнение неравенства $\mu_N^0 < \mu_1^0$ [14]. Поскольку понятно, что образование агрегатов затруднено уменьшением энтропии, стабилизация молекул в агрегате должна обеспечиваться противостоящим расходом энтальпии. Далее, значение x_N не может быть выше единицы, и поэтому величина x_1 также оказывается ограниченной некоторым граничным значением, получившим название критической концентрации мицеллообразования (ККМ):

$$x_{1, \text{ккм}} = \exp \left[- \frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right]. \quad (36)$$

Параметр ККМ представляет собой предел растворимости мономеров, ниже которого мы имеем дело с раствором мономеров, а выше — начинают формироваться устойчивые мицеллы (агрегаты, ассоциации). В этом случае агрегаты представляют собой фактически новую фазу (или даже несколько новых фаз) вещества, однако эта фаза формируется в виде дисперсии микрочастиц, в отличие от обычных фазовых переходов, для которых характерно макроскопическое разделение вещества в старом и новом фазовом состояниях. (Химическая энциклопедия [4*] определяет мицеллы в качестве предельной высокодисперсной фазы, или «псевдофазы». — *Примеч. пер.*) При описываемом процессе в водных растворах ПАВ образуются мицеллы или бислойные структуры, причем свободная энергия гидрофобных молекул начинает уменьшаться по мере их роста. Например, свободная энергия для групп CH_2 в алифатической цепочке составляет от 1,7 до 2,8 кДж/моль (в пересчете на одну группу), вследствие чего ККМ раствора уменьшается в 2–3 раза при добавлении к цепочке еще одной группы CH_2 [14]. Основной вклад в приращение гидрофобной свободной энергии вносит фактор энтропии, что доказывают измерения разных составляющих свободной энергии при переходе молекулы n -бутана из объемной, неупорядоченной фазы в водную среду, при которых

были получены следующие результаты: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-4,3 + 28,7)$ кДж/моль = +24,5 кДж/моль [14]. Высокое значение отрицательной энтропии при попадании гидрофобной молекулы в водное окружение приписывают происходящему при этом разрушению структуры самой воды, в которой аккомодация к поступившей углеводородной молекуле происходит за счет переориентации молекул воды, позволяющей сохранить сеть водородных связей вокруг этой молекулы и воссоздать упорядоченность структуры. Существует, однако, и альтернативное объяснение эффекта воздействия гидрофобных молекул, связывающее его с характерным и часто значительным превышением величины ΔH при сольватации над величиной $T\Delta S$, соответствующей образованию полостей [55]. Наличие отрицательной энергии при сольватации известно давно и подтверждается также данными для аналогичных процессов с участием атомов благородных газов и неполярных диатомных молекул.

Следует также отметить, что из-за понижения координационного числа молекул ПАВ на краях плоских агрегатов (например, в виде бислойных структур) стандартный химический потенциал μ_N^0 становится размерно-зависимым и постепенно уменьшается с ростом N , вследствие чего возникающие при превышении ККМ плоские агрегаты имеют тенденцию к бесконечному разрастанию. Физический смысл этого явления очень прост, так как более крупные структуры являются термодинамически более устойчивыми, подобно тому как в равновесном растворе крупные кристаллы устойчивее мелких кристаллитов.

Совершенно иная ситуация возникает при формировании структур в системах, где мономеры образуют агрегаты с искривленной поверхностью (например, сферические мицеллы или двухслойные везикулы), когда процесс начинает зависеть от простых геометрических факторов, в частности, от того, что поперечные сечения (размеры) концевых полярных групп мономеров превышают сечения их углеводородных «хвостов». Возникающие при этом геометрические условия соединения мономеров приводят к образованию искривленных и замкнутых поверхностей, что, естественно, ведет к некоторым ограничениям размеров формируемых агрегатов. С точки зрения термодинамики процесса ограничения связаны с тем, что на искривленных поверхностях стандартный химический потенциал μ_N^0 перестает монотонно уменьшаться с ростом N , в результате чего зависимость $\mu_N^0(N)$ характеризуется минимумом при некотором конкретном значении N^* , соответствующем наиболее устойчивой форме и размеру. Предполагается, что существует и очень интересная альтернатива этому варианту развития описываемых систем, при которой формируется сложная периодическая трехмерная (но непрерывная в двух измерениях!) структура, позволяющая агрегату бесконечно возрастать, но с сохранением оптимальной кривизны поверхности.

Еще более сложные ситуации возникают при образовании агрегатов из ПАВ, полярные группы которых могут иметь разные по знаку заряды. При этом между молекулами возникают кулоновские, электростатические силы, приводящие к диссоциации ионных групп, что изменяет соотношение электролитов в растворе, а следовательно, и величину химического потенциала системы. Такие процессы могут серьезно изменить величину ККМ и обусловленную ею преимущественную структуру формирующихся агрегатов. Замена однозначных ионов в голов-

ных группах на сочетание двух противоположно заряженных ионов может вызывать драматические изменения в поведении системы, поскольку при этом не только изменяется длина гидрофобных цепочек и характер их головных групп, но и возникают дополнительные электролиты, характеризующиеся собственными концентрациями и свойствами. Сочетание этих факторов позволяет регулировать и осуществлять самосборку агрегатов с требуемой структурой, что придает изучению и применению молекул ПАВ в нанотехнологиях исключительно важное дополнительное значение (выше уже отмечалась способность ПАВ к избирательной адсорбции на отдельных гранях кристаллитов и возможности регулирования этим процессов роста). Создаваемые агрегаты с регулируемыми размерами и заданной периодической структурой представляют большую ценность в качестве промежуточных материалов в самых разных нанотехнологических процессах. Они могут применяться для создания используемых при синтезе шаблонов, мезопористых молекулярных сит (используемых в золь-гель процессах), а также сред для растворения заданных порций неорганических материалов внутри обращенных мицелл и т.п. Получаемые в порах и мицеллах различные неорганические «блоки» могут быть, например, затем осаждены внутри двух- и трехмерных периодических структур и использованы для формирования на их основе квантовых точек заданного размера.

На рис. 6.23 (см. цв. вклейку) показаны результаты моделирования методом молекулярной динамики процессов роста сложных трехмерных сверхрешеток из кластеров золота, поверхность которых была подвергнута пассивации молекулами алкил-тиола [56]. Особенно интересно, что сверхрешетки имеют разную кристаллическую структуру, несмотря на то что они формируются из похожих блоков со строением типа ядро-оболочка, в которых твердое ядро покрыто «мягкой», округлой оболочкой. Короткие алкильные цепочки в первом случае приводят к построению объемно-центрированной кубической решетки (ОЦК), а относительно более длинные цепи создают в растущей решетке тетрагональные искажения. Ситуация напоминает различные варианты упаковки структур из сферических атомов благородных газов и металлов, рассмотренные в разд. 1 гл. 3. Тщательное изучение систем типа представленных на рис. 6.23 сверхрешеток методами молекулярной динамики и сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными позволило установить, что основным параметром, определяющим особенности растущей структуры, является отношение длины алкильной цепочки L к радиусу R металлического ядра. Более того, удалось обнаружить критическое значение этого параметра и показать, что при отношении $L/R = 0,75$ происходит смена режимов роста, то есть переход от структур ГЦК к структурам ОЦК/ОЦТ, как показано в верхней части рис. 6.24.

Аналогичные изменения наблюдались и при изучении структур двухмерных решеток из нанокристаллов палладия разного размера [58], пассивированных алкилами с разной длиной молекулярных цепочек (C_4-C_{16}). Исследования показали, что при значениях R/L ниже 0,75 и выше 2,0 решетки из нанокристаллитов являются хаотическими (или образуют структуры с очень низкой упорядоченностью), причем переходная область соответствует диапазону значений 1,4–1,9, как показано в нижней части рис. 6.24. Анализ соответствующих фазовых диаграмм на основе модели мягких сфер показал, что полный потенциал взаимодействия в

такой
цепоч
метал
оболо
личес
стенк
При о
тичны
потен
мы. Э
тяжени
чек во

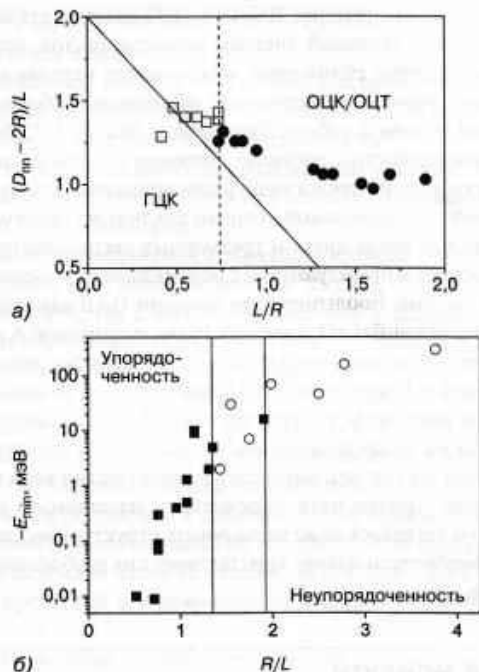


Рис. 6.24. (а) Экспериментальные данные о зависимости структурных изменений описываемой в тексте системы от соотношения характерных размеров R/L (R – радиус металлического ядра, L – длина алкильной цепочки). Величина D_{\min} соответствуют расстоянию между ближайшими элементами-соседями в системе. Перепечатывается из работы [57]. (б) Зависимость энергии стабилизации от отношения R/L для различных систем типа нанокристалл/тиол. Данные для упорядоченных структур указаны черными квадратиками, для неупорядоченных – светлыми кружками. Перепечатывается из работы [58]. © 2006, American Chemical Society

такой системе складывается из стерического члена (связанного с алкильными цепочками) и ван-дер-ваальсовского притяжения, связанного с поляризацией металлических ядер, которая значительно выше поляризуемости их алкильной оболочки. Использование коротких алкильных цепочек и более крупных металлических ядер ($R/L > 1,5$) позволяет получить потенциальные ямы с крутыми стенками и глубиной в десятки мэВ, что и обеспечивает агрегацию частиц. При обратном соотношении этих характерных размеров ($R/L < 0,75$) двухчастичные взаимодействия создают лишь очень неглубокий минимум на кривой потенциальной энергии, обеспечивающий очень слабую стабилизацию системы. Это связано с тем, что длинные цепочки молекул тиола экранируют силы притяжения между ядрами, вследствие чего из-за доминирующей роли упаковки цепочек возникающие структуры являются хаотическими или слабо упорядоченными.

В промежуточной области значений R/L ($\sim 1-1,5$) энергия стабилизации оказывается примерно равной тепловой энергии нанокристаллов, что (с физической точки зрения) эквивалентно сближению микрочастиц металла на столь близкие расстояния, что они начинают образовывать некоторые слабоупорядоченные решетки [58]. На этой основе в работе Ландмана и Ледтке [57] было предложено некое условие «совместимости», согласно которому свободная энергия всего ансамбля сверхрешетки должна превосходить или примерно равняться доле свободной энергии в общей потенциальной энергии компонент системы.

Помимо описанных выше двух- и трехмерных сверхструктур, исследования возможностей самосборки проводились и с использованием аналогичных по строению одномерных систем. Например, при помощи ПАВ удалось «сшить» из однородных нанокристаллов BaCrO_4 (длиной 16 нм и шириной 6 нм) одномерные цепочки и прямоугольные двумерные сетки [51]. Авторы работы [59] изучили процессы самосборки в структурах мицеллярного типа, используя биполярные металл-полимерные амфолиты в виде стержней. Большой интерес в настоящее время вызывают также исследования магнитных сверхструктур описываемого типа. Авторам работы [6] удалось вырастить из наночастиц кобальта сверхрешетки с ГЦК-структурой, причем (под воздействием налагаемого в процессе роста магнитного поля) им удавалось даже варьировать структуру выращиваемых кристаллов, которые приобретали форму кристаллических трубок, покрытых пленками ионов цитрата и т.п.

Ключевые моменты

- Для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии вещества и фазовых переходах теряют физический смысл.
- Для очень малых и изолированных систем огромную роль начинают играть флуктуации. К таким системам уже неприменимы представления о наиболее вероятном распределении, и его нельзя использовать для статистического описания системы вообще. Кроме этого, в таких системах начинают квантоваться «тепловые» шумы и становится невозможным разумное определение понятия температуры.
- Температура плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказывается ниже соответствующих значений в объемной фазе того же материала.
- Смачивание твердых поверхностей внутри пор происходит за счет спонтанного заполнения пор под действием капиллярных сил. Содержащиеся в порах жидкости отличаются пониженными значениями давления паров и температуры кипения.
- При контакте изолированной капли с шероховатой или структурированной поверхностью (содержащей в элементах структуры захваченные пузырьки воздуха) фактическая площадь контакта может быть очень малой, вследствие чего такая поверхность может приобрести сверхгидрофобность и способность отталкивать частицы пыли и грязи (эффект лотоса).

- Вероятность зародышеобразования (нуклеации) очень сильно зависит от степени перенасыщения системы.
- В перенасыщенной системе могут очень быстро возникать частицы с монодисперсным распределением по размерам, которые затем продолжают расти при меньшем уровне перенасыщенности.
- Чем выше степень исходного перенасыщения системы, тем большее число зародышей в ней образуется и тем меньше оказывается конечный размер частиц (закон Веймарна).
- Из требований термодинамики вытекают условия, определяющие морфологию растущих кристаллитов законом Вольфа, связывающим кристаллографическую структуру с заданным веществом и заданными собственными (эквивалент внутренней «спайности») гранями. Заметные отклонения от закона Вульфа наблюдаются при модификации поверхностей граней, например при их частичном плавлении или при обработке веществами-ингибиторами (понижающими свободную энергию поверхностей и/или подавляющими скорости роста по ним). Отклонения от геометрических условий, диктуемых термодинамическим равновесием, означают фактически, что рост кристаллов регулируется кинетикой, а не термодинамикой процессов.
- Вероятность образования вакансий на поверхности кристалла всегда выше, чем внутри объема. В жестких материалах это приводит к повышению подвижности носителей и к возрастанию ионной проводимости вблизи поверхности.
- При контакте кристаллических поверхностей ионных решеток с различным химическим потенциалом (например, вследствие различия в размерах) происходит обмен носителями заряда, в результате чего и возникают «встроенные» в материал зоны пространственного заряда, аналогичные тем, которые известны для поверхностей раздела различных полупроводников.
- Агрегация приводит к возникновению более упорядоченного состояния, чем молекулярная дисперсия, вследствие чего, на первый взгляд, образование агрегатов «невыгодно» из-за энтропийного фактора. Вообще говоря, это соображение действительно справедливо, но в рассматриваемых нами системах это правило может нарушаться из-за возможности самосборки новых объектов из водных растворов. Гидрофобная сольватация углеводородных молекулярных цепочек связана с ростом отрицательной энтропии, которая выступает в качестве термодинамической движущей силы, приводящей к возникновению агрегатов.

Литература общего характера

- T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, Dover, New York, 1994.
- D.E. Gross, *Microcanonical Thermodynamics – Phase Transitions in “Small” Systems*, Lecture Notes in Physics, vol 66, World Scientific, Singapore, 2001.
- D.J. Evans and D.J. Searles, The fluctuation theorem, *Adv. Phys.*, 2002, **51**, 1529.
- J. Maier, Nano-ionics: trivial and non-trivial size effects on ion conduction in solids, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 415.

- Y. Yin, A.P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-morganic interface, *Nature*, 2005, **437**, 664.
- J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
- D. Chandler, Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature*, 2005, **437**, 640.
- P. Mulvaney, Zeta potential and colloid reaction kinetics, in *Nanoparticles and Nanostructured Films*, J.H. Fendler (ed), VCH, Weinheim, 1998.

Цитированная литература

1. T.L. Hill, *Nano. Lett.*, 2001, **1**, 111, 159, 273.
2. R.B. Shirts, Brigham Young University, personal communication.
3. T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, Dover, New York, 1994.
4. M. Heuberger, M. Zäch and N.D. Spencer, *Science*, 2001, **292**, 905.
5. J. Israelachvili and D. Gourdon, *Science*, 2001, **292**, 867.
6. G.M. Wang, E.M. Sevick, E. Mittag, D.J. Searles and D.J. Evans, *Phys. Rev. Letts.*, 2002, **89**, 050601.
7. S. Kos and P. Littlewood, *Nature*, 2004, **431**, 29.
8. S.A. Crooker, D.G. Rickel, A.V. Balatsky and D.L. Smith, *Nature*, 2004, **431**, 49.
9. M. Hartmann, G. Mahler and O. Hess, *Phys. Rev. Letts.*, 2004, **93**, 080402.
10. R.S. Berry, *Phases and phase changes of small systems*, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, J. Jellinek (ed), Springer, Berlin, 1999.
11. R.S. Berry, *CR. Physique*, 2002, **3**, 319.
12. L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinski-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1573.
13. G. Zhao, B. Gross, H. Dilger and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 974.
14. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
15. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
16. W. Thomson, *Phil. Mag.*, 1871, **42**, 448.
17. O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 463.
18. Q. Jiang, L.H. Liang and D.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6275.
19. J. Weissmüller, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 889.
20. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, 1997, **202**, 1.
21. BASF news, www.corporate.basf.com/basfcorp/corpsfiles/pressefotodb/1208_wassertropfen-water_droplets.jpg.
22. R.N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1949, **53**, 1466.
23. A. Otten and S. Herminghaus, *Langmuir*, 2004, **20**, 2405.
24. S. Herminghaus, *Europhys. Lett.*, 2000, **52**, 165.
25. J. Kim and C.-J. Kim, *Technical Digest, IEEE Conference on MEMS*, Las Vegas, 2002, 479.
26. X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 62.
27. T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang and D. Zhu, *Angewandte Chemie. Int. Ed.*, 2004, **43**, 261.
28. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, Toronto, 1982.

29. V.J. A...
30. S. Eide
31. G. Wu
32. J. Ma
33. C.T. C
34. H. Rei
35. Y. Yin
36. X. Per
37. Y. Fur
38. S. Ma
39. E.C. S
40. Z.R. T
- and H
41. F. Kin
42. A. Fil
- 7492.
43. P.M. I
- Chem.
44. Z.L. V
45. Z.L. V
46. R. Ya
47. X.Y. I
48. P.X. C
49. Z.L. V
50. Z.-L.
- J. Am*
51. M. L
52. N. Sa
53. J. Jan
54. G.M
55. G. G
56. W.D.
57. U. L
58. P.J. T
59. S. Pa
60. M.P.
- 125,

- Д
- 1*. П. Ф
 - 2*. М. Ф
 - 3*. Л. Ф
 - 2008

29. V.J. Anderson and H.N.W. Lekkerkerker, *Nature*, 2002, **416**, 811.
30. S. Eiden, *Nachrichten aus der Chemie*, 2004, **52**, 1035.
31. G. Wulff, *Z. Krist. Kristallgeom.*, 1901, 949.
32. J. Maier, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 415.
33. C.T. Campbell, S.C. Parker and D.E. Starr, *Science*, 2002, **298**, 811.
34. H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 482.
35. Y. Yin and A.P. Alivisatos, *Nature*, 2005, **437**, 664.
36. X. Peng, J. Wickham and A.P. Alivisatos, *J. Amer. Chem. Soc.* 1998, **120**, 5343.
37. Y. Furukawa, *Chemie in unserer Zeit*, 1997, **31**, 58.
38. S. Mann, *Angew. Chemie*, 2000, **112**, 3533.
39. E.C. Scher, L. Manna and A.P. Alivisatos, *Phil. Trans. R. Soc. Landen A*. 2003, **361**, 241.
40. Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M.J. McDermou, M.A Rodriguez, H. Konishi and H. Xu, *Nature Materials*, 2003, **2**, 821.
41. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang. *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 3759.
42. A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki and M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7492.
43. P.M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M.A. Cambior, A. Navrotsky and M.E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 10001.
44. Z.L. Wang, *Materialstoday*, June 2004, p. 26.
45. Z.L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, R829.
46. R. Yang, Y. Ding and Z.L. Wang, *Nano. Lett.*, 2004, **4**, 1309.
47. X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang and Z.L. Wang, *Science*, 2004, **303**, 1348.
48. P.X. Gao and Z.L. Wang, *J. Phys. Chem B*, 2004, **108**, 7534.
49. Z.L. Wang, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**, 159.
50. Z.-L. Xiao, C.Y. Han, W.-K. Kwok, H.-H. Wang, U. Welp, J. Wang and G.W. Crabtree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2316.
51. M. Li, H. Schnablegger and S. Mann, *Nature*, 1999, **402**, 393.
52. N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier, *Nature*, 2000, **408**, 946.
53. J. Jamnik and J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 5215.
54. G.M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science*, 2002, **295**, 2418.
55. G. Graziano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 3567.
56. W.D. Luedke and U. Landman, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13323.
57. U. Landman and W.D. Luedtke, *Faraday Discuss.*, 2004, **125**, 1.
58. P.J. Thomas, G.U. Kulkarni and C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8138.
59. S. Park, J.-H. Lim, S.-W. Chung and C.A. Mirkin, *Science*, 2004, **303**, 348.
60. M.P. Pileni, Y. Lalatonne, D. Ingerl, I. Lisiecki and A. Coutry, *Faraday Discuss.*, 2004, **125**, 251.

Дополнительная литература

- 1*. П. Форбс. *Самоочищающиеся материалы* // В мире науки, 2008, № 10, с. 48–55.
- 2*. М. Накагаки. *Физическая химия мембран*. – М.: Мир, 1991.
- 3*. Л. Фостер. *Нанотехнология. Наука, инновации и возможности*. – М.: Техносфера, 2008.

4*. Химическая энциклопедия. – М.: БРЭ, 1992. Т.3. – С. 96.

5*. А.В. Рагуля, В.В. Скороход. *Консолидированные наноструктурные материалы*. – Киев, Наукова Думка, 2007. – 374 с.

6*. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

7*. И.П. Суздальев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

ГЛА

Изоте
стей
Объём
мы о
шими
матер
фект
ши о
носи
жидк
напр
ласти
П
мы т
подр
Важ
ние м
ти а
спец
сорб
стым

где х
ситс
крив
сы а
физи

ГЛАВА 7

АДСОРБЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ И ПОРАХ

7.1. Поверхностная адсорбция и конденсация в порах

7.1.1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Изотермы адсорбции представляют собой важнейшие характеристики поверхностей и вообще материалов с развитой поверхностью и/или пористой структурой. Обычно их получают для плоских поверхностей вещества, однако в наносистемах мы очень часто сталкиваемся с геометрическими формами и объектами, имеющими искривленные границы (например, так выглядят многие нанопористые материалы с развитой поверхностью), в которых разнообразные размерные эффекты могут проявляться особенно сильно. По определению, изотерма адсорбции описывает зависимость количества адсорбируемых частиц вещества n от относительного давления p , нормированного к равновесному давлению паров p_0 жидкости при той же температуре. В качестве параметра n может использоваться, например, относительное число молекул или атомов n_m , нормированное к числу частиц в мономолекулярном покрытии.

Простейшим примером изотерм Ленгмюра являются так называемые изотермы типа I, относящиеся к процессам с сильной адсорбцией, под которой обычно подразумевают адсорбцию, обусловленную образованием химических связей. Важной особенностью таких процессов выступает почти максимальное заполнение мономолекулярного поверхностного слоя. Предположим, что на поверхности адсорбирующего вещества (адсорбента) существует некоторое число центров специфической адсорбции, каждый из которых может связать одну молекулу адсорбируемого вещества (адсорбата). Количественно ситуация описывается простым уравнением

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{1+cx}, \quad (1)$$

где $x = p/p_0$ — относительное давление адсорбата в газовой фазе, а константа c относится к адсорбционному равновесию в системе. При условии $cx \gg 1$ насыщение кривой описываемого типа наступает при $n = n_m$, как показано на рис. 7.1. Процессы адсорбции принято для удобства подразделять на слабую (иногда ее называют физической) и упомянутую выше сильную адсорбцию или хемосорбцию.

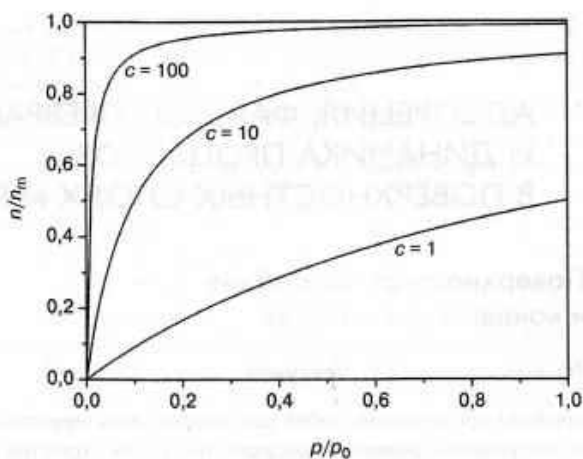


Рис. 7.1. Изотермы Ленгмюра для процессов сильной адсорбции (хемосорбции) при различной степени покрытия поверхности. Максимальное (100%) покрытие соответствует формированию мономолекулярного слоя на всей адсорбирующей поверхности

7.1.2. Уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)

Основная модель в теории слабой или физической адсорбции атомов и молекул была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером, в честь которых ее часто обозначают аббревиатурой БЭТ [1]. В соответствии с этой моделью на адсорбирующей поверхности сперва формируется единый мономолекулярный слой, на который затем накладываются второй, третий и последующие слои. В зависимости от отношения энергий адсорбции на подложке и первом слое адсорбированного вещества (а также от энергии конденсации на этих поверхностях), в некоторых случаях второй мономолекулярный слой может начать формироваться раньше, чем завершится образование первого (рис. 7.2). При этом первый слой часто имеет особую, преимущественную ориентацию, обусловленную составом подложки и конкуренцией между специфическими взаимодействиями адсорбируемых атомов и молекул с веществом подложки и между собой. В большинстве случаев после образования нескольких слоев адсорбента влияние подложки исчезает, и система перестает «помнить» ориентацию первых слоев.

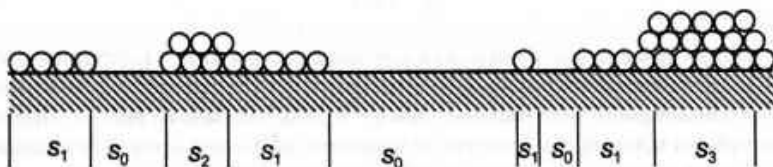


Рис. 7.2. Формирование последовательных мономолекулярных слоев в модели БЭТ

Основное предположение модели состоит в том, что уравнение Ленгмюра может быть последовательно применено к каждому из следующих, постепенно формирующихся монослоев адсорбента. Обозначим значение теплоты адсорбции для первого слоя через Q_1 . Все последующие слои будут формироваться из адсорбируемых молекул, так что теплота адсорбции для этих слоев всегда будет равна теплоте конденсации или испарения адсорбата Q_v . Далее, в модели предполагается, что самый верхний слой с номером i находится в состоянии динамического равновесия с расположенными ниже слоями (подложка в модели получает, естественно, номер $i = 0$). Введенное условие равновесия означает, что скорость конденсации молекул адсорбата (на доступной поверхности s_i описываемой системы из i слоев) должна быть равна скорости испарения с поверхности следующего слоя, имеющего номер $i + 1$. Обозначая коэффициенты скоростей указанных процессов через a_i и b_i , можно получить выражения скоростей в явном виде. Для самого первого слоя (конденсация с поверхности s_0 и испарение с поверхности s_1) имеем уравнение:

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right), \quad (2)$$

а для всех последующих

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right). \quad (3)$$

Используя предложенные Адамсоном [2] преобразования и обозначения

$$y = \frac{a_1}{b_1} p \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right), \quad (4)$$

после подстановки

$$x = \frac{a_i}{b_i} p \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \quad (5)$$

получаем уравнения

$$s_i = y s_0, \quad s_2 = x s_1 \quad (6)$$

и

$$s_i = x^{i-1}; \quad s_1 = y x^{i-1}; \quad s_0 = c x^i s_0, \quad (7)$$

в которых

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} e^{(Q_1 - Q_v)/RT} \cong e^{(Q_1 - Q_v)/RT} \quad (8)$$

рбши) при
(%) покры-
сей адсор-

и молекул
часто обо-
сорбирую-
и, на кото-
имости от
данного ве-
торых слу-
ньше, чем
сто имеет
дложки и
ых атомов
наев после
и система



модели БЭТ

Разделив сумму полных количеств адсорбированного вещества по всем слоям на степень покрытия слоев (полное число доступных узлов или центров адсорбции), получим уравнение

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i} = c s_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 + s_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i}, \quad (9)$$

которое (после введения алгебраических эквивалентов вместо сумм) преобразуется к виду

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1+cx(1-x)}, \quad (10)$$

а затем к известному выражению

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}. \quad (11)$$

Полагая отношение коэффициентов (a/b_1) равным отношению соответствующих величин для равновесия между жидким адсорбатом и его парами, параметр x можно идентифицировать в качестве относительного давления, то есть отношения p/p_0 . На рис. 7.3 приведены соответствующие уравнению (11) кривые при различных значениях c (степени покрытия поверхности). Слабый наклон кривых на началь-

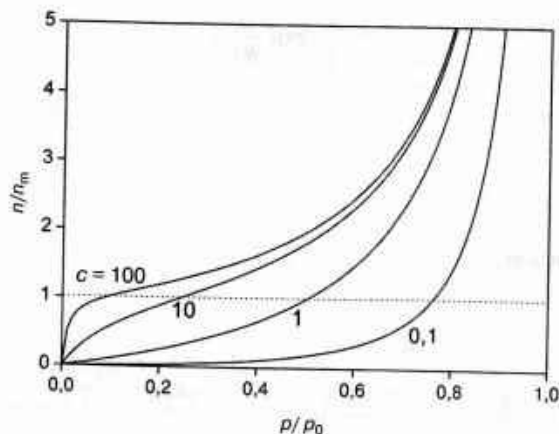


Рис. 7.3. Изотермы БЭТ в виде функций от относительного давления p/p_0 при различных значениях параметра c , являющегося мерой покрытия или смачивающей способности адсорбата. Пунктирная линия при $n/n_m = 1$ соответствует номинальному (в среднем) мономолекулярному слою адсорбента

ном участке связан с тем, что при малых значениях c параметр x зависит от c почти линейно. Вид кривой резко меняется при полном покрытии поверхности ($c = 100$), а излом при $n = n_m$ является весьма характерным для процессов адсорбции, например, азота или аргона на поверхности очень многих твердых тел, при которой теплота адсорбции значительно превышает теплоту конденсации Q_c . Кривые такого вида называют обычно изотермами типа II, отличая их от изотерм типа III, соответствующих значениям $Q_c > Q_1$ ($c = 0,1$).

Использование уравнения БЭТ является основой стандарта для определения площадей поверхностей, для чего на исследуемой поверхности при температуре 77 К адсорбируют азот, молекулярное сечение которого составляет $0,16 \text{ нм}^2$ [2]. Уравнение БЭТ часто записывают в несколько иной форме:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m}, \quad (12)$$

позволяющей получать линейные зависимости выражения левой части от переменной x , после чего важные для рассмотрения величины n_m и c определяются обычным методом (по наклону прямой и отсекаемому ею отрезку на координатной оси). Для непористых материалов область линейной зависимости (для которой выполняются все требования и предположения модели БЭТ) обычно лежит в диапазоне $0,05 \leq x \leq 0,3$, а в микропористых веществах область применимости уравнения БЭТ часто ограничивается условием $x \leq 0,1$.

При значениях $c \approx 100$ или более часто пользуются упрощенной формой уравнения (11) в виде:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{1}{1-x}, \quad (13)$$

что позволяет оценивать площадь изучаемой поверхности по известному значению n_m и результатам измерений в одной точке x , которую обычно выбирают вблизи значений $x = 0,25$ (для непористых порошков) или $x = 0,1$ (для микропористых материалов), поскольку отклонения от уравнения БЭТ обычно наблюдаются только при повышенных давлениях адсорбата.

7.1.3. Адсорбция в микропорах

Адсорбция в достаточно широких и крупных порах может приближенно рассматриваться в качестве варианта адсорбции на плоских поверхностях, однако с уменьшением размера пор ситуация существенно изменяется. Причина этого в том, что при очень малых диаметрах пор (обычно около $0,5 \text{ нм}$) начинают действовать силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, приводящие к дополнительной стабилизации молекул адсорбата. В качестве примера таких сил на рис. 7.4 приводятся кривые потенциала Ленарда—Джонса для адсорбата внутри поры в виде узкой щели. Это взаимодействие (называемое обычно потенциалом 12-6) уже рассматривалось выше и определяется уравнением (2) гл. 3. Параметры потенциала в рассматриваемом случае подобраны так, чтобы они примерно соответствовали

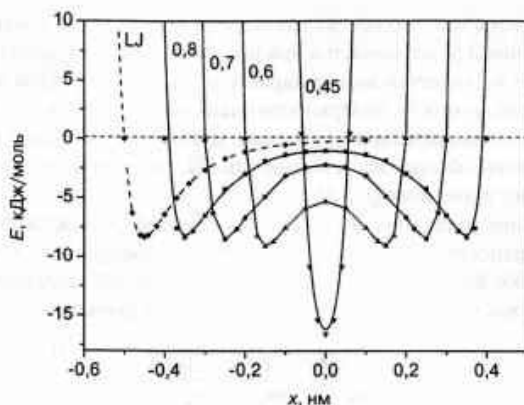


Рис. 7.4. Потенциал взаимодействия Ленарда–Джонса (12-6) для частицы диаметром 0,4 нм и $\epsilon_0 = 8,3$ кДж/моль, находящейся внутри нанопоры (в виде узкой щели) с диаметром от 0,45 до 0,8 нм. Потенциал LJ, соответствующий взаимодействию этой же молекулы с отдельной поверхностью, показан для сравнения в левой части рисунка пунктирной линией. Кривые получены простейшей интерполяцией по расчетным точкам

взаимодействию молекул N_2 с поверхностью графита. Основным параметром в модели Ленарда–Джонса выступает расстояние σ (в данном случае $\sigma = 0,4$ нм), при котором достигается равновесие между отталкивающими и притягивающими членами потенциала взаимодействия. В обычных условиях обозначаемый через ϵ_0 минимум потенциала 12-6 при взаимодействии молекулы с изолированной плоской поверхностью достигается на расстоянии $2^{1/6}\sigma = 1,122\sigma$ от изолированной плоской поверхности (такой исходный потенциал Ленарда–Джонса показан в левой части рисунка пунктирной линией и обозначен LJ). В рассматриваемом случае поверхность щелевидной поры имеет две близко расположенные плоскости, в результате чего потенциал взаимодействия складывается из двух таких симметричных потенциалов и образует двойной минимум энергии. Глубина минимумов уменьшается по мере сужения поры вплоть до указанного критического размера ($1,122\sigma = 0,45$), когда минимумы от обеих плоскостей сливаются, образуя единый минимум с двойной глубиной, как показано на рисунке. При дальнейшем уменьшении ширины щели минимум энергии быстро уменьшается и исчезает, поскольку на столь малых расстояниях начинает преобладать отталкивающий член потенциала Ленарда–Джонса.

В рассматриваемом примере следует обратить особое внимание на два следующих обстоятельства. Во-первых, реальные поры напоминают, конечно, цилиндры, а не плоские щели, и это означает более высокую стабилизацию адсорбируемых молекул, поскольку межмолекулярные силы в них действуют со всех сторон. Во-вторых, получаемая энергия адсорбции недостаточна для точного предсказания и расчета интересующих нас процессов установления адсорбционного равновесия. В частности, при адсорбции очень легких молекул мы должны учи-

тывать дополнительно энергию так называемых нулевых колебаний кристаллической решетки, роль которых возрастает по мере уменьшения диаметра пор. Кроме этого, для легких частиц в очень узких порах важную роль играет фактор энтропии, который возрастает с температурой и препятствует локализации частиц внутри пор. В целом, однако, стоит отметить, что при уменьшении диаметра пор адсорбция в них начинается при значительно более низких давлениях, чем на плоских поверхностях идентичного состава.

Понятно, что при рассмотрении процессов адсорбции в очень узких микропорах (с диаметром около 2 нм и меньше) следует говорить не столько о конденсации молекул внутри пор, сколько о простом «заполнении» пор молекулами. Благодаря описанному выше росту энергии взаимодействия ультрамикроскопические поры (диаметр которых составляет лишь несколько диаметров молекулы адсорбата) начинают заполняться при очень низких давлениях. Наличие пространственных ограничений приводит к тому, что координационные числа молекул адсорбата оказываются заметно ниже значений, соответствующих этим же молекулам в объемной жидкой фазе, из-за чего движущие термодинамические силы процесса адсорбции также оказываются очень разными по величине. При этом даже может возникнуть ситуация, когда критическая точка (в которой исчезает разница между газом и жидкостью) окажется ниже значения экспериментально измеряемой температуры, в результате чего в поре будет отсутствовать мениск (граница между фазами), и уравнение Кельвина потеряет смысл.

Использование стандартного экспериментального метода определения изотерм адсорбции (измерения сорбции азота на поверхности при температуре 77,4 К) в микропористых системах осложняется тем, что очень узкие поры (с диаметром 0,5–1 нм) заполняются практически уже при очень низких относительных давлениях ($p/p_0 = 10^{-7}$ – 10^{-5}). Диффузия при этом протекает очень медленно, вследствие чего процесс установления равновесия (а следовательно, и время проведения всего измерения в целом) продолжается очень долго. Для ускорения процесса измерений можно рекомендовать замену азота аргоном (что требует, естественно, проведения экспериментов при температуре жидкого аргона 87 К), поскольку аргон не только заполняет поры того же размера при более высоких давлениях ($p/p_0 = 10^{-5}$ – 10^{-3}), но и характеризуется более быстрой диффузией. Кроме этого, можно проводить измерения адсорбции CO_2 при 273 К, так как молекулы CO_2 несколько меньше молекул N_2 (0,28 и 0,3 нм соответственно), вследствие чего они не только могут заполнять более мелкие поры, но и легче диффундируют, что позволяет примерно в 10 раз сократить время проведения экспериментов по получению изотерм.

Количественный анализ изотерм адсорбции в микропористых материалах обычно основывается на использовании феноменологического уравнения Дубинина–Радускевича:

$$\log_{10}(n) = \log_{10}(n_p) - D \log_{10}^2(p^0/p), \quad (14)$$

где через n обозначено число молекул адсорбированного вещества, n_p – емкость поры, а D – эмпирический коэффициент. Зависимость $\log_{10}(n)$ от $\log_{10}^2(p^0/p)$ должна быть линейной, а экстраполяция к $p = p^0$ позволяет получить емкость пор n_p [3].

В последнее время Хорватом и Кавадзоэ был разработан новый метод, позволяющий определять распределение микропор по размерам. Подход основан на предположении, что необходимое для заполнения пор давление непосредственно связано с потенциальной энергией взаимодействия адсорбата и адсорбента, причем при адсорбции в малых порах доминирующее значение имеет энтальпия. Первоначально метод был предложен для описания шелевых пор в графите [4], однако в дальнейшем он был развит и стал применяться для изучения процессов адсорбции азота и аргона в разнообразных цеолитах и алюмофосфатных пористых материалах [3]. В расчетах учитываются специфические параметры взаимодействия адсорбент–адсорбат, а также форма самих пор (см., например, рис. 7.4), что позволяет получить прямые аналитические выражения для зависимостей между относительным давлением и размером пор.

Позднее для определения вида изотерм адсорбции были предложены варианты компьютерного моделирования, основанные на методах Монте-Карло и расчета функционала плотности. Эти методы позволяют не просто рассматривать особенности взаимодействия адсорбент–адсорбат, но в принципе даже учитывать сложную форму молекул адсорбата и создаваемых ими потенциальных полей (хотя, конечно, расчеты частиц сферической формы являются гораздо более простыми). При этом по-прежнему предполагается, что все поры имеют одинаковую и простую форму, однако методы позволяют определять распределение таких пор по размерам, что делает получаемые результаты значительно интереснее и надежнее данных, получаемых из феноменологических уравнений.

7.1.4. Адсорбция и конденсация в мезопорах

Во многих случаях начальная ширина пор оказывается больше обсужденного выше критического значения, в результате чего процесс адсорбции на начальной стадии протекает по модели БЭТ (при которой можно разумным образом определить площадь поверхности), но затем наложение вещества в порах приводит к уменьшению свободного пространства, в результате чего закономерности процесса начинают изменяться. В частности, на некоторых участках может начаться взаимодействие адсорбируемых молекул с противоположной стенкой поры, приводящее к тому, что поверхностные слои становятся неустойчивыми и начинается коллапс, приводящий к образованию «пробок», что описано ниже. Вообще говоря, изотермы адсорбции БЭТ становятся бесполезными для описаний систем при условиях, которые не соответствуют уравнению (11).

Попытки теоретического описания конденсации в мезопорах восходят еще к 1945 году, но все они фактически представляли собой лишь варианты старых моделей конденсации вещества в порах. Модели были основаны на стандартных представлениях о порах в виде жестко заданных геометрических объектов (цилиндры, шели, сферы или участки между плотно упакованными сферами), для которых произвольно задавались некоторые функции распределения по размерам. Обычно теоретический расчет основывался на том, что уравнение Кельвина продолжает выполняться и в некотором диапазоне мезоскопических размеров системы (например, в области от 2 до 50 нм). Радиус Кельвина, при котором в порах про-

исходит конденсация азота (при условиях $V_m(l) = 34,71 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\gamma_v = 8,85 \text{ мН/м}$ и $T = 77,35 \text{ К}$), связан с относительным давлением соотношением

$$r_k = \frac{-0,415 \text{ нм}}{\log_{10}(p/p_0)}, \quad (15)$$

из которого следует, что в цилиндрической поре радиусом $r_0 = 2 \text{ нм}$ молекулы азота будут конденсироваться при $p/p_0 = 0,6$. Непосредственно перед конденсацией толщина указанных многослойных образований t достигает $\approx 0,6 \text{ нм}$, что составляет заметную долю от радиуса r_0 и поэтому должно как-то учитываться при расчетах соответствующими поправками. Для пор с радиусом 5 нм конденсация происходит при более высоких относительных давлениях $p/p_0 = 0,8$ и глубине заполнения $t \approx 0,9 \text{ нм}$.

Наиболее распространенным способом анализа размеров пор в микропористых материалах является разработанный Барретом, Джойнером и Галендой метод, обозначаемый обычно аббревиатурой ВЖН [5], хотя известно, что получаемые по нему результаты существенно преуменьшают размеры пор с очень малыми диаметрами (ниже $\approx 7,5 \text{ нм}$). Ошибки измерений для таких тонких пор достигают 20–30% и носят принципиальный характер, поскольку они соответствуют границе применимости уравнения Кельвина. Физическая проблема сводится к тому, что в очень узких порах кривизна мениска перестает зависеть только от формы и размера самой поры, а требует учета масштабных соотношений. В частности, из-за наличия на контактной поверхности шероховатостей молекулярного масштаба кривизна на более тонких участках пленки мениска может изменяться, в результате чего значения поверхностного натяжения станут отличаться от значений для более объемных образцов [3].

Возможно, обусловленные классическим, макроскопическим характером используемых моделей сложности могут быть преодолены применением новейших методов численного моделирования (например, молекулярной динамики, Монте-Карло и т.п.), которые позволяют автоматически учитывать изменения плотности даже на поверхности пор. Такие расчеты, возможно, станут основой будущих исследований, что подтверждается сравнением экспериментальных данных (полученных по методу ВЖН) с результатами компьютерного моделирования изотерм адсорбции для N_2 на модельной стеклянной поверхности с заданным распределением размера поверхностных пор. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показало, что использование метода ВЖН приводит к излишне «острому» распределению с систематическим смещением в область малых значений размеров пор примерно на 1 нм , что приводит к ошибке 20–30% [6].

7.1.5. Определение объема и среднего размера мезопор

На изотермах адсорбции мезопористых материалов отчетливо видны ровные участки (плато), соответствующие полному заполнению адсорбатом всех пор вещества. Предполагая, что плотность упаковки жидкости в порах соответствует аналогичной плотности в объемной фазе, легко подсчитать ее полное содержание и определить соответствующий этому общий объем пор. Далее, поскольку площадь адсорбирующей поверхности уже известна (по измерениям на участке изотермы, соответствующем низким давлениям), можно очень легко рассчитать требуемые

геометрические параметры (например, определить средний диаметр для цилиндрических пор или ширину щели, образованной двумя плоскостями), разделив удельный объем пор на удельную поверхность, определенную по методу БЭТ [3]. Для обычных пористых систем этот простой метод позволяет легко получать грубую, но достаточно надежную оценку, однако в микропористых веществах точность таких расчетов сильно уменьшается, поскольку в них плотность упаковки адсорбата может заметно отличаться от значений для объема.

7.2. Гистерезис адсорбции и критическое состояние пор

Очень важную информацию о строении, размерах и площади поверхности пор в исследуемых материалах можно получить из анализа изотерм адсорбции. Обычно в качестве стандартных адсорбатов в экспериментах используют аргон и азот при заданной температуре (обычно соответствующей их точке кипения) и стандартном давлении p_0 , однако в особых случаях измерения проводятся и при других температурах. Изотермы имеют вид зависимости количества адсорбированного вещества (в разных единицах измерения) от равновесного давления (обычно отнесенного к значению p_0).

Ниже описываются основные этапы процесса конденсации паров в длинной цилиндрической поре радиуса r_p , открытой с обоих концов.

- Предположим, что к моменту начала процесса поверхность поры является совершенно чистой, а давление паров равно нулю. Как уже отмечалось выше, в этой ситуации энергия адсорбции молекулы на исходной, чистой поверхности обязательно превышает энергию конденсации такой же молекулы внутри объема. При повышении давления паров процесс адсорбции описывается уравнением Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ-адсорбция).
- После заполнения поверхности монослоем процесс адсорбции (по-прежнему описываемый уравнением БЭТ) продолжает происходить на поверхности уже адсорбированных молекул, вследствие чего краевой угол θ равен нулю ($\cos \theta = 1$). Статистически усредненная толщина слоя адсорбата t при этом, естественно, постепенно нарастает, в результате чего реальный радиус поры, естественно, уменьшается и его текущее значение становится равным $(r_p - t)$.
- Ситуация изменяется, когда внешнее давление достигает значения, соответствующего условиям уравнения Кельвина и определяемого этим радиуса Кельвина $r_1 = r_k = r_p - t$, что соответствует условию $r_2 = \infty$ в уравнении (7) гл. 6. В этот момент происходит конденсация, и поры мгновенно заполняются. В идеальном случае (то есть в системе с абсолютно монодисперсным, одинаковым распределением пор по радиусу) мы могли бы наблюдать при этом вертикальный скачок на кривой изотермы (в принципе изотерма могла бы даже иметь обратный изгиб, но этот случай не может быть реализован физически). В реальных системах поры имеют разные размеры и в них первыми заполняются тонкие поры, вследствие чего изотерма начинает изгибаться, а ее наклон при этом позволяет оценивать особенности распределения пор по размерам.

- Кроме этого (поскольку образующиеся пленки адсорбата являются метастабильными и их неустойчивость возрастает в процессе роста), существует и возможность коллапса, то есть закупорки или блокирования поры *до того* момента, когда значение ее радиуса достигнет величины r_k . В этом случае количества вещества в поре будет соответствовать мениску с $r_1 = r_2$, как показано на рис. 6.3б, после чего конденсация будет происходить со сдвигом мениска, поскольку давление паров над поверхностью с двойной кривизной меньше, чем снизу, а конденсация на мениске энергетически выгоднее конденсации на цилиндрической пленке.
- Десорбция из заполненной поры может происходить на поверхности мениска в виде полусферы (что соответствует условию $r_1 = r_2$ в уравнении (7) гл. 6) и таким образом накладывается на ту область изотермы адсорбции при низких давлениях, при которой $r_2 = \infty$. В результате процессов десорбции на изотермах могут возникать *петли гистерезиса*, что и наблюдается достаточно часто для пористых материалов. В принципе считается общепризнанным и понятным, что форма гистерезисных петель должна быть как-то связана и с распределением пор по размерам, и со строением (архитектурой) вещества мезопористого адсорбента, однако выявление конкретных закономерностей остается пока предметом научных дискуссий. С точки зрения термодинамики само наличие эффекта гистерезиса является очевидным свидетельством неравновесности изучаемых процессов. Строго говоря, при термодинамическом рассмотрении равновесным режимом может считаться именно та ветвь гистерезисной петли, которая описывает *десорбцию*, а рассматриваемая нами *адсорбция* относится к формированию метастабильного, пленочного состояния. Обычно десорбционная часть петли является более крутой, чем адсорбционная, что объясняется, в частности, существованием пор со своеобразным узким «горлом», то есть пор с большим внутренним диаметром, но очень небольшим входным каналом. Различие в ветвях гистерезиса обусловлено тем, что десорбция жидкости через узкие входные каналы происходит при более низких давлениях, чем адсорбция, вследствие чего из таких пор при открытом «входе» жидкость постоянно немного «выливается». В цилиндрических порах десорбционная ветвь гистерезиса более параллельна адсорбционной, но даже в этом случае не достигается сдвиг максимума на величину $e^2 = 7,4$, которую предсказывает теория для адсорбции внутри цилиндрических пор ($r_2 = \infty$) и десорбции с поверхности полусферических менисков ($r_1 = r_2$).

Очень интересное описание *in situ* динамики конденсации, испарения и переноса воды внутри углеродных нанотрубок (УНТ) было получено в работе Росси и др. [7], в которой эти процессы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии. Образцы УНТ помещались в откачанную камеру с регулируемой температурой и давлением водяных паров. При давлении, превышающем 5 мм рт. ст., и температуре 4 °С внутри трубок начинают отчетливо наблюдаться мениски заполнившей их воды (с краевыми углами 5–20°). Мениски наблюдаются раньше, чем проявляются первые признаки конденсации воды на поверхности держате-

лей образцов в камере, из чего следует, что по гидрофильности УНТ превосходят сталь (для которой краевой угол равен примерно 55°). Можно предположить с большой долей уверенности, что поверхность стенок из плоскостей графена при этом оказывается полностью покрытой водородом за счет образования связей С—Н. После образования тонкой пленки воды внутри трубок возникают силы поверхностного натяжения, приводящие к небольшому сокращению их размеров [7]. Предполагается также, что «втягивание» жидкости УНТ (и их гидрофильность вообще) обусловлено совместным действием сил поверхностного натяжения и *термокапиллярности*. Стоит отметить, что термокапиллярность представляет собой частный случай проявления так называемого *эффекта Марангони*, в соответствии с которым наличие любого градиента движущих термодинамических сил на поверхности должно автоматически приводить к возникновению потока массы (в рассматриваемом случае такой градиент сил возникает из-за реального градиента температуры). Возможно, более простым и знакомым примером проявления этого эффекта является известное в английской литературе выражение о «слезах» спиртного на стенках бокала (tears in a glass of alcohol), возникающих вследствие испарения этилового спирта при смачивании стенок стакана, когда поверхностное натяжение резко увеличивается и «вытягивает» жидкость из сосуда.

На рис. 7.5 (см. цв. вклейку) показаны формы менисков на поверхности «пробки» воды (размером $\sim 10^{-17}$ L) внутри УНТ при различных давлениях паров. Интересно, что все мениски являются асимметричными, по-видимому, вследствие того, что реальные сечения трубок представляют собой неточные окружности. Мениск водной пробки в закрытой с одной стороны УНТ (снимок *e*) имеет более сложную форму, что, возможно, связано с небольшими различиями в силах давления по обе стороны «пузырька» жидкости. Кажется, что количество жидкости в трубках понижается с повышением давления, но это может быть вызвано чисто техническими причинами, а именно низкой скоростью сканирования поверхности, при которой создаваемое СЭМ изображение «запаздывает» по отношению к реальному поведению динамического процесса.

Интересно сравнить полученные микрофотографии с изотермами для реальных систем при использовании простой модели, типа приведенных на рис. 7.6. В верхней части этого рисунка приведены гистерезисные петли (цикл адсорбция — десорбция) для аргона в двух системах с различным размером пор: в стекле с заданным диаметром пор и в обычном микропористом материале МСМ-48 при значениях температуры 87 и 77 К (верхний и нижний рисунки соответственно). Характеристики приводимых изотерм адсорбции явно и резко различаются, что объясняется следующим. Начнем с рассмотрения гистерезиса адсорбции в пористом стекле при 87 К (нижняя кривая на верхнем рисунке). На длительном начальном участке изотермы наблюдается линейное увеличение количества адсорбированного вещества с ростом давления, что просто соответствует обычному поведению идеального газа при очень незначительной адсорбции (например, количество идеального газа в стеклянной колбе при постоянной температуре также линейно увеличивается с ростом температуры). При давлении около $0,9p_0$ наблюдается резкий рост кривой, который указывает на протекание фазового перехода первого рода (в рассматриваемом случае речь идет о конденсации паров внутри

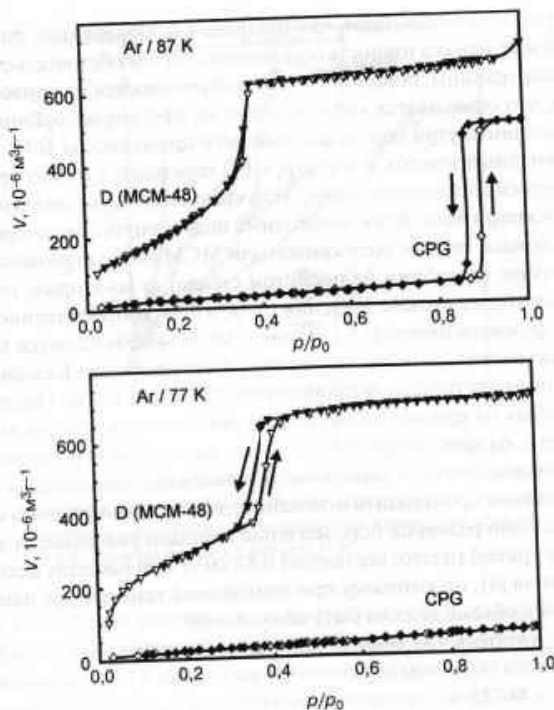


Рис. 7.6. Цикл адсорбция – десорбция для аргона при температуре 77 К в двух системах с разным размером пор: в стекле с заданным диаметром пор (15,7 нм) и в микропористом материале MCM-48 (фаза D) с размером пор 2,67 нм. Перепечатывается из работы [9]. © 2000, American Chemical Society

пор). Если бы поведение аргона изучали в колбе (а не в пористой среде) при той же температуре 87 К, то этот переход наблюдался бы точно при значении $p/p_0 = 1$, соответствовал бы превращению газ > жидкость и закончился бы при полном заполнении колбы. Именно продолжая эту аналогию, мы можем легко вычислить (исходя из величины «плато» в области вблизи $p = p_0$), что объем пор в 1 грамме изучаемого пористого образца равняется примерно $0,5 \text{ см}^3$.

Более сложный вид имеет изотерма для материала MCM-48 (пористый кварц с размером пор 2,67 нм). Вблизи начала координат наблюдается резкий скачок, свидетельствующий об очень сильном процессе адсорбции паров на поверхности, который затем сменяется длительным участком (область изменения давления примерно в диапазоне $0,05 < p/p_0 < 0,3$) линейного роста количества адсорбируемого вещества. Эта область в основных чертах соответствует процессу формирования на поверхности пор монослоя из адсорбированного вещества, а площадь этого слоя может быть вычислена по известным сечениям атомных или молекулярных сечений реагентов с использованием описанной выше теории БЭТ. В на-

шем случае расчеты показывают, что площадь адсорбирующей поверхности составляет 1060 м²/г, однако точность ограничивается тем обстоятельством, что приведенные выше границы линейного участка определяются на кривой только приблизительно, что объясняется «наложением» на процесс адсорбции начала процесса конденсации внутри пор, вследствие чего применяемая БЭТ-теория теряет строгость. Линейный участок после $p/p_0 = 0,3$ переходит в область резкого роста, продолжающегося до давления $\approx 0,4p_0$. При сравнении двух приведенных на верхнем рисунке изотерм адсорбции необходимо подчеркнуть два следующих обстоятельства: во-первых, резкий рост кривой для МСМ-48 не становится вертикальным (как в случае адсорбции на пористом стекле), а во-вторых, он происходит при значительно более низком давлении ($0,4p_0$ и $0,9p_0$ соответственно). Более низкое давление фазового перехода в системе с МСМ-48 объясняется тем, что поры этого материала настолько малы, что используемое уравнение Кельвина (7) из гл. 6 плохо применимо для описания процесса конденсации в них. Отсутствие вертикального «скачка» на кривой можно просто объяснить разбросом распределения пор по размерам, однако следует помнить, что наши знания о фазовых переходах в наносистемах пока очень ограничены, и, возможно, конденсация в очень тонких порах не должна происходить мгновенно, даже при совершенно монодисперсном распределении размеров пор. Значение площади поверхности для завершающего участка кривой (плато) составляет 0,88 см²/г при расчетах в соответствии с правилом Грувича [8], по которому при одинаковой температуре плотность жидкости в порах и в объеме должна быть одинаковой.

Возможно, читатель уже обратил внимание на то, что петля гистерезиса для адсорбции аргона в пористом стекле наблюдается при 87 К (и исчезает при 77 К), в то время как в МСМ-48 ситуация изменяется на противоположную — гистерезис существует при 77 К и исчезает при 87 К. Различие в поведении, как и выбор использованных авторами [9] значений температуры, конечно, является случайным и связан с характерными термодинамическими параметрами изучаемой системы. Напомним, что в объемной фазе критическая температура аргона равна 157 К, температура кипения — 87 К, а тройная точка трехфазного равновесия — 84 К (то есть лежит чуть ниже использованного в экспериментах значения 87 К). Поэтому отсутствие конденсации паров аргона в пористом стекле при 77 К означает, что он адсорбируется в твердом состоянии, в результате чего в широких порах этого материала сохраняется сублимационное равновесие, и температура аргона там остается ниже температуры тройной точки. В противоположность этому внутри более узких пор МСМ-48 при тех же условиях пары аргона конденсируются в виде жидкости, вследствие чего его температура лежит выше тройной точки. Наличие петли гистерезиса при адсорбции азота в том же МСМ-48 при 87 К можно считать доказательством того, что в описываемых условиях критическая температура для вещества резко снизилась (от 150,7 К до значения ниже 87 К). Для сравнения укажем, что в МСМ-48 другого типа (с чуть большим диаметром пор, 2,81 нм вместо 2,67 нм) наблюдается небольшая гистерезисная петля [9]. Общая тенденция заключается в том, что ширина гистерезисной петли уменьшается с ростом температуры, то есть при достижении критического значения, а сама критическая температура снижается по мере уменьшения ширины пор.

Рис. 7.7

В работе
ции/десорб
ки с исполь
Монте-Карл
стерезисных
ну высоких
чезновении
ках, соответ
прерывных
Моделирова
тура (132,7
ной жидкос
ной кривой
в сторону ве
личию в по
аргона (на п
ваемых жид
ляет те же з

Важност
го в том, что
чения фаз
В частности
личивается,
ются. Пред

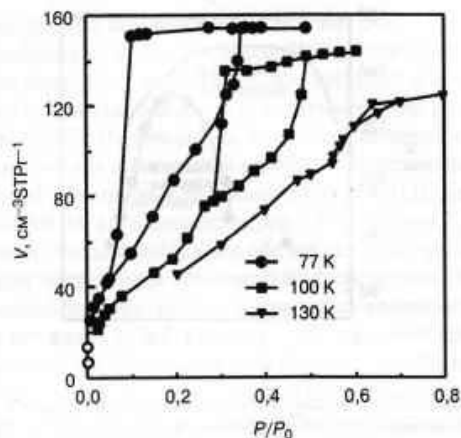


Рис. 7.7. Гистерезисные кривые сосуществования, полученные численным моделированием по методу Монте-Карло, для жидкого аргона в объемном и удерживаемом состоянии в мезопористом кварцевом стекле с диаметром пор 3,0 нм. Данные взяты из работы [10]

В работе [10] эффект гистерезиса и критичность пор при процессах адсорбции/десорбции аргона в мезопористых кварцевых стеклах изучались теоретически с использованием численного моделирования по модифицированному методу Монте-Карло. Как видно из представленных на рис. 7.7 результатов, размеры гистерезисных петель постепенно уменьшаются по площади и смещаются в сторону высоких давлений. При дальнейшем возрастании температуры, даже при исчезновении самих петель, на кривых все же наблюдаются небольшие скачки в точках, соответствующих заполнению пор, что хорошо согласуется с поведением непрерывных изотерм объемных образцов вблизи критической температуры. Моделирование показало, что в удерживаемой жидкости и критическая температура ($132,7\text{ K}$) и критическое давление ($9,85 \times 10^5\text{ Па}$) ниже значений для объемной жидкости ($150,7\text{ K}$ и $1,75 \times 10^6\text{ Па}$ соответственно). Газовая ветвь гистерезисной кривой сосуществования при этом смещается (вместе с критической точкой) в сторону высоких плотностей, поскольку она соответствует одновременному наличию в порах газовых (в центральной части пор) и адсорбированных молекул аргона (на поверхности пор), как показано на рис. 7.8. Поведение других удерживаемых жидкостей в упорядоченных и неупорядоченных пористых средах проявляет те же закономерности [10].

Важность явлений гистерезиса в рассматриваемых системах состоит прежде всего в том, что из-за них могут значительно изменяться характерные критические значения фазовых переходов, которые начинают зависеть от размеров пор и т.д. В частности, температура кипения смачивающей жидкости внутри пор обычно увеличивается, а точка плавления, тройная точка и критическая температура — понижаются. Предполагается, что причиной часто наблюдаемого резкого уменьшения кри-

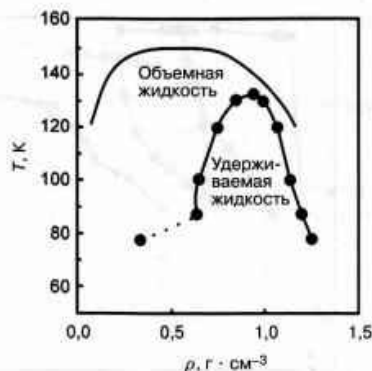


Рис. 7.8. Гистерезисные кривые сосуществования для жидкого аргона в объемном и стесненном состоянии. Данные взяты из работы [10]

тической температуры в порах является то, что пространственные ограничения не позволяют молекулам занимать положения с максимально возможным координационным числом, в результате чего снижается и максимальное значение полной энергии взаимодействия (в пересчете на одну молекулу в конденсированном состоянии).

Понижение критической точки удерживаемой жидкости относительно объемного значения может быть рассчитано на основе теории среднего молекулярного поля. Критическая температура при этом определяется уравнением

$$T_c = c \frac{z\varepsilon}{k}, \quad (16)$$

где z — так называемое магическое координационное число (проявляющееся во многих размерных эффектах), ε — энергия взаимодействия молекулы с ближайшим соседом, а c — характерная константа системы [11]. Для удерживаемой жидкости усредненное координационное число (определяемое степенью пространственных ограничений) всегда оказывается меньше, чем в объемной фазе. Среди различных теорий, описывающих гистерезисный эффект, стоит отметить метод Фишера и Наканиси [12], показавших, что в достаточно больших порах уменьшение критической температуры должно описываться соотношением, основанным на соображениях скейлинга:

$$\Delta T_c = \frac{T_c - T_{pc}}{T_c} \propto R^{-1/\nu}, \quad (17)$$

где ν — критический показатель длины корреляции, равный 0,63 для объемной, трехмерной, жидкости и 1 для микропористых сред.

Таким образом, можно констатировать, что для удерживаемой в порах жидкости существует собственная критическая температура T_{pc} , которая может быть

определена
ции, связан
предполага
гистерезис
 $T_c > T_{pc}$, что
нен систем
в условиях
пористом
Можно пр
меньше кр

Пытае
зиса, еще
ческих по
ты, так ка
самом на
проведен
связанны
ры. Инте
ной стор
туальных
ных вы
опровер
Фазо
гут эфф

определена как температура, при которой происходит скачок на изотермах адсорбции, связанный с капиллярной конденсацией. Иногда для простоты рассмотрения предполагается, что именно эта температура соответствует и исчезновению петель гистерезиса, однако по данным работы [12] эти температуры различаются, причем $T_{pc} > T_h$, что представляется убедительным, поскольку гистерезис вообще свойственен системам, находящимся в локальном минимуме потенциальной энергии, а не в условиях равновесия. По оценкам Морисигэ и Сикими [13], для удерживаемого в пористом материале МСМ-41 (с диаметром пор 1,2 нм) аргона $T_{pc} \approx 98$ К и $T_h = 62$ К. Можно предположить, что для тонких пор обе эти температуры будут существенно меньше критической температуры объемного жидкого аргона 150,7 К (рис. 7.9).

Пытаясь объяснить закономерности капиллярно-конденсационного гистерезиса, еще десятки лет назад Л. Коэн предположил, что этот эффект в цилиндрических порах может происходить только при условии, что оба конца поры открыты, так как открытые лишь с одного конца поры будут быстро «закупориваться» в самом начале процесса адсорбции. Для проверки этой старой теории недавно была проведена серия экспериментов по изучению адсорбции азота в системах с несвязанными (изолированными) порами, имеющими четко определенные размеры. Интересно, что получаемые экспериментальные данные для открытых с одной стороны пор сравнивались с результатами расчетов для аналогичных, но «виртуальных» цилиндрических пор, открытых с двух сторон [16]. Сопоставление данных выявило наличие гистерезиса в обеих системах, что позволило окончательно опровергнуть старую гипотезу Коэна.

Фазовые переходы в удерживаемых (размерно-ограниченных) веществах могут эффективно изучаться также на основе сравнительного анализа данных, по-

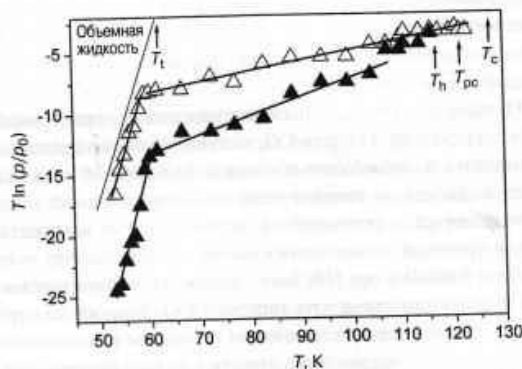


Рис. 7.9. Разница между значениями химических потенциалов молекул N_2 в объемном жидком состоянии и в пористом стекле (с размером пор 11,5 нм) при протекании процессов капиллярной конденсации (светлые треугольники) и испарения (черные треугольники). T_c – критическая температура объемной фазы, T_{pc} – критическая температура азота в порах, T_h – температура исчезновения гистерезиса. Данные взяты из работы [14]. © 2004, American Chemical Society

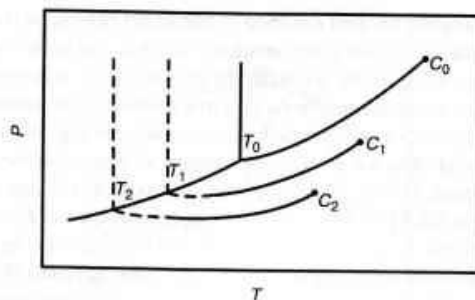


Рис. 7.10. Схематическая фазовая диаграмма p – T для объемной жидкости (с тройной точкой T_t и критической температурой T_c) и жидкости, удерживаемой в порах с уменьшающимися размерами. Перепечатывается из работы [9]. © 2000, American Chemical Society

лучаемых в экспериментах и в результате использования современных методов численного моделирования. Например, на рис. 7.10 представлены результаты расчета полных фазовых диаграмм (типа p – T) удерживаемой в порах жидкости при уменьшении размера пор. Как видно из рисунка, это уменьшение приводит к сдвигу тройной точки в область более низких температур и давлений, но одновременно уменьшает и значение критической температуры, выше которой конденсация жидкости становится невозможной [9]. Даже в такой сравнительно простой системе ситуация является сложной, так как при постоянном давлении с уменьшением радиуса пор температура плавления вещества понижается, однако одновременно возрастает температура кипения. Детальное изучение фазовых переходов в таких системах методами численного моделирования позволило выявить очень сложный характер протекающих процессов, связанный с образованием новых фаз и т.д., что описано ниже в разд. 7.4.2.

На рис. 7.11 приведена полная фазовая диаграмма, экспериментально полученная в работе Даффи и др. [17] для CO_2 в стекле Vycor со средним размером пор 7 нм. При сравнении с диаграммами объемной фазы бросается в глаза, что температура перехода жидкость \rightarrow твердое тело для удерживаемой в порах жидкости значительно понижается, а температура перехода газ \rightarrow жидкость повышается, в то время как в тройной точке понижаются одновременно и температура, и давление. В работе Брауна и др. [18] было показано, что определенная методами рентгеновской дифракции структура твердого CO_2 похожа на структуру объемной фазы, но характеризуется увеличенным размером кристаллической ячейки, что свидетельствует о пониженной плотности конденсированного в порах твердого вещества. Средний размер кристаллитов соответствует размерам пор в стекле Vycor, из чего следует, что конденсация происходит именно внутри отдельных пор.

В целом представляется, что основанные на уравнении Кельвина методы и расчеты применимы лишь для капиллярных систем, размеры пор в которых не ниже определенных пределов, характерных для каждого класса пористых сред:

7–8 нм
ний расч
становят
на 1 нм.
лекулам
(наличи
ядра, бл
алистиче
ной оцен
точными
различн
плотност
количес
нейших

Рассе
го в пор
кие иссл
ниях был
ных фаз
его состо
ние крит
ми моле
своеобра
теризаци
ным без

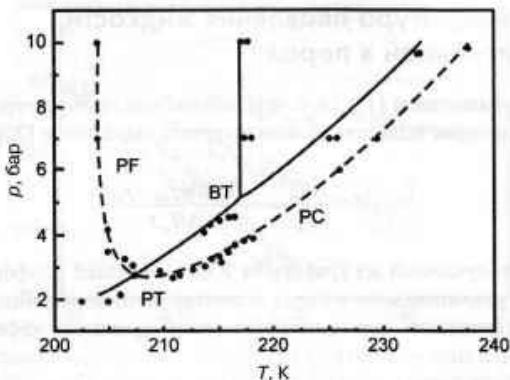


Рис. 7.11. Фазовая диаграмма для CO_2 в объемном состоянии (непрерывная кривая) и удерживаемого в порах стекла Vycor (штриховая линия). Выделены характерные точки системы: PF – замерзание в порах, PC – конденсация в порах, VT и PT – тройные точки для объемной и удерживаемой фаз соответственно. Перепечатывается из работы [11]

7–8 нм (углеродные материалы), около 3,5 нм (оксиды) и т.п. Ниже этих значений расчеты и оценки размера пор с использованием макроскопических моделей становятся неточными и обычно приводят к занижению диаметра пор примерно на 1 нм. В тонких порах доминирующими являются силы притяжения между молекулами и стенками, в результате чего некоторые классические представления (наличие гладкой поверхности раздела жидкость/газ, существование в жидкости ядра, близкого по свойствам к твердой фазе и т.п.) перестают соответствовать реалистическому описанию рассматриваемых систем [9]. Более того, для качественной оценки поведения ограниченных в нанобъемах веществ более полезными, точными и эффективными становятся не экспериментальные исследования, а различные варианты компьютерного моделирования типа теории функционалов плотности и методов Монте-Карло или молекулярной динамики. Возможности количественного описания эффекта гистерезиса в таких системах требуют дальнейших разработок и остаются предметом серьезных дискуссий.

Рассматривая проблему понижения критической температуры удерживаемого в порах вещества с общих позиций, необходимо упомянуть calorиметрические исследования бензола, адсорбированного в цеолите NaY [19]. В этих измерениях было обнаружено, что адсорбат характеризуется отсутствием четко выраженных фазовых переходов и очень высокой теплоемкостью, что позволяет назвать его состояние сверхкритическим. Наблюдаемое в этих экспериментах понижение критической температуры T_c обусловлено пространственными ограничениями молекул бензола в порах цеолита, причем сам цеолит играет при этом роль своеобразной прокладки или прослойки, обеспечивающей дисперсность и клас-теризацию молекул бензола при комнатной температуре, что было бы невозможным без существования пористой среды с определенными свойствами.

7.3. Температура плавления жидкости, стесненной в порах

По аналогии с уравнением (15) гл. 6, для понижения температуры плавления T_m удерживаемого в порах вещества можно получить выражение [20]:

$$\frac{T_m - T_m^*}{T_m^*} = \frac{\Delta T_m}{T_m^*} = -\frac{fV_m(l)(\gamma_{wv} - \gamma_{wl})}{\Delta H_m r}, \quad (18)$$

в котором f – получаемый из уравнения Юнга–Лапласа коэффициент формы (форм-фактор) удерживаемого в порах вещества. Этот коэффициент равен 1 для длинных цилиндрических пор (в пренебрежении краевыми эффектами) и 2 для сферических пор в виде «свободных кластеров» (то есть пор в виде пустот, образующихся после вырезания кластера из твердого тела) и цилиндрических пор, заканчивающихся полусферами. Входящие в уравнение (18) величины γ_{wv} и γ_{wl} обозначают введенные раньше межфазные натяжения на границах разделов стенка/твердое тело и стенка/жидкость, а ΔH_m – молярная энтальпия плавления, которая предполагается равной значению в объеме. Стоит отметить, что для пор в виде пустых кластеров аналогичное уравнение было получено более ста лет назад Павловым [21], причем в его уравнении учитывалась разница плотностей между жидкой и твердой фазами. В соответствии с уравнением (18) температура плавления удерживаемого вещества понижается в тех случаях, когда стенки пор преимущественно взаимодействуют с жидкостью ($\gamma_{wv} - \gamma_{wl} > 0$), и возрастает при обратном соотношении сил (см. рис. 7.12 и 7.13). В предельном случае полного смачивания

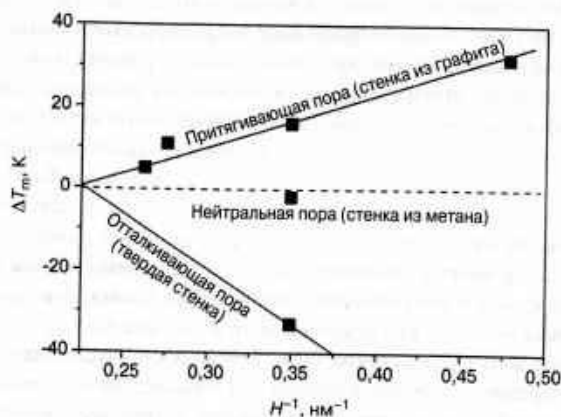


Рис. 7.12. Смещение точки замерзания молекул метана (с потенциалом взаимодействия Ленарда–Джонса) в порах шириной H при различных типах взаимодействия со стенками удерживающих пор. Результаты получены численным моделированием поведения системы при действии сил притяжения (стенка из графита), нейтральности поверхности (стенка из метана) и отталкивания (твердая стенка). По данным работы [22]

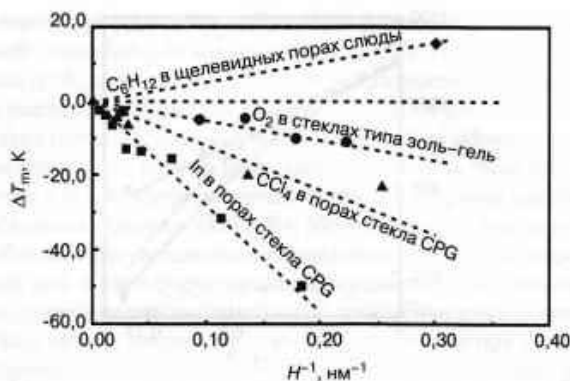


Рис. 7.13. Результаты экспериментального изучения смещения точки замерзания для различных веществ в виде функции от обратной ширины пор. Перепечатывается из работы [11]

(когда краевой угол θ равен нулю) стенки перестают взаимодействовать с твердой фазой удерживаемого вещества, после чего ограничивающее пространство в поре становится похожим на пустой кластер, поверхность которого изнутри покрыта тонким слоем жидкости, а выражение (18) переходит в давно известное уравнение Гиббса–Томсона, рассмотренное в гл. 6.

Сразу отметим, что уравнение (18) позволяет определить только точку начала процесса плавления, поскольку после очень короткого периода времени между твердой фазой в поре и стенкой поры возникает тонкий жидкостный слой, в результате чего разность $(\gamma_{sv} - \gamma_w)$ для большинства связанных с плавлением процессов должна быть заменена на межфазное натяжение между твердой и жидкой фазами γ_{sl} . Помимо этого, плавление конденсированного слоя на стенках поры (напоминающего по форме стакан) может носить более сложный характер и, по-видимому, должно начинаться с внешней стороны, так как кривизна его внутренней поверхности может стать такой, что ее точка плавления будет выше, чем у объемной фазы.

В работах Рейса и Вильсона [23], Ханзена [24] и Самблеса [25] была разработана модель жидких оболочек, в которой влияние расплавленной поверхности удерживаемой твердой фазы учитывается прямым введением тонкой жидкостной пленки с фиксированной толщиной t_0 . Уменьшение температуры плавления в этой модели описывается полученным Самблесом уравнением

$$\frac{\Delta T_m}{T_m^0} = -\frac{2V_m(s)}{\Delta H_m} \left\{ \frac{\gamma_{sl}}{r-t_0} - \frac{\gamma_{sl}}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right\}, \quad (19)$$

где первый член в скобке обеспечивает замену формального внешнего радиуса поры r на фактический радиус находящего в ней твердого тела $(r - t_0)$, а второй — представляет собой поправку к линейному соотношению Павлова. Результаты

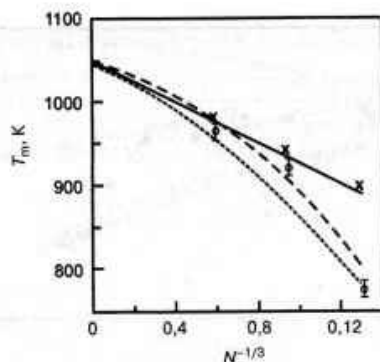


Рис. 7.14. Результаты численного моделирования поведения системы из N нано-кластеров золота. Приводится зависимость температуры плавления T_m от $N^{-1/3}$ при расчете по разным теоретическим моделям. Непрерывная линия – теория Павлова с $t_0 = 0$; крестики – расчет при учете поправок второго порядка при $t_0 = 0$; пунктирная линия – теория Самблеса жидких оболочек при $t_0 = 0,5$ нм с учетом (штриховая линия) и без учета (жирные штрихи) поправки второго порядка. Перепечатывается из работы [26]. © 2001, American Chemical Society

моделирования поведения похожей системы методами молекулярной динамики хорошо согласуются с расчетом по формуле (20), как показано на рис. 7.14.

При равенстве плотностей $\rho_s = \rho_l$ возникает условие $V_m(s) = V_m(l)$, позволяющее упростить уравнение (19) и привести его к виду

$$\frac{T_m - T_m^*}{T_m^*} = \frac{\Delta T_m}{T_m^*} = -\frac{2V_m(l)}{\Delta H_m} \frac{\gamma_{sl}}{(r-t_0)} = -\frac{K}{r-t_0}, \quad (20)$$

которое отличается от классического уравнения Гиббса–Томсона (уравнение 15 в главе 6) лишь введением поправки к радиусу поры. Моделирование методами молекулярной динамики позволяет заключить, что толщина жидкой пленки является не постоянной (как предполагается в теории жидких оболочек), а постепенно возрастает после превышения значения температуры плавления для объемной фазы.

Уравнение (19) часто используется для оценки межфазного натяжения γ_{sl} на границе между твердой и жидкой фазами, величину которого очень трудно определить непосредственно по данным о размерных зависимостях температуры плавления [26]. В предельном случае полного смачивания ($\theta = 0$) можно пользоваться либо полученным из уравнения Юнга (6.5) эмпирическим правилом Антонова [27] в виде

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv}, \quad (21)$$

либо соотношениями Тайсона и Миллера [28]

$$\gamma_{sl} = \alpha \cdot \gamma_{sv} \quad \text{и} \quad \gamma_{sl} = (1 - \alpha) \cdot \gamma_{lv}, \quad (22)$$

где параметр α для металлических систем равен $\alpha = 0,15 \pm 0,03$.

Обычно плавление вещества в ограниченных объемах изучают методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 7.15 показаны типичные кривые ДСК, полученные для индия, удерживаемого в стекле Vycor и стеклах с порами разных размеров [29], причем положение одного из показанных на диаграмме пиков (относительно высокого и резкого) не зависит от диаметра пор. В предельном случае при равной нулю скорости нагрева, этот пик наблюдается при температуре 429,6 К, которая хорошо согласуется с ранее известными значениями для объемных образцов (429,8 К). Можно считать, что этот сигнал соответствует свободному (находящимся вне пор) атомам индия, а второй пик имеет более сложный вид, и в его форме проявляются два типичных размерных эффекта. Во-первых, с уменьшением диаметра пор положение пика непрерывно понижается в сторону низких температур, а во-вторых, сам пик при этом расширяется и процесс плавления становится все менее и менее «мгновенным» и резким. Поскольку размеры пор в используемом типе стекла достаточно четко определены, описываемый эффект не может быть приписан, как обычно, неопределенности в распределении пор по размерам. Из этого следует, что плавление вещества в по-

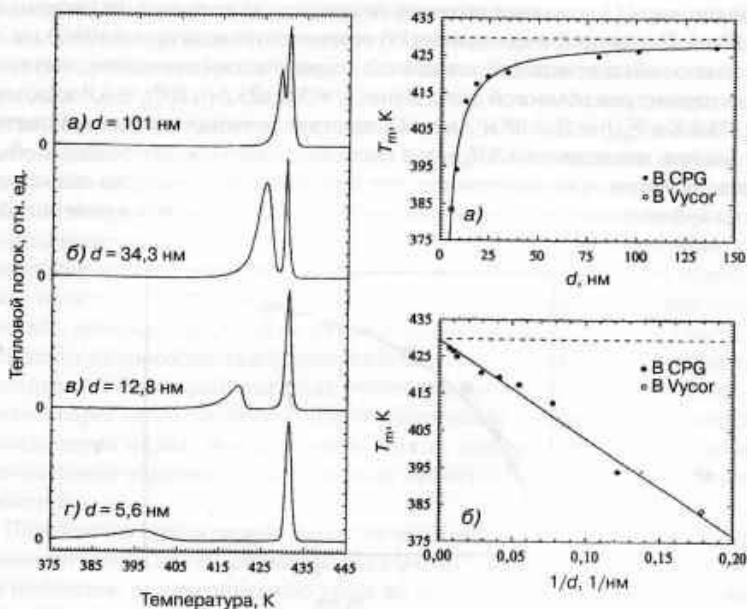


Рис. 7.15. (слева) Кривые ДСК после вычитания фона для плавления индия внутри пор разного диаметра: стекла с заданным диаметром пор (а–г) и стекло Vycor (з). Все кривые получены при скорости нагрева 10 К/мин. (справа) Зависимость температуры плавления от диаметра пор и от обратного диаметра пор. Штрихованная линия соответствует значению T_m для объемного индия. Перепечатывается из работы [29]. © 1993, American Physical Society

рах представляет собой то, что в статистической физике называется *кооперативным явлением*, а острый пик кривой плавления соответствует лишь термодинамическому пределу при бесконечном числе частиц в системе.

Входящая в уравнения величина ΔH_m , определенная независимым методом (по калориметрическим измерениям), оказалась равной лишь 36 и 52% значений для пор диаметром 4,1 и 9,1 нм соответственно. Это позволяет независимо определить межфазное напряжение, которое также очень сильно уменьшается по сравнению со значением для объемных образцов [29].

Детальное исследование процессов плавления и замерзания воды в упорядоченных и однородных по диаметру цилиндрических пор мезопористых материалах (на основе окиси кремния, MCM-41 и SBA-15) было проведено в работе Шрейбера, Кетельсона и Финденегга [20]. Результаты измерения температуры замерзания от диаметра пор показаны на рис. 7.16, где также приведены результаты расчетов по традиционному уравнению Гиббса–Томсона для двух разных вариантов подгонки. Легко заметить, что подгонка с использованием одного подгоночного параметра r не обеспечивает согласования теории с экспериментом (особенно в области диаметров пор ниже 2,5 нм), и лишь введение второго параметра (толщины жидкого слоя t_0) позволяет получить точное описание поведение системы при $t_0 = 0,38$ нм. Параметр K в уравнении (19) соответствует величине 0,190(7) нм, что в пределах ошибки измерений совпадает с теоретическим значением, вычисленным по параметрам объемной фазы воды: $\gamma_{iv} = 32$ мДж/м², $\Delta H_m = 6,0$ кДж/моль, $T_m^* = 273,2$ К и $V_m(l) = 18 \times 10^6$ м³/моль. Совпадение значений параметра K подтверждает мнение, что величины ΔH_m и γ_{iv} в порах сохраняют соответствующие объемной фазе значения, а на поверхности пор действительно образуется жидкая оболочка из 1–2 молекулярных слоев воды, которая не вносит вклада в величину ΔH_m .

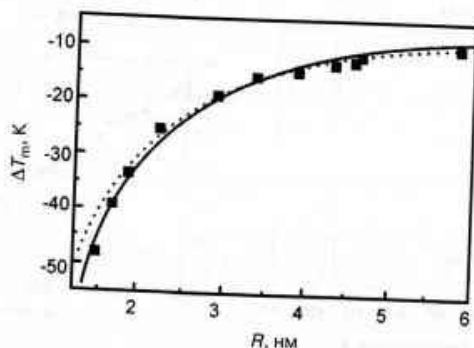


Рис. 7.16. Зависимость смещения температуры плавления от радиуса пор для воды, полностью заполняющей поры материалов MCM-41 и SBA-15. Непрерывная кривая соответствует теоретическим расчетам на основе уравнения Гиббса–Томсона с одним подгоночным параметром r , а пунктирная — на основе модифицированного уравнения с введением дополнительного параметра $t_0 = 0,38$ нм. Перепечатывается из работы [20] с разрешения РССР Owner Societies

На первом этапе анализа следует различать случаи, когда изменение ΔH_m обусловлено не изменением объема фазы, а изменением межфазного напряжения (например, при изменении диаметра пор). В этом случае изменение ΔH_m связано с изменением площади поверхности раздела фаз.

При рассмотрении зависимости температуры плавления от диаметра пор необходимо учитывать, что в нанопорах вода может находиться в виде жидкой фазы, а не льда. Это приводит к тому, что температура плавления не понижается, а повышается по сравнению с объемной фазой. Такое поведение наблюдается в порах диаметром менее 2 нм.

Плавильная кривая для пористых материалов может отличаться от кривой для объемной фазы. Это связано с тем, что в порах вода может находиться в виде жидкой фазы, а не льда. Это приводит к тому, что температура плавления не понижается, а повышается по сравнению с объемной фазой.

На первый взгляд кажется, что этот вывод представляет собой лишь еще один вариант описанных выше экспериментов с индием в порах стекол СРГ и Вусог, однако следует помнить, что эти работы нельзя сравнивать напрямую, без учета важных различий и оговорок. Дело в том, что в экспериментах с индием величина ΔH_m изучалась в зависимости от полного содержания металла в порах, а в измерениях с водой объем жидкой оболочки исключается, в результате чего получаемое значение ΔH_m соответствует плавлению только оставшейся в поре твердой фазы. Кроме этого, необходимо также учитывать, что уравнение Гиббса–Томсона позволяет определять только отношение между межфазным натяжением и энтальпией плавления, вследствие чего в некоторых случаях (например, если обе эти величины уменьшаются примерно одинаково, что и было обнаружено в экспериментах с индием) необходимо определить отдельно хотя бы еще одну из них. В частности, возможно существование размерных зависимостей для межфазного натяжения, что в рассматриваемых системах представляет особый интерес.

Проблема возможного существования размерной зависимости межфазного натяжения в соответствии с уравнением (9) гл. 2 изучалась в работе Гольдштейна и др. [30] на основе данных по изменениям параметров решетки свободных нанокристаллов CdS. При этом было обнаружено, что натяжение $\gamma(111)$ равно 2,50 Н/м, что значительно превышает соответствующее значение 0,750 Н/м для объемной фазы. Этот результат хорошо согласуется с аналогичными зависимостями, обнаруженными для Al [31], а также Pt и Au [32], для которых силы поверхностного натяжения также оказались выше, чем в объеме. Небольшое увеличение сил натяжения должно приводить к некоторому сжатию нанокристаллов и соответствующему уменьшению постоянных решетки, что в конечном счете приводит к увеличению поверхностной плотности, то есть возрастанию числа приходящихся на единицу поверхности кристалла атомов, которые и способны образовывать связи с адсорбируемыми веществами. Для металлов ситуация с поведением поверхности может носить и более сложный характер из-за возможности переходов металл \rightarrow неметалл, понижающих степень делокализации электронов проводимости и повышающих их способность к формированию химических связей. В этой связи непонятными и странными выглядят результаты работы [29], которые свидетельствуют скорее об уменьшении, чем об увеличении поверхностного натяжения нанокластеров индия. Вообще говоря, можно отметить, что мы пока не можем количественно оценивать роль размерных эффектов в изменениях межфазных натяжений.

Плавление в описываемых выше системах всегда сопровождается одним калориметрическим пиком, связанным с удерживаемыми в порах молекулами воды. Для полностью заполненных пор такое же поведение наблюдается при замерзании, однако при этом положение перехода смещается на 5–10 °С в сторону низких температур. При этом процесс происходит с небольшими флуктуациями, обусловленными гистерезисными явлениями между плавлением и замерзанием, которые следует отличать от эффектов переохлаждения (см. ниже). Ситуация резко изменяется при рассмотрении плавления в частично заполненных порах, когда калориметрические кривые замерзания в одних и тех же средах, в зависимости от загрузки (степени заполнения), могут характеризоваться несколькими пиками.

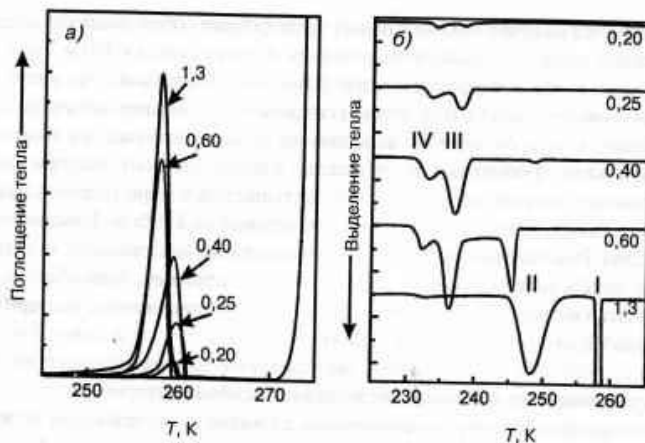


Рис. 7.17. Кривые ДСК замораживания воды в материале SBA-15 с порами диаметром 7,7 нм при разной степени относительного заполнения пор ϕ . (а) Кривые теплопоглощения, свидетельствующие о том, что положение пиков плавления слабо зависит от степени заполнения пор. (б) Кривые тепловыделения, свидетельствующие о наличии нескольких пиков замораживания, проявляющих сильную зависимость от степени заполнения пор. По данным работы [20] с разрешения PCCP Owner Societies

Примером такого поведения могут служить приведенные на рис. 7.17 кривые замораживания для воды, частично заполняющей поры материалов MCM-41 и SBA-15. Обозначенный на рис. 7.17б (справа) римской цифрой I очень узкий и резкий первый пик соответствует высоким температурам и возникает лишь в материалах с высокой степенью заполнения (параметр загрузки $\phi = 1,3$). Этот пик связан с замораживанием при 258 К избыточного количества переохлажденной воды, располагающейся между кристаллитами. Расположенный на 248 К пик II для этого же образца, являющийся более широким и почти симметричным, может быть приписан замораживанию удерживаемой в порах воды. Этот пик наблюдается даже при частичном заполнении пор при некотором минимуме параметра загрузки $\phi = 0,6$ (как показано на второй кривой снизу рис. 7.17б). В этом случае положение пика немного смещается в сторону низких температур (245 К), а резкий фронт вновь указывает на наличие в порах переохлажденной воды. Интересно, что на кривой ДСК при этом наблюдаются еще два пика при более низких температурах (пики III и IV, при 236 и 233 К), и эти пики также присутствуют на кривых, соответствующих значениям $\phi = 0,40$; 0,25 и 0,20 (причем для $\phi = 0,40$ наблюдаются лишь очень слабый «след» пика II в исходном, несмещенном положении). Из приводимых данных следует, что существует некоторая минимальная степень заполнения пор (около значения $\phi = 0,40$), ниже которой пик II вообще перестает появляться. Далее, отношение площадей пиков III и IV падает с уменьшением степени заполнения ϕ , причем конкретные значения температуры замораживания при этих пиках лишь слабо зависят от размеров пор и степени их заполнения.

И
нован
ленной
модель
ненны
мерзан
предла
ванной
ляют с
перехо
будет
интер
контак
нения
замера
наблю
или бе
выраж
исход
после
запол

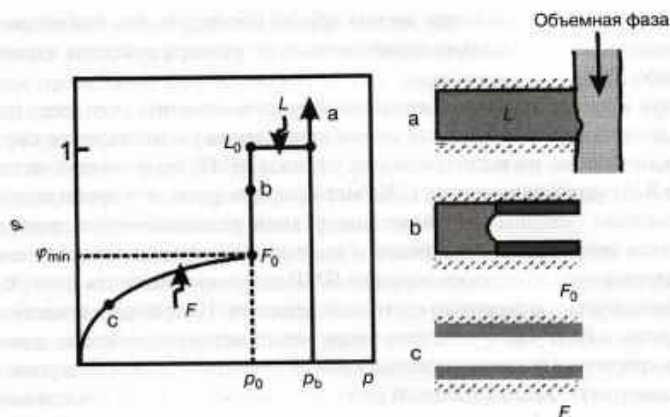


Рис. 7.18. (слева) Схематическое изображение идеальной изотермы адсорбции воды в порах (при различной степени их заполнения φ) в виде функции от давления паров p . (справа) Модели процесса замерзания, соответствующие точкам a , b и c на изотерме слева. При низком давлении (точка c) изотерма описывает формирование жидкой пленки F на стенках поры. При критическом давлении p_0 в поре конденсируется многослойная пленка F_0 , что сопровождается вертикальным скачком на изотерме, соответствующим сосуществованию в поре жидкости L и пленки F_0 . По данным работы [20] с разрешения PCCP Owner Societies

Интерпретация полученных методами ДСК кривых и пиков замерзания основана на зависимостях процесса от параметра φ , которые связаны с представленной на рис. 17.18 очень простой моделью заполнения пор. В соответствии с моделью пик II на рис. 17.17 соответствует замерзанию воды в полностью заполненных порах. Наличие в системе переохлажденной воды индуцирует процесс замерзания, вследствие чего переохлаждение наблюдается только при $\varphi < 1$. Пик III в предлагаемой модели ассоциируется с замерзанием жидкой пленки адсорбированной воды на стенках частично заполненных пор. Эти тонкие пленки представляют собой двухмерные системы, для которых понижение температуры фазового перехода должно больше зависеть от толщины пленки, чем от ее кривизны, что будет рассмотрено в разд. 2 гл. 9. Еще более сложной и пока неясной является интерпретация поведения пика IV. Его можно было бы приписать замерзанию контактного слоя толщиной l_0 , однако при этом возникают противоречия с изменениями температуры плавления (которые свидетельствуют скорее об отсутствии замерзшей пленки такого типа). Существует и проблема объяснения количества наблюдаемых пиков, так как при замерзании регистрируется несколько пиков (два или больше), в то время как при плавлении наблюдается фактически один, четко выраженный пик. В качестве объяснения можно предположить, что в системе происходит испарение твердой пленки и так называемый газовый перенос вещества, после чего образовавшиеся пары осаждаются в твердом состоянии внутри поры и заполняют ее, что и приводит к характеристикам плавления, соответствующим

пику II. К сожалению, эту точку зрения трудно проверить, так как скорости процессов массопереноса в сильно ограниченных по размеру системах изучены пока очень слабо [20].

В связи с рассматриваемой проблемой можно отметить, что уже существует простой и относительно быстрый метод нахождения распределения пор по размерам, основанный на использовании эффекта ЯМР, получивший естественно название ЯМР-криопорометрии [33]. Метод связан с тем, что время спин-спиновой релаксации (называемой также поперечной релаксацией), которое обычно обозначается через T_2 , для соединений в твердой фазе заметно меньше, чем в жидкой, вследствие чего измерения спектров ЯМР позволяют получать ценную информацию относительно агрегатного состояния вещества. Например, в качестве эталонного вещества в ЯМР-спектроскопии часто используется циклогексан, время T_2 для протонов которого в жидком состоянии равно примерно 1 сек, а в твердом (вблизи точки плавления) – всего 1 мсек. В рассматриваемых нами системах можно легко проследить за ходом фазового перехода в порах или выявить его особенности, измеряя длительность регистрируемых ЯМР-сигналов. Долговременные составляющие ЯМР-сигналов относятся к жидкому состоянию вещества, а кратковременные – к твердому. После поправок на закон Кюри, позволяющих учитывать ядерную намагниченность и характерную температурную зависимость спектрометра (добротность катушки приемника), можно получить отношение составляющих сигнала, то есть фактически определить отношение твердой и жидкой фракций конкретного вещества в данном образце. Основными преимуществами ЯМР-криопорометрии (по сравнению с обычно используемыми калориметрическими методиками) являются возможности проведения измерений на калиброванных образцах и получения распределения пор по размерам, причем эти распределения хорошо согласуются с независимыми измерениями по методу десорбции газов.

7.4. Фазовые переходы в слоях

7.4.1. Образование твердых и жидких слоев на гладких поверхностях

В некоторых случаях изотермы адсорбции газов на гладких поверхностях (характеризующие общее количество адсорбированного вещества) могут иметь вид скачкообразных, ступенчатых кривых, что обычно объясняют «слоистым» или послойным механизмом происходящих процессов. Такое поведение изотерм очень напоминает ступенчатые процессы, часто наблюдаемые при выращивании кристаллов из газовой фазы, где послойный механизм легко объясняется простыми энергетическими соображениями. Действительно, частице адсорбируемого вещества гораздо легче присоединиться к кинку или ступеньке на растущей кристаллической поверхности, чем к уже сформированной гладкой плоскости. При выращивании кристаллов мы имеем дело с нормальным поверхностным эффектом захвата частиц поверхностью в равновесных условиях, определяемых единичными значениями температуры и давления. Процессы адсорбции в рассматриваемых нами системах являются, конечно, гораздо более сложными, так как различному числу слоев адсорбата соответствуют разные равновесные значения давления,

вследствие чего эти слои должны, строго говоря, рассматриваться в качестве разных фазовых состояний одного вещества. Во многих случаях (например, когда адсорбция происходит при температуре чуть ниже точки плавления объемного вещества) процессы адсорбции сопровождаются дополнительными эффектами типа огрубления формы поверхности или сложного механизма смачивания. Кроме этого, поскольку адсорбируемое вещество обычно отличается от материала подложки, при адсорбции необходимо учитывать и все связанные с этим факторы, например, эффект несовпадения параметров решетки и т.п.

В качестве конкретного примера была изучена адсорбция метана на поверхностях MgO (100), что позволило выявить некоторые общие закономерности. Например, при температуре 87,4 К ступеньки наблюдаются вплоть до завершения покрытия третьего мономолекулярного слоя, после чего изотермы становятся совершенно гладкими, а в экспериментах при более низкой температуре (77 К) ступеньки исчезают лишь после полного формирования пятого слоя и т.д. Изучение структуры адсорбента методами квазиупругого рассеяния нейтронов при этом выявило, что отличающиеся сильной адсорбционной связью первые слои покрытия по своим характеристикам близки к твердому состоянию (температура плавления объемного метана равна 90,8 К). Аналогичные результаты были получены для первых слоев кислорода, адсорбированного при низких температурах на углеводе, причем число ступенчатых переходов на изотермах оказалось зависящим от температуры. Агрегатное состояние этих слоев напоминало кристаллическое при температуре ниже 43,8 К и жидкое — при более высоких температурах, а выше и ниже тройной точки в этой системе наблюдалось большое число разнообразных фазовых превращений [12].

В той же работе [12] очень подробно и с использованием различных методик (рентгеновское и нейтронное рассеяние, анализ изотерм адсорбции, эллипсометрия) был изучен процесс адсорбции аргона на графите, температурные кривые для которого приведены на рис. 7.19. Макроскопическая модель Френкеля–Хал-

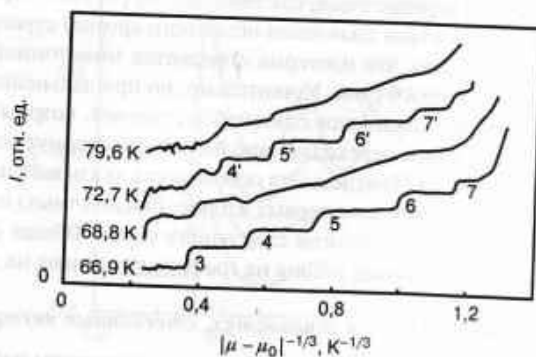


Рис. 7.19. Полученные методом эллипсометрии изотермы адсорбции твердого аргона на графите при четырех значениях температуры. По оси ординат отложены относительные значения количества аргона, по оси абсцисс — значения функции приведенной температуры вида $(\mu_n - \mu_0) = T \ln(p_n/p_0)$. Перепечатывается с разрешения из работы [12]

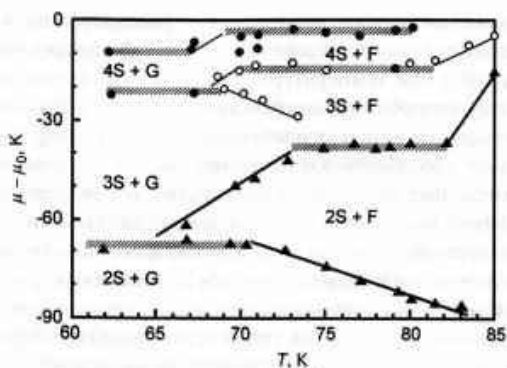


Рис. 7.20. Схематическая фазовая диаграмма процессов многослойной адсорбции. Буквы S, F и G обозначают твердое, жидкое и газовое состояния. Заштрихованные полосы указывают положение фазовых переходов первого рода, которым соответствуют ступеньки на изотермах. Критическая температура T_c для слоистых переходов равна $T_c(2) = 70,0$ К; $T_c(3) = 68,3$ К и $T_c(4) = 67,2$ К, а тройные точки T_t имеют значения: $T_t(2) = 66,5$ К и $T_t(3) = 67,2$ К. Изотермам адсорбции рис. 7.19 на данной диаграмме соответствуют вертикальные линии при указанной температуре адсорбции (линии на диаграмме не указаны). Представляется очевидным, что для изотерм адсорбции вблизи температуры 69 К хорошо определены только значения для двух первых монослоев. Перепечатывается из работы [34]. © 1993, American Chemical Society

си-Хилла предсказывает для такой системы монотонное возрастание толщины адсорбируемого слоя, однако экспериментально полученные кривые имеют «квантованный», скачкообразный вид, и на них отчетливо прослеживаются ступеньки, число которых при 66,9 К равно семи, как показано на рисунке. При температуре 68,9 К (что на 15 К ниже точки плавления объемного аргона) ступеньки явно начинают «расплываться», так что изотерма становится монотонной или гладкой уже после заполнения второго слоя. Удивительно, но при дальнейшем росте температур (72,7 К) вновь возникает еще один набор ступенек, который соответствует тем же слоистым фазовым переходам заполнения, но сдвинут по давлению относительно первого набора ступенек. Эта особенность указывает на возможность «отверждения» уже существующих первых жидких (жидкостных) слоев при дальнейшей адсорбции с формированием следующих слоев. Общая схема фазовой диаграммы процессов адсорбции аргона на графите приведена на рис. 7.20.

7.4.2. Фазовые переходы в жидкостях, стесненных внутри гладких пор

Естественно ожидать, что в порах с гладкими стенками должны наблюдаться процессы, аналогичные описанным выше эффектам наслоения при адсорбции на твердых поверхностях. В микропорах такие процессы очень сложно изучать экспериментально, однако современные методы молекулярного моделирования позволяют получить их достаточно полное описание.

Процесс адсорбции метана на гладкой притягивающей поверхности шелевидной поры в графите был изучен компьютерным моделированием (по обобщенному методу Монте-Карло) с использованием притягивающего потенциала взаимодействия Ленарда-Джонса. Моделирование выявило формирование в процессе адсорбции трех фаз (с фазовыми переходами первого рода), причем все три фазы оказались связаны именно с образованием и завершением заполнения слоев адсорбата в щели. Детали метода расчета и полное описание процесса адсорбции читатель найдет в работах [35, 36], а ниже излагаются лишь некоторые из полученных результатов. На рис. 7.21 приводятся расчетные кривые для двух фаз, соответствующих температурам 130 и 123 К. При температуре 130 К первой возникает фаза А (верхняя часть рис. 7.21), характеризующаяся очень быстрым затуханием всех парных корреляционных функций в плоскости, что соответствует структуре жидкости. При температуре 123 К (нижняя часть рис. 7.21) возникает

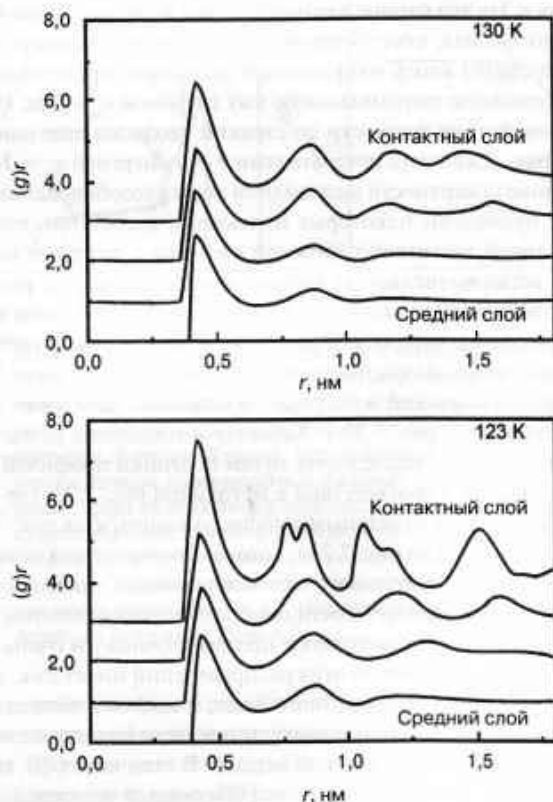


Рис. 7.21. Парная корреляционная функция для лежащих в отдельных плоскостях молекул метана, адсорбированных внутри шелевидной поры (шириной $H = 7,5\sigma$, где σ — диаметр молекул) в графите. Фазы А (вверху) и В (внизу) соответствуют температурам 130 и 123 К. Перепечатывается из работы [36]

фаза В, в которой контактный слой между двумя стенками щелевидной поры проявляет явные особенности твердого состояния. При температуре ниже 114 К возникает и третья фаза С (см. работу [35]), соответствующая замерзанию всех слоев. Точка замерзания объемного метана во всех расчетах считалась равной 101 К. Кроме этого, моделирование также выявило, что описываемая система может проявлять и необычное фазовое поведение, при котором температура плавления будет *возрастать* при некоторых условиях ограничения вещества в порах. Этот эффект может быть приписан использованию в расчетах притягивающего потенциала, и при его обсуждении можно вновь обратиться к диаграммам рис. 3.2 в гл. 3.

В работе [37] компьютерное моделирование общего поведения ассоциированной жидкости в щелевидной поре было осуществлено на основе теории функционалов плотности (DFT) с использованием сложного механизма взаимодействия. Между отдельными частицами в системе действует изотропный потенциал взаимодействия Ленарда–Джонса (12-6), характеризуемый диаметром частиц σ и энергией притяжения ϵ . На это парное взаимодействие дополнительно накладывается анизотропный потенциал, способствующий ассоциации молекул (например, за счет водородной связи) вдоль направлений тетраэдра, представляющего собой глубокую прямоугольную потенциальную яму глубиной $\epsilon_{\text{ан}} = 30\epsilon$. И наконец, для описания взаимодействия жидкости со стенкой вводился еще один, усиленный потенциал Ленарда–Джонса (с показателями 9-3 и энергией $\epsilon_{\text{п}} = 24\epsilon$), обеспечивающий смачивание поверхности щелевидной поры адсорбированным веществом.

На рис. 7.22 приведены некоторые из изотерм адсорбции, полученные при моделировании такой достаточно сложной системы с разными наборами условий. Продолжая ветви вычисляемых изотерм (что соответствует росту или уменьшению полной плотности), можно моделировать переход системы в метастабильное состояние и оценить потери, связанные с гистерезисными петлями. Переходы к равновесным фазовым состояниям и их локализация могут быть описаны расчетом и анализом значений избыточного большого канонического термодинамического потенциала (рис. 7.22 ϵ). Характер и поведение различных фазовых состояний при этом можно исследовать путем подгонки профилей плотности по сечению поры или щели в соответствии с методикой рис. 7.23, где представлены результаты, относящиеся к отдельным точкам, указанным на рис. 7.22. Рассмотрим, например, кривую (3) на рис. 7.23 a , которая соответствует точке 3 рис. 7.22 и описывает частично заполненную пору и (за исключением пиков плотности вблизи поверхности поры) характеризует почти однородное распределение плотности по сечению. Кривые (2) и (1) соответствуют промежуточному и очень низкому значению заполнения пор. Первое из этих распределений имеет пик, соответствующий наличию первого адсорбированного слоя, и поэтому вблизи стенки почти совпадает с распределением (3), отличаясь от последнего лишь в центральной части поры, что и вытекает из физической модели. В отличие от (2), профиль плотности (1) фактически описывает почти «пустой» первый монослой, и это доказывает, что первый скачок на изотерме 7.22 a действительно соответствует фазовому переходу «наслоения», а второй – капиллярной конденсации. Второй набор распределений плотности (рис. 7.23 b , соответствующий рис. 7.22 b) при $D = 15\sigma$ описывает аналогичный процесс, связанный со следующим фазовым переходом «на-

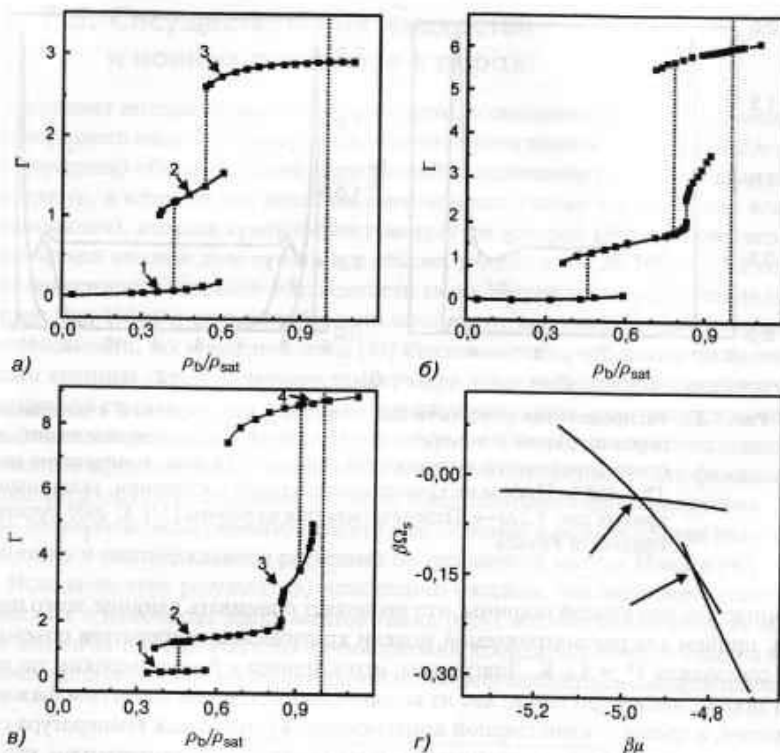


Рис. 7.22. Изотермы адсорбции для жидкости с четырехцентровым потенциалом взаимодействия Ленарда–Джонса, удерживаемой в щелевидных порах при приведенной температуре $T^* = 4k/\epsilon$. Данные на рисунках а–в относятся к порам с шириной D , равной 5σ , 10σ и 15σ , где σ – параметр потенциала Ленарда–Джонса. Вертикальные пунктирные линии соответствуют точкам поверхностных фазовых переходов, так что части диаграмм справа от этих линий относятся главным образом к объемному сосуществованию газовой и жидкой фаз. На рисунке 7.22г показана локализация точек фазовых переходов, вычисленных по зависимости большого канонического потенциала системы от химического потенциала поры шириной $D = 5\sigma$. Перепечатывается из работы [37]. © 2000, American Institute of Physics

слоения», приводящим к формированию второго адсорбированного слоя. При моделировании поведения не ассоциирующихся жидкостей удается получить еще более заметные эффекты наслоения, распространяющиеся не только на первые 2–3, но и на большее число слоев [37].

На рис. 7.24 (см. цв. вклейку) наборы фазовых диаграмм для адсорбции молекул с потенциалом взаимодействия Ленарда–Джонса в щелевидных порах различной ширины: $D = 15\sigma$ и $12,5\sigma$ (а), а также 5σ и $4,5\sigma$ (б) сравниваются со схематической диаграммой для объемной фазы (в). На каждом рисунке сопоставляют-

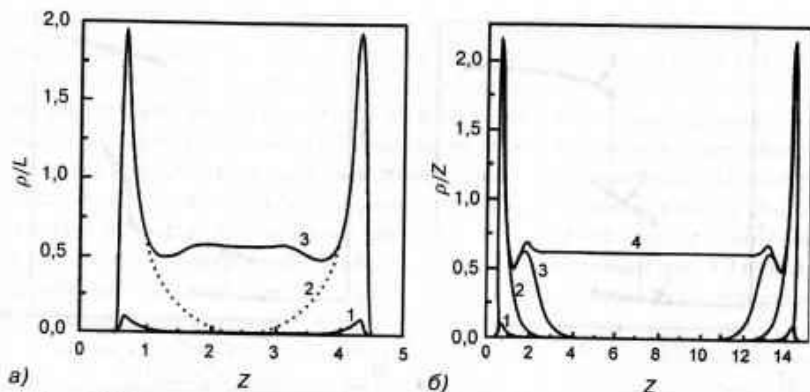


Рис. 7.23. Распределения плотности для жидкости, удерживаемой в щелевидных порах шириной $D = 5\sigma$ (а) и $D = 15\sigma$ (б). Межмолекулярное взаимодействие описывается потенциалом Ленарда-Джонса, температура равна $T^* = 4kT/\epsilon$. Цифры на кривых соответствуют состояниям, указанным на кривых рис. 7.22а–в. Перепечатывается из работы [37]. © 2000, American Institute of Physics

ся данные для пор разной ширины, что позволяет оценивать влияние этого параметра, причем для рассматриваемой модели критическая температура объемной фазы составляла $T^* = 4,6$ К. Диаграммы, относящиеся к более широким по диаметру порам, имеют три ветви, две из которых соответствуют слоистым фазовым переходам, а третья – капиллярной конденсации. Критическая температура слоистых переходов при этом оказывается ниже критической температуры капиллярной конденсации, однако стоит отметить, что температура для второго перехода «наслоения» оказывается ниже, чем для первого. Особый интерес представляет факт, что при соединении различных ветвей диаграмм температура тройной точки (лежащей между значениями второго «слоистого» перехода и капиллярной конденсацией) *возрастает* с уменьшением ширины пор.

При уменьшении размеров пор второй послыйный переход становится метастабильным по отношению к капиллярной конденсации, а тройная точка этого перехода продолжает возрастать, пока эта ветвь фазовой диаграммы вообще не исчезнет. При значениях $D = 5\sigma$ и $4,5\sigma$ наблюдаются лишь две ветви, а критическая температура слоистого перехода становится равной (или даже оказывается ниже) температуре капиллярной конденсации, из чего можно сделать вывод, что при достаточно высоких температурах (или, эквивалентно, при слабых притягивающих силах) в достаточно узких порах будут наблюдаться только слоистые фазовые переходы. Процессы капиллярной конденсации при этом будут отсутствовать даже при высокой степени ассоциативности между отдельными компонентами адсорбируемой жидкости [37]. В работе Бровченко и др. [38] при численном моделировании поведения молекул воды методом Монте-Карло было обнаружено, что в цилиндрических порах радиусом 1,2 нм критическая температура понижается на 35% относительно значения для объемной фазы.

7.5. Сосуществование жидкостей и ионных растворов в порах

Представляет интерес поведение в узких порах несмешивающихся и сложных жидкостей разного вида. Например, известно, что смеси воды и 2,6-лутидин(2,6-диметил-пиридина) обладают зоной нарушенной смешиваемости (то есть диапазоном температур, в котором эти вещества смешиваются только частично или вовсе не смешиваются), нижняя критическая температура которой (306,8 К) соответствует критической весовой доле лутидина в объеме, равной $x = 0,29$. На рис. 7.25 приведены зависимости удельной теплоемкости таких смесей в пористом стекле (с диаметром пор 100 нм) при соотношении компонент как внутри зоны нарушенной смешиваемости, так и вне этой зоны [39]. Легко заметить, что даже в таких относительно крупных порах начальная температура зоны нарушенной смешиваемости сдвигается в сторону более высоких значений, в результате чего пики теплоемкости при фазовых переходах становятся менее острыми. Эти результаты показывают, что размерные эффекты могут проявляться и при нестандартных типах фазовых превращений в смесях со сложным составом и необычными характеристиками. Более того, результаты экспериментов могут быть описаны в рамках теории размерного скейлинга и подтверждаются расчетами по трехмерной модели Изинга [40].

Исходя из этих результатов, естественно ожидать, что характеристики удерживаемых в нанопорах электролитов также будут отличаться от свойств объемных аналогов прежде всего из-за понижения координационных чисел в нанобъемах по сравнению с объемной фазой, что может вызываться как пространствен-

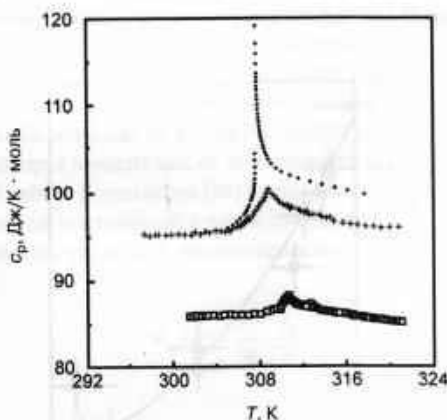


Рис. 7.25. Процесс разделения фаз в жидкой смеси [2,6-лутидин(2,6-диметил-пиридин) + вода], ограниченной внутри стеклянных пор со средним диаметром 100 нм. Приведены температурные зависимости удельной теплоемкости C_p при различных значениях весовой доли лутидина в смеси: $x = 0,16$ (квадратики, нижняя кривая) и $x = 0,29$ (крестики, средняя кривая). Верхняя кривая (пунктир) соответствует теплоемкости объемной смеси при $x = 0,29$. Перепечатывается из работы [39]. © 2000, Springer

ными ограничениями, так и адсорбцией ионов на стенках пор. Наиболее удобным инструментом для изучения эффектов описываемого типа представляется методика EXAFS (анализ дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения). На основе этих данных авторы [41] смогли изучить поведение растворов RbBr в шелевидных нанопорах углерода и показать, что длина связей Rb—OH₂ и координационные числа уменьшаются примерно одинаковым образом в порах шириной 0,7 и 1,1 нм. С другой стороны, структура гидратных оболочек ионов брома в порах этих двух размеров оказалась разной, причем более низкие координационные числа наблюдались в более широких порах. Молекулы воды в описываемых системах могли отделяться от гидратных оболочек и образовывать устойчивые и упорядоченные кластеры. Схематически общая картина процесса гидратации внутри узких и широких нанощелей показана на рис. 7.26 (см. цв. вклейку).

7.6. Влияние давления

Размерные эффекты проявляются также в тех фазовых переходах, которые вызываются изменением давления, что отчетливо проявляется, например, при твердофазном переходе в CdSe от структуры вюрцита к структуре поваренной соли (рис. 7.27) и в ряде других процессов. Во всех случаях по мере уменьшения размера нанокристаллов возрастает давление, необходимое для перехода к более плотной структуре при заданной температуре, а масштабные закономерности напоминают наблюдаемые при плавлении, но имеют обратную направленность [42].

В соответствии с введенным в гл. 2 уравнением Юнга–Лапласа при таких переходах должно выполняться условие $\Delta P = 2\gamma/R$, то есть поверхности с большой энергией создают в частицах с малыми значениями R повышенное внутреннее давле-

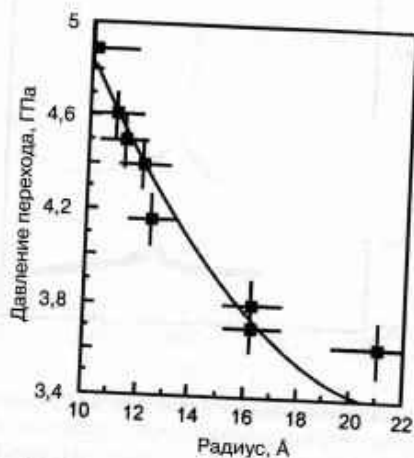


Рис. 7.27. Размерный эффект при структурном фазовом переходе в CdSe (от вюрцита к структуре поваренной соли), вызываемом давлением при комнатной температуре. Перепечатывается из работы [42]. © 1996, American Chemical Society

ние. Из-за таких изменений давления было обнаружено, например, что для небольших кластеров углерода (10^4 – 10^5 атомов) термодинамически стабильной фазой наночастиц является не графит, а алмаз, что позволяет выращивать алмазные пленки в метастабильном фазовом состоянии при химическом осаждении паров под низким давлением [43]. Аналогичный эффект проявляется в том, что кубическая модификация нитрида бора оказывается стабильнее гексагональной аллотропной формы этого соединения при размерах наночастиц ниже $R \approx 1,6$ нм [44].

7.7. Динамические процессы в порах

7.7.1. Диэлектрические характеристики

Диэлектрические свойства растворов в системах с ограничивающей геометрией очень сильно отличаются от свойств обычного, объемного состояния. В частности, экспериментальные исследования воды, удерживаемой в обращенных мицеллах и биологических порах, выявили существенное понижение полярности и замедление скорости релаксационных процессов для молекул в этих условиях. Моделирование поведения таких систем методами молекулярной динамики также показывает, что у молекул воды внутри пор (или при наличии других ограничений этого типа) не только заметно повышается степень пространственной и ориентационной упорядоченности (по отношению к объемной фазе), но и наблюдается образование особых молекулярных слоев вблизи поверхности полостей [45].

В работе Сенapati и Чандра [45] методами молекулярной динамики была рассчитана диэлектрическая постоянная воды, стесненной внутри нанополости радиуса R_c при отсутствии взаимодействий со стенками поры. В частности, для коллективного дипольного момента M всех молекул внутри сферы радиуса $R \leq R_c$ вычислялась среднеквадратичная флуктуация, то есть величина $\langle M^2 \rangle_R$. Момент M складывается из взаимодействий всех молекул в указанной сфере, и поэтому величина $\langle M^2 \rangle_R$ включает в себя реакцию на внешнее электрическое поле сферической оболочки $R < r < R_c$, которая зависит как от диэлектрической проницаемости, так и от отношения R/R_c . В работе Берендсена [46] было показано, что величина $\langle M^2 \rangle_R$ связана с диэлектрической постоянной ϵ растворителя (в настоящее время ее предпочитают называть диэлектрической проницаемостью) в полости выражением

$$\Phi_M(R) = \frac{\langle M^2 \rangle_R}{3k_B T R^3} = \frac{\epsilon - 1}{9\epsilon(\epsilon + 2)} \left[(\epsilon + 2)(2\epsilon + 1) - 2(\epsilon - 1)^2 \left(\frac{R}{R_c} \right)^3 \right], \quad (23)$$

где k_B – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Уравнение содержит диэлектрическую проницаемость ϵ в качестве параметра, а определяемая им функция $\Phi_M(R)$ представляет собой (после деления на $k_B T R^3$) безразмерную среднеквадратичную флуктуацию полного дипольного момента. Значения функции

$\Phi_M(R)$ получают численным расчетом по некоторой модели, после чего интересующее нас значение ϵ может быть определено подгонкой на основе уравнения (23).

На рис. 7.28 показаны результаты расчета диэлектрических характеристик удерживаемой в нанополостях воды, полученные при использовании модели *мягких и гибких диполей*, которая достаточно хорошо определяет равновесные и динамические свойства воды в объемном состоянии и, в частности, позволяет получить для диэлектрической постоянной воды в объеме величину $\epsilon = 81$ [45]. Получаемые зависимости имеют близкий к линейным характер и хорошо согласуются с уравнением (23), причем незначительные отклонения могут легко объясняются небольшим числом моделируемых молекул и неомогенностью среды в полостях малого объема. Значения ϵ могут быть определены также по точкам пересечения прямых с осью ординат, то есть при предельном переходе $R_c \rightarrow \infty$, когда уравнение (23) упрощается и принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi_M^-(R) &= \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon} = \\ &= \frac{2\epsilon}{9} \text{ для } \epsilon \gg 1. \end{aligned} \quad (24)$$

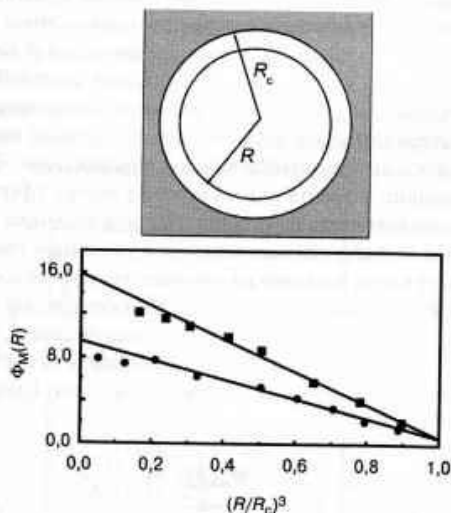


Рис. 7.28. (вверху) Модель сферической полости радиуса R_c с концентрической оболочкой радиуса R . (внизу) Соответствующие модели значения функции $\Phi_M(R)$, описывающие флуктуации среднеквадратичного момента системы и связанную с ним диэлектрическую проницаемость вещества. Расчеты осуществлялись в соответствии с моделью мягких и гибких диполей для молекул воды, удерживаемых в сферических полостях размером 2,44 нм (верхняя прямая) и 1,22 нм (нижняя прямая). Получаемые при предельном переходе значения ϵ для этих прямых равны 72 и 42. Перепечатывается из работы [45]. © 2001, American Chemical Society

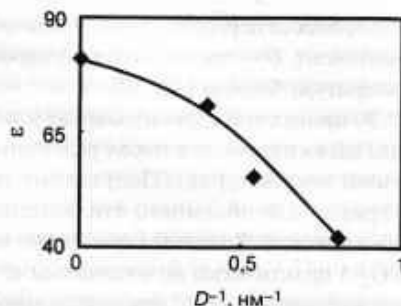


Рис. 7.29. Зависимость диэлектрической проницаемости воды от обратного диаметра удерживающей сферической полости, рассчитанная по модели мягких и гибких диполей. Перепечатывается из работы [45]

Приводимые на рис. 7.29 результаты экстраполяции результатов расчета показывают, что диэлектрическая проницаемость воды заметно уменьшается с уменьшением диаметра пор (примерно в два раза при переходе от 2,44 нм к 1,22 нм). Поскольку этот параметр отражает способность среды реагировать (откликаться) на приложение внешнего электрического поля, его понижение может свидетельствовать о возрастании диапазона действия кулоновского взаимодействия внутри пор. В использованной модели отсутствует взаимодействие молекул с поверхностью, вследствие чего эффект может быть связан только с ограничением движения молекул в полости. Это явление указывает на возрастание ориентационного порядка молекул (например, вблизи поверхности микрокапли или инертной стенки ограничивающей микрополости), что понижает способность молекул к переориентации под воздействием внешнего поля.

Известно, что диэлектрическая проницаемость любой среды, вообще говоря, представляет собой электродинамическую величину и зависит от частоты поля, так что рассматриваемая нами диэлектрическая проницаемость ограниченных внутри пор молекул воды представляет собой только характеристику предельной ситуации (так называемую статическую проницаемость). В этом плане большой интерес представляет изучение поведения этих же систем под воздействием переменных полей, что позволяет оценить временные масштабы процессов отклика (в нашем случае молекулярной перестройки системы). Такие исследования для молекул этиленгликоля и пропиленгликоля в нанопорах цеолитов были осуществлены в работе Кремера и др. [47] с использованием широкополосной диэлектрической спектроскопии (диапазон частот 10^{-2} – 10^9 Гц). Молекулы этого типа обладают водородными связями, что позволяет им формировать стеклообразные системы, в которых могут происходить динамические кооперативные процессы. Скорость этих процессов зависит от температуры и в объемной фазе описывается соотношением Фогеля–Фулхера–Таммана:

$$\frac{1}{\tau} = A \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right), \quad (25)$$

где τ — время корреляции процесса переориентации (величина, обратная скорости релаксации), A — предэкспонент, D — так называемый параметр хрупкости, а T_0 — характеристическая температура Фогеля [48–50].

В левой части рис. 7.30 приведены аррениусовские кривые для скоростей релаксации этиленгликоля, удерживаемого в порах различных цеолитов (с разным диаметром пор и их разной архитектурой). Полученные температурные зависимости сравниваются с кривой для объемного этиленгликоля, который обычно образует стеклообразные жидкости. Динамика поведения молекул в цеолите-бета и алюминофосфате $\text{AlPO}_4\text{-5}$ практически не отличается от динамики в объеме и очень хорошо описывается уравнением (25) при использовании подгоночных значений $A = 6,8 \times 10^{13}$ Гц, $D = -14,8$ и $T_0 = 107,8$ К. В противоположность этому, кривая для тех же молекул в содалите демонстрирует релаксацию точного аррениусовского типа с энергией активации 26 кДж/моль, соответствующей предельному значению для этиленгликоля при высоких частотах и высокой температуре. В силикалите поведение этиленгликоля имеет промежуточный характер, о чем свидетельствует и величина энергии активации (35 кДж/моль), лежащая между значениями для содалита и объемного этиленгликоля, определенными по наклону кривых в аррениусовских координатах.

Различия в поведении удерживаемых в разных материалах молекул могут быть поняты только на основе анализа пористых структур этих цеолитов, описываемых

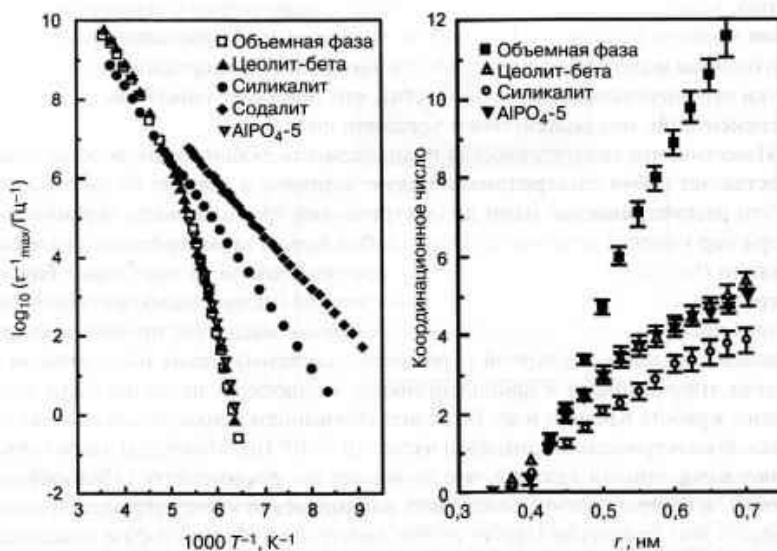


Рис. 7.30. (слева) Зависимость скорости релаксации от обратной температуры для этиленгликоля, удерживаемого в порах цеолитов разных типов. (справа) Среднее координационное число этиленгликоля в объемном состоянии и в порах цеолитов разных типов (результаты моделирования с использованием радиуса отсечки r). Перепечатывается из работы [47]

ниже и связанных с этим особенностей. Пory содалита на основе окиси кремния (чистого SiO_2) представляют собой одинаковые по размеру ячейки или клетки со свободным внутренним диаметром 0,6 нм. Поглощение (окклюзия) этиленгликоля в такой системе происходит за счет структурно-направленного синтеза и приводит к образованию одной молекулы в каждой ячейке, в результате чего этиленгликоль может в дальнейшем покинуть ячейку только после термического разложения. Силикалит I представляет собой совершенно иную по строению модификацию SiO_2 и отличается двухмерной структурой пор из двух слабо отличающихся по размерам эллиптических каналов (с сечениями 0,56 нм \times 0,53 нм и 0,55 нм \times 0,51 нм). Цеолит-бета представляет собой алюмосиликат (с атомным отношением $\text{Si}/\text{Al} = 40$) и трехмерной структурой пор размером 0,76 нм \times 0,64 нм и 0,55 нм, а алюмофосфат $\text{AlPO}_4\text{-5}$ отличается характерными решетками или массивами из цилиндрических одномерных каналов диаметром 0,73 нм. Таким образом, молекулы этиленгликоля удерживаются внутри совершенно разных пористых образований, а неожиданным оказывается то, что при низких температурах быстрее всего динамические процессы протекают в цеолитах с самыми малыми по размеру порами. Скорость мономолекулярной релаксации этиленгликоля в порах содалита при $T = 155$ К оказалась на шесть порядков выше, чем в объемной фазе, и это доказывает, что регулирующие динамику эффекты обусловлены не столько кооперативным взаимодействием молекул, сколько наличием пространственных ограничений из-за решетки цеолита. Это объяснение подтверждается и результатами компьютерного расчета координационных чисел для полностью заполненных систем типа «гость — хозяин» при трех разных полях молекулярных сил [47]. Разница в поведении наглядно проявляется на кривых рис. 7.30 (справа), где представлены зависимости координационных чисел от радиуса r использованного в расчетах так называемого радиуса r потенциала отсечки (запирающий потенциал). Для объемной жидкости при $r = 0,66$ нм было получено координационное число 11 ± 1 , что в пределах ошибки совпадает со значением для модели плотно упакованных сфер. При том же значении радиуса отсечки молекула этиленгликоля в цеолите-бета и $\text{AlPO}_4\text{-5}$ имеет всего пять соседних молекул, из чего можно заключить, что ансамбля из шести молекул уже достаточно для того, чтобы динамическое поведение системы походило бы на поведение жидкости. Дальнейшее уменьшение радиуса отсечки (то есть уменьшение размера каналов) для силикалита приводило к уменьшению среднего числа соседних молекул примерно до единицы, в результате чего наблюдался резкий переход от жидкостной динамики (соответствующей уравнению Фогеля—Фулхера—Таммана) к поведению изолированных молекул.

В стеклообразных жидкостях произведение температуры T на диэлектрическую прочность (напряжение пробоя диэлектрика) $\Delta\epsilon$ возрастает с уменьшением температуры, а в системах с обычной релаксацией Дебая оно остается постоянным. В этой связи интересно поведение пропиленгликоля, который в объемном состоянии напоминает стеклообразную жидкость, но в нанопористых средах (в частности, для сред, полученных золь—гель методом в стеклах с узким распределением пор по размерам) изменяет свои диэлектрические свойства. Как видно из рис. 7.31, это произведение для удерживаемого в порах пропиленгликоля практически не меняется, свидетельствуя о дебаевском характере процесса релаксации.

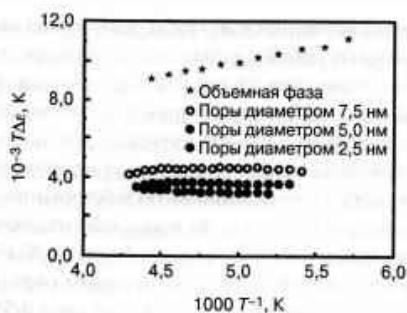


Рис. 7.31. Зависимость произведения диэлектрической прочности $\Delta\epsilon$ на температуру T от обратной температуры для пропиленгликоля, удерживаемого в порах стекла при разном номинальном диаметре пор. Стекла получены золь-гель методом (коммерческое производство, фирма Geltech Inc., USA), а поверхность пор покрыта силаном. Перепечатывается из работы [47]

Уменьшение диэлектрической прочности с уменьшением диаметра удерживающих вещество пор было приписано изменению отношения поверхность/объем в нанопористых системах [47]. Представленные экспериментальные данные было бы интересно сравнить с расчетными закономерностями для воды, демонстрирующими заметное уменьшение диэлектрической проницаемости с уменьшением диаметра пор (рис. 7.29), однако, к сожалению, в работе [47] использовались системы с гораздо более крупными порами.

В этой связи интересно также отметить результаты, полученные моделированием молекулярной динамики салола (фенил-салицилата, представляющего собой квази-ван-дер-ваальсовскую жидкость), удерживаемого в порах разного диаметра (2,5; 5,0 и 7,5 нм), на поверхность которого нанесена «смазка». Моделирование показало, что с уменьшением размера пор в такой системе скорость динамических процессов возрастает вплоть до двух порядков величины [47]. В отличие от образующего водородные связи этиленгликоля, молекулы салола проявляют динамические характеристики в широком температурном диапазоне в полном соответствии с поведением объемной фазы. Однако при уменьшении температуры динамическое поведение по теории Фогеля—Фульхера—Таммана резко изменяется и переходит в обычные аррениусовские закономерности. Температура перехода сильно зависит от диаметра пор (такая зависимость подтверждается калориметрическими измерениями), что позволяет оценить пространственные масштабы, на которых осуществляются кооперативные перегруппировки молекул салола.

7.7.2. Диффузия и вязкость в стесненных условиях

Процессы диффузии в условиях пространственного ограничения очень сильно, а иногда удивительно отличаются от тех, которые мы привыкли наблюдать в объемных системах. В наноразмерных объектах очень важную роль начинают играть адсорбция, теплопередача, границы кристаллитов и многие другие факторы, приводящие, например, к серьезным проблемам из-за различия в коэффициентах

диффузии, определяемых разными методами и при различных условиях эксперимента. Многие из этих проблем были решены в результате систематических исследований, проводимых в течение двух последних десятилетий. Достаточно подробное и квалифицированное описание состояния дел в этой области можно найти в обзоре Каргера и Зутвена [51].

Одной из важнейших особенностей диффузии в ограниченных системах является возникновение сложных зависимостей диффузионной способности от загрузки (степени заполнения) пористой структуры. При этом с изменением степени заполнения коэффициент диффузии может возрастать, уменьшаться или оставаться относительно постоянным, что зависит как от вида и структуры пористой среды, так и от самого диффундирующего вещества, что показывают представленные на рис. 7.32 кривые. Для объяснения наблюдаемых зависимостей могут быть предложены разные модели. Например, понижение подвижности молекул *n*-гексана с ростом их концентрации в пористой матрице NaY может быть интуитивно объяснено взаимными помехами движению. С другой стороны, увеличение подвижности молекул воды с ростом концентрации может быть обусловлено сильной адсорбцией на активных центрах внутри пор, приводящей к насыщению при достаточно высокой концентрации воды и снижению доли действительно остающихся подвижными молекул [52]. Обе эти тенденции могут также взаимно «гасить» друг друга, приводя в некоторых условиях к формальной независимости коэффициента диффузии от концентрации.

Диффузионный перенос вещества обычно описывается уравнением

$$D_T = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln c} D_0, \quad (26)$$

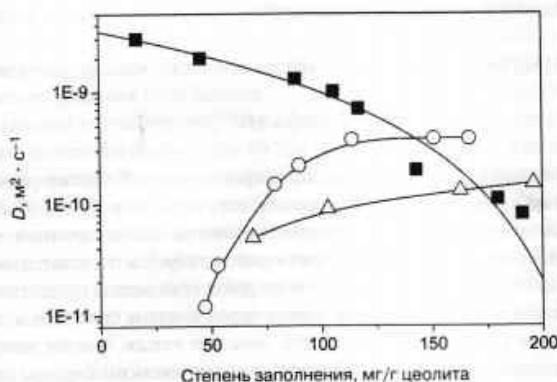


Рис. 7.32. Зависимость коэффициента самодиффузии от загрузки (степени заполнения) цеолита NaY для различных веществ при разных температурах. Измерения осуществлялись методом импульсного ЯМР для следующих веществ: *n*-гексан (358 К, квадратики); аммиак (293 К, круги) и вода (393 К, треугольнички). По данным работ [52] и [53]

где D_0 — коэффициент самодиффузии (характеризующий молекулярную подвижность в отсутствие взаимодействия с другими веществами), производная в правой части — так называемый термодинамический фактор диффузии, вводимый специально для учета описываемых ниже зависимостей. Этот фактор равен единице только в том случае, когда при построении изотермы адсорбции давление сорбата в системе остается пропорциональным его полной концентрации. Для учета поправок при нарушении этого условия и вводится термодинамический фактор, значение которого может варьироваться в очень широких пределах (например, на рис. 7.32 он изменяться на два порядка величины).

Изменение во времени среднеквадратичного смещения положения частицы в заданном направлении (например, вдоль оси x) в однородной среде описывается известным законом Эйнштейна

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (27)$$

Однородность среды в данном случае означает, что вероятность смещения частицы в положительном или отрицательном направлении вдоль оси x одинакова, поэтому очевидно, что это условие должно грубо нарушаться в узких одномерных порах, где молекулы не могут «обходить» или обгонять друга. Вероятность смещения и передвижения молекул в таких средах очень сильно начинает зависеть от степени заполнения на определенных участках. В полностью заполненных порах или каналах движение молекул может вообще происходить лишь при условии, что все остальные молекулы станут одновременно смещаться в одном направлении с одинаковой скоростью (читатель может представить себе почти заполненный зал кинотеатра, когда все зрители в ряду вынуждены пересаживаться, чтобы освободить одно место на самом краю). В частично заполненной поре молекулы обладают лишь некоторой свободой, что требует преобразования уравнения (27).

В работе [52] было предложено, что зависимость должна иметь вид

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Ft^{1/2}, \quad (28)$$

где F — коэффициент подвижности, пропорциональный лэнгмюровской адсорбции молекул на активных центрах поры, то есть величине $\theta/(1 - \theta)$. Этот вариант диффузии в одномерной поре уже получил название односторонней диффузии.

Адсорбционное равновесие обычно характеризуется отрицательной теплотой адсорбции, вследствие чего в пористом твердом теле всегда существует достаточная доля газовых молекул, проникающих через поры и способных достичь преимущественного центра адсорбции. Это означает также, что на поверхности зерен (кристаллитов) должен существовать энергетический барьер, препятствующий выходу молекул из объема поры. Наличие этого барьера приводит к тому, что молекулы часто отражаются от поверхности кристаллитов, вследствие чего траектории их движения располагаются главным образом внутри зерен, а не в межкристаллитном объеме, так что процесс диффузии перестает быть однородным и изотропным. Возможно, характер процесса может измениться с ростом темпера-

туры, когда большее число молекул становится способным преодолеть энергетический барьер поверхности и переходить в газовую фазу межкристаллитного пространства.

При достаточно низком давлении газа в межкристаллитных порах (что обычно соответствует низким температурам) молекулы сталкиваются только с ближайшими участками поверхности кристаллита. В этой ситуации перенос молекул происходит за счет многократного отражения, и этот процесс получил название диффузии Кнудсена. Однако в тех случаях, когда рост давления происходит быстрее роста температуры, ситуация изменяется и молекулы начинают сталкиваться друг с другом. Интересно, что увеличение термодинамического фактора при этом в значительной степени компенсируется уменьшением длины среднего пробега молекул из-за увеличения давления, вследствие чего коэффициенты так называемых длиннопробежных процессов диффузии почти перестают зависеть от температуры [54].

Из-за более высокой энергии активации длинные молекулы алканов с длинными цепочками диффундируют в порах цеолитов заметно медленнее коротких, хотя в некоторых случаях наблюдается и обратная закономерность [55]. Такое неоднозначное поведение легко объясняется тем, что молекулы в виде коротких цепочек легче перемешаются внутри отдельных полостей цеолита и имеют в них меньшую потенциальную энергию, в то время как длинные цепочки образуют внутри таких полостей сложные конфигурации. У длинных молекул хотя бы один конец цепочки попадает в другие свободные участки пористой структуры, что способствует образованию переходного состояния для следующего этапа диффузионного переноса.

Результаты измерений состояния молекул методом ЯМР являются ценной и удобной основой для изучения различных механизмов молекулярной динамики внутри пор. Например, измерение упоминавшихся выше времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (T_1 и T_2) для атомов ^1H и ^2H выявило существенную разницу поведения ацетонитрила в виде объемной жидкости и при удерживании внутри пористого кремния типа Sorbosil [56]. Переориентация в жидком состоянии отличается высокой анизотропией, вследствие чего переориентация относительно оси симметрии молекулы происходит на два порядка быстрее, чем полная релаксация их пространственной упорядоченности. При наличии пространственных ограничений и вращательное, и поступательное движения молекул в порах существенно замедляются, о чем наглядно свидетельствуют значения энергии активации соответствующих процессов (табл. 7.1) и температурные зависимости абсолютных значений внутрикристаллитной диффузии, приводимые на рис. 7.33. Предполагается, что в описываемой системе взаимодействия между гидроксильными группами поверхности поры и азотов в группе CN пробной молекулы значительно препятствуют установлению молекулярного беспорядка. Более низкие значения коэффициентов самодиффузии могут быть связаны с повышением эффективной вязкости. На рис. 7.33 следует отметить разрыв кривой для пор диаметром 20 нм вблизи точки плавления объемного ацетонитрила, который отсутствует при диаметре 6 нм, свидетельствуя о том, что температура плавления ограниченного в очень узких порах вещества действительно существенно понижается.

Таблица 7.1. Определенные по данным ЯМР значения энергии активации для вращательного и поступательного движений молекул ацетонитрила в объемной фазе и при ограничениях внутри пористой матрицы из двуокиси кремния. По данным работы [56], с разрешения PCCP Owner Societies

Система	Энергия активации, кДж/моль	
	Анизотропное вращение	Самодиффузия
Объемная фаза	7,5	12
Ограничения в порах диаметром 20 нм	9,4	20
Ограничения в порах диаметром 6 нм	9,7	27

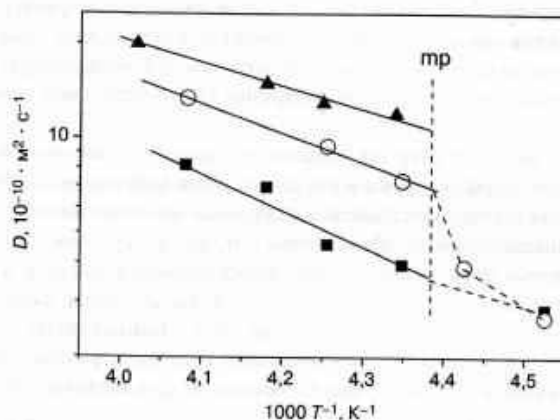


Рис. 7.33. Зависимость коэффициента внутрикристаллитной диффузии ацетонитрила в порах двуокиси кремния разного диаметра: 6 нм (квадратики), 20 нм (кружки) и в объемной фазе (треугольники). Пунктирная линия при mp соответствует температуре плавления объемного ацетонитрила. По данным работы [56], с разрешения PCCP Owner Societies

В работе [57] методами молекулярной динамики был осуществлен расчет поведения электролита KCl, удерживаемого в цилиндрических нанопорах диаметром 0,475–1,58 нм. Моделирование выявило заметное понижение важных характеристик системы (число водородных связей, коэффициенты диффузии и ионная проводимость) при уменьшении размера пор.

Особенно сильно явления переноса в наносистемах отличаются от аналогичных процессов в объемных системах при переходе к пористым структурам с очень малыми размерами (порядка 10 диаметров молекулы и ниже). С уменьшением размеров удерживающих структур в таких системах обычно существенно повышается степень упорядоченности приповерхностных слоев и резко понижается подвижность молекул, причем упорядоченность может дополнительно возрастать при наложении сдвиговых напряжений. Кроме этого, следует учитывать, что в тонких пленках плотность жидкости перестает быть однородной величиной (по толщине пленки) и описывается осциллирующей кривой с близким к диаметру молекул периодом. С уменьшением толщины пленок колебания плотности в них

приобретают все более резкий характер, причем строение приповерхностных слоев в таких системах напоминает хорошо известную в физике радиальную функцию распределения, описывающую усредненные расстояния между атомами и молекулами в изотропных жидкостях. Ориентация молекул параллельно поверхности становится настолько строгой, что для поверхностного слоя практически невозможно ввести определение границы между жидким и твердым состоянием вещества вообще [58, 59].

Эффективная вязкость таких молекулярных слоев вещества отличается от соответствующих значений в объеме на 10^5 – 10^7 порядков величины (!), а скорости характерных процессов молекулярной релаксации замедляются в 10^{10} раз [58]. Кроме этого, изменения характеристик зависят не только от природы адсорбируемого вещества, но и от атомарной структуры адсорбирующего вещества, а также от давления и скорости действующих или возникающих сдвиговых напряжений. Особо следует отметить, что ситуация выглядит совершенно иной в случае мономолекулярных поверхностей раздела типа жидкость/твердое тело.

Строго говоря, в очень тонких пленках должна нарушаться вся теория вязкости ньютоновских жидкостей [58], поскольку для таких систем в некотором диапазоне условий напряжение сдвига в потоке жидкости (отношение усилия сдвига к площади) перестает зависеть от скорости сдвига (скорость, деленная на толщину пленки). Кроме этого, для молекул простой геометрической формы (типа циклогексана или неразветвленных алканов) в таких системах возникает *квантование* структуры узкого потока между поверхностями пор или щелей в соответствии с характерным размером молекул. Проблема заключается в том, что в очень узких порах может содержаться лишь несколько молекулярных слоев вещества, вследствие чего сдвиговые напряжения в потоке могут изменяться лишь ступенчато, в соответствии с числом слоев, как показано на рис. 7.34.

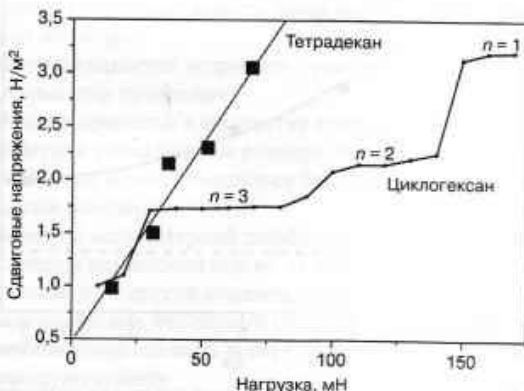


Рис. 7.34. Зависимость сдвигового напряжения от нагрузки для стационарного режима течения с пленками жидкости, структура которых напоминает твердое тело. Перепечатывается из работы [58]. © 1990, American Institute of Physics.

К сожалению, такие зависимости очень трудно измерять на практике, так как получаемые в эксперименте данные, естественно, обычно относятся к усредненным по пространству характеристикам процессов переноса, и из них почти невозможно выделить значения параметров, соответствующие именно нанометрическим расстояниям. В связи с этим особую ценность приобретают различные методы численного расчета и молекулярного моделирования.

Одной из важнейших характеристик удерживаемых в нанобъемах жидкостей является их вязкость. В работе Пожара и др. [60] рассчитанное методами неравновесной статистической физики поведение наножидкостей в щелевых порах сравнивается с результатами численного расчета методами молекулярной динамики. Напомним, что вязкость потока (как и плотность) ньютоновской жидкости в макроскопической щели считается постоянной, а профиль скорости потока внутри такой поры описывается параболой, спадающей до нуля на стенках поры. Результаты расчетов показали, что внутри микроскопических по ширине пор картина существенно изменяется, и взаимодействие молекул со стенками поры приводит к возникновению сложного профиля, сильно отличающегося по форме от параболы (при этом в профиле наблюдаются максимумы, соответствующие максимумам плотности потока). Своеобразную форму, особенно вблизи стенок, имеет при этом и профиль вязкости, которая почти исчезает в центральной части поры [60]. Для инженерных применений, естественно, особое значение имеет величина полной вязкости потока, усредненная по всему сечению поры. На рис. 7.35 приводятся данные по средней вязкости для протекающей внутри щелевидных пор наножидкости (умеренной плотности). Результаты, полученные методами неравновесной статистической механики, показывают, что в узких порах вязкость жидкости может в несколько раз превышать значение для ее объемной фазы при тех же условиях.

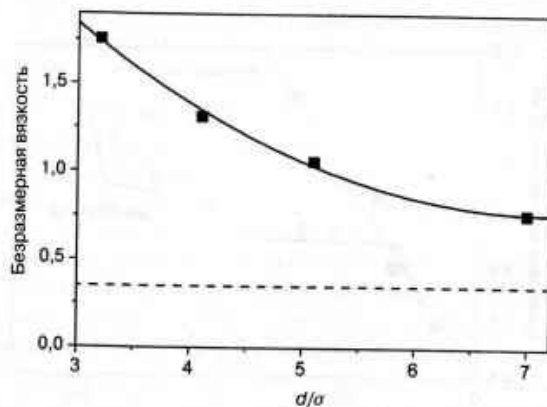


Рис. 7.35. Безразмерная усредненная вязкость для потока жидкости, протекающей в щелевидных нанопорах с шириной d (отнесенной к диаметру молекул σ). Пунктирная линия внизу рисунка соответствует вязкости объемной фазы с такой же плотностью $\langle n \sigma^3 \rangle = 0,442$ и температурой $k_B T/\epsilon = 0,729$. Перепечатывается из работы [60]

Ключевые моменты

- В узких порах уменьшается максимальное значение координационного числа, характеризующего адсорбированную молекулу, что обычно приводит к понижению температуры плавления вещества, положения тройной точки на фазовой диаграмме и других критических точек.
- Адсорбированная на поверхности узких пор жидкость имеет дискретную, слоистую структуру, характеризующуюся новыми значениями критических и тройных точек.
- Наличие гистерезисных петель на изотермах адсорбции газов внутри мезопористых структур отражает неравновесность рассматриваемых систем, обусловленную побочными минимумами свободной энтальпии, зависящими от давления адсорбируемого вещества.
- С уменьшением ширины пор уменьшается точка плавления слоя смачивающего адсорбата и расширяются пики плавления на калориметрических кривых. Температура кипения таких систем обычно превышает соответствующее значение для объемной фазы.
- Точка замерзания в слое смачивающего адсорбата внутри пор понижается или повышается (на внешней и внутренней поверхности, соответственно), что характеризуется соответствующим знаком кривизны мениска вещества в порах.
- В монодисперсных по размеру порах ширина пика плавления отражает особенности кооперативного поведения молекул вещества при фазовых переходах. В термодинамическом пределе (при бесконечном числе частиц в системе) пик переходит в дельта-функцию.
- Поверхностное натяжение в кластерах создает давление, которое при малых размерах кластеров может приводить к структурным фазовым переходам в состояние, соответствующее более высоким давлениям.
- Диэлектрическая проницаемость воды внутри пор понижается с уменьшением их диаметра.
- Вязкость наножидкостей возрастает с уменьшением размера пор и щелей, через которые они протекают.
- Динамические процессы в жидкостях с водородными связями значительно ускоряются с уменьшением размера пор, когда молекулы оказываются изолированными и могут смещаться без разрушения водородных связей с ближайшими соседями.
- Коэффициенты молекулярной диффузии в порах уменьшаются с возрастанием степени заполнения пор из-за взаимных препятствий диффузионным смещениям. С другой стороны, может наблюдаться и обратный эффект, связанный с тем, что первый мономолекулярный слой образует сильные адсорбционные связи на поверхности поры, формируя своеобразную «смазывающую» пленку.
- При движении жидкости в очень узких щелевидных порах (между плоскостями, разделенными очень малым расстоянием) сдвиговые напряжения потока «квантуются», причем скачки проявляются сильнее именно на первом, а не на втором и третьем мономолекулярных слоях.

Литература общего характера

- L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinska-Bartkowiak, Phase separation in confined systems, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1573.
- M. Thommes, R. Köhn and M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7932.
- F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 1999.
- K.-J. Hanszen, Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen, *Z. Physik*, 1960, **157**, 523.
- J. Kärger and D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, 1992.
- J. Kärger and H. Pfeifer, NMR self-diffusion studies in zeolite science and technology; *Zeolites*, 1987, **7**, 90.

Цитированная литература

1. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1723.
2. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, Toronto, 1982.
3. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
4. G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, 1983, **16**, 470.
5. E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951 **73**, 373.
6. L.D. Gelb and K.E. Gubbins, *Langmuir*, 1999, **15**, 305.
7. M.P. Rossi, H. Ye, Y. Gogotsi, S. Babu, P. Ndungu and J.-C. Bradley, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 989.
8. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, New York, 1998.
9. M. Thommes, R. Köhn and M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7932.
10. R.J.-M. Pellenq, B. Rousseau and P.E. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1207.
11. L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1573.
12. M. Fisher and H. Nakanishi, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 5857.
13. K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7821.
14. K. Morishige, H. Uematsu and N. Tateishi, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 7241.
15. L.H. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 433.
16. B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega and M. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 256102.
17. J.A. Duffy, N.J. Wilkinson, H.M. Fretwell, M.A. Alam and R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, **7**, L713.
18. D.W. Brown, P.E. Sokol, A.P. Clark, M.A. Alam and W.J. Nuttall, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 7317.
19. G. Zhao, B. Gross, H. Dilger and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 974.
20. A. Schreiber, I. Ketelsen and G.H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1185.
21. P.Z. Pawlow, *Z. Phys. Chem.*, 1909, **65**, 1; and *ibid.* 545.
22. M. Miyahara and K.E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2865.
23. H. Reiss and L.B. Wilson, *J. Colloid Sci.*, 1948, **3**, 551.
24. K.-J. Hanszen, *Z. Physik*, 1960, **157**, 36.

25. J.R. Sambles, *Proc. R. Soc. London, A*, 1971, **13**, 324; and *ibid.* 339.
26. Y.G. Chushak and L.S. Bartell, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 11605.
27. G.N. Antonov, *J. Chim. Phys.*, 1905, **5**, 372.
28. W.R. Tyson and W.A. Miller, *Surf. Sci.*, 1977, **62**, 267.
29. K.M. Unruh, T.E. Huber and C.A. Huber, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 9021.
30. A.N. Goldstein, C.M. Echer and A.P. Alvisatos, *Science*, 1992, **256**, 1425.
31. J. Woltersdorf, A.S. Nepijko and E. Pippel, *Surf. Sci.*, 1981, **106**, 64.
32. C. Solliard and M. Flueli, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 487.
33. J.H. Strange, M. Rahman and E.G. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 3589.
34. J.Z. Laresse, *Ace. Chem. Res.*, 1993, **26**, 353.
35. M. Sliwinska-Bartkowiak, J. Gras, R. Sikorski, R. Radhakrishnan, L. Gelb and K.E. Gubbins, *Langmuir*, 1999, **15**, 6060.
36. R. Radhakrishnan and K.E. Gubbins, *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 1249.
37. A. Huerta, O. Pizio and S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 4286.
38. I. Brovchenko, A. Geiger and A. Oleinikova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1567.
39. L.V. Entov, V.A. Levchenko and V.P. Voronov, *Int. J. Thermophys.*, 1993, **14**, 221.
40. V.P. Voronov and V.M. Buleiko, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1998, **86**, 586.
41. T. Okubo, H. Kanoh and K. Kaneko, *Aust. J. Chem.*, 2003, **56**, 1013.
42. A.P. Alvisatos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13226.
43. C.Y. Zhang, C.X. Wang, Y.H. Yang and G.W. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 2589.
44. C.X. Wang, Y.H. Yang, Q.X. Liu and G.W. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 728.
45. S. Senapathi and A. Chandra, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 5106.
46. D.J. Berendsen, Molecular dynamics and Monte Carlo calculations on water, *CECAM Report*, 1972.
47. F. Kremer, A. Huwe, M. Arndt, P. Behrens and W. Schwieger, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999, **11**, A175.
48. H. Vogel, *Phys. Z.*, 1921, **22**, 645.
49. G.S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **8**, 339.
50. G. Tammann and G. Hesse, *Anorg. Allgem. Chem.*, 1926, **156**, 245.
51. J. Kärger and D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, 1992.
52. J. Kärger, Diffusion under confinement, in *Sitzungsberichte der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, Band 128, Heft 6, Verlag Sächsische Akademie der Wissenschaften, Leipzig, 2003.
53. J. Kärger and H. Pfeifer, *Zeolites*, 1987, **7**, 90.
54. J. Kärger, F. Stallmach and S. Vasenko, *Magn. Reson. Imaging*, 2003 **21**, 185.
55. H. Jobic, A. Méthivier, G. Ehlers, B. Farago and W. Haeussler, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 116.
56. D.W. Aksnes, L. Gjerdåker, L. Kintys and K. Forland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2680.
57. Y.W. Tang, K.-Yu. Chan and I. Szalai, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18204.
58. M.L. Gee, P.M. McGuggian, J.N. Israelachvili and A.M. Homola, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1895.
59. S. Granick, *Science*, 1991, **253**, 1374.
60. L.A. Pozhar, E.P. Kontar and M.Z.-C. Hu, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2002 **2**, 209.

Дополнительная литература

- 1*. Б.Д. Сумм. *Основы коллоидной химии*. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 240 с.
- 2*. Е.Д. Шукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия*. – М.: Высшая школа, 2007. – 444 с.
- 3*. Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. *Диффузия атомов и ионов в твердых телах*. – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.
- 4*. И.Д. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наночастиц, наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

ГЛАВА 8

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИНАМИКА КЛАСТЕРОВ

8.1. Температура и энтальпия плавления

8.1.1. Введение

Начнем с напоминания, что определения рассматриваемых в этой главе основных понятий термодинамики и статистической физики (температура, фаза и плавление) были разработаны давно и только по отношению к макроскопическим системам, вследствие чего переход к принципиально более малым системам, естественно, требует их соответствующего уточнения и обобщения. Например, конкретно для плавления малых систем необходимо указать надежные признаки (так называемые сигнатуры) регистрации процесса при экспериментальных исследованиях. Традиционный метод сводится к калориметрическому обнаружению скрытой теплоты плавления. В качестве альтернативного признака наличия плавления можно предложить исчезновение характерных для порошковых материалов дебаеграмм, обычно наблюдаемых при дифракции в экспериментах с использованием ПЭМ, однако этот критерий сразу требует уточнений, связанных с локальным разогревом исследуемого образца электронным пучком прибора. При компьютерном моделировании часто применяют эмпирический критерий Линдемана, в соответствии с которым материал считается расплавленным, если в нем при термических флуктуациях расстояния между элементами системы (частицами, ядрами) возрастают на 10–15% относительно значений для объемной фазы.

Для переходов твердое тело \rightarrow жидкость можно выделить четыре основных различия между поведением малых и макроскопических систем при плавлении [1]:

- наличие общего понижения точки плавления с уменьшением размеров;
- уменьшения латентной теплоты плавления в пересчете на один атом или молекулу;
- фазовый переход в малых системах перестает быть резким и происходит в некотором интервале температур;
- теплоемкость изолированной малой системы может приобретать отрицательные значения, то есть температура системы может уменьшаться при увеличении энергии.

Размерные зависимости процесса плавления малых частиц во второй половине прошлого века вызывали большой интерес исследователей, в результате чего было разработано несколько феноменологических моделей, объясняющих наблюдаемое понижение точки плавления (см. разд. 7.3). Что касается скрытой

теплоты плавления ΔH_m , то ее обычно приходилось по-прежнему считать равной значению для объемной фазы, поскольку эту величину практически невозможно определить независимым образом, исключая влияние других параметров системы, например радиуса кластеров или поверхностного натяжения. Эту проблему теоретически решали, используя численные расчеты по современным методам квантовой химии, результаты которых позволили только предположить наличие каких-то размерных эффектов для ΔH_m . С экспериментальной точки зрения методы ПЭМ позволяют регистрировать такие зависимости, однако при этом невозможно определить количество теплоты, связанной с процессом. Из самих работ, посвященных размерным эффектам при плавлении наночастиц, необходимо отметить детальное исследование Баффата и Бореля [2], в котором изучалась рентгеновская дифракция на кластерах, полученных осаждением паров золота на тонкой пленке аморфного углерода (углерод отличается низким сродством к золоту). При этом было обнаружено очень резкое уменьшение точки плавления частиц диаметром 6 нм до температуры около 310 К, что составляет менее 25% значения для объемной фазы (1336 К). Для анализа полученных результатов авторы использовали модель наночастицы в виде твердого ядра с жидкой оболочкой, и в этой модели получили для оболочки толщину около 0,6 нм. Проведенные позднее эксперименты с аналогичными объектами [3] показали, что оценка температуры плавления авторами работы [2] является чрезвычайно заниженной, но ниже точки плавления золотых наночастиц действительно наблюдаются размерно-зависимые структурные переходы. Причины существенной разницы между полученными в этих работах данными остаются не совсем понятными.

8.1.2. Плавление кластеров олова на подложках

Представляется очевидным, что наиболее подходящей методикой для определения точек плавления и скрытой теплоты плавления является калориметрия. Однако для проведения экспериментов необходимо было сперва сконструировать и создать калориметрическую аппаратуру, пригодную для работы с частицами нанометрических размеров и способную регистрировать микроскопические количества теплоты порядка нескольких десятков мэВ (скрытая энтальпия плавления олова составляет 73 мэВ/атом). Основная сложность создания такой аппаратуры была связана с теплоемкостью элементов самого калориметра, которая не должна была нарушать требуемую высокую чувствительность измерений (порядка нескольких наноджоулей). Прогресс в технологии изготовления тонких пленок и мембран позволил существенно снизить вес и размеры элементов конструкции калориметров. В середине 1990-х годов группа Лая и др. [4] сообщила о первом прямом измерении скрытой теплоты плавления для осажденных из паров наночастиц олова (с радиусом в диапазоне 5–50 нм) при одновременном исследовании размеров методами СЭМ. Основные результаты этого доклада приведены на рис. 8.1 и 8.2.

Верхняя диаграмма на рис. 8.1 показывает, что температура плавления наночастиц олова всегда ниже точки плавления для объемной фазы (232 °С), причем

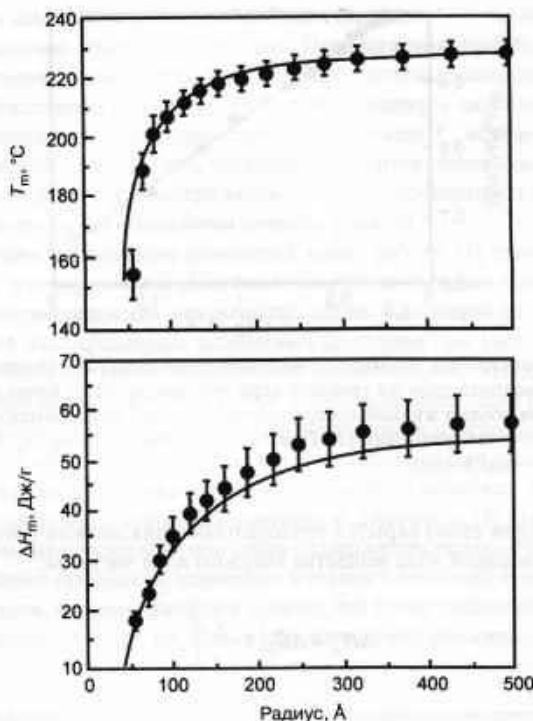


Рис. 8.1. Зависимости температуры плавления (вверху) и скрытой теплоты плавления в пересчете на атом (внизу) микрочастиц олова от их размера. Перепечатывается из работы [4], © 1996, American Physical Society

разница возрастает с уменьшением размера частиц и при радиусе 5 нм составляет примерно 70 °С. Аналогично ведет себя энтальпия плавления ΔH_m , величина которой для частиц с радиусом 5 нм составляет лишь 1/3 объемного значения 58,9 Дж/г.

Полученные результаты были проанализированы Ханзенем в рамках модели твердого ядра с жидкой оболочкой (уравнение (19) в разд. 7.3) при использовании межфазного поверхностного натяжения γ_a и толщины жидкой пленки t_0 в качестве подгоночных параметров. Расчеты привели к конкретным значениям $\gamma_a = 48$ мН/м (это соответствует межфазному натяжению плоской поверхности) и $t_0 = 1,8$ нм, которые предполагаются независимыми от размеров частиц. Предполагалось также, что энтальпия плавления ΔH_m твердого ядра равна значению для объемной фазы, а понижение точки плавления связано только с твердым ядром частицы, что и позволяет выявить особенности поведения скрытой теплоты плавления частицы в целом. В рамках предлагаемой модели уменьшение экспериментально измеряемой точки плавления представляется совершенно естественным, так как оболочка частицы уже является жидкой, вследствие чего измеряемая средняя

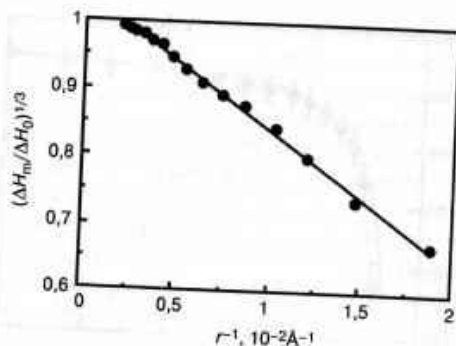


Рис. 8.2. Зависимость нормированных значений скрытой теплоты плавления от обратного радиуса твердого ядра для микрочастиц олова после исключения объема жидкой поверхностной пленки. Экспериментальные точки и расчет по уравнению (1). Перепечатывается из работы [4], © 1996, American Physical Society

(в пересчете на один атом) скрытая теплота плавления должна уменьшаться пропорционально массовой доле вещества твердого ядра частицы:

$$\Delta H_m = \Delta H_0 \left(1 - \frac{t_0}{r}\right)^3. \quad (1)$$

Подгонка экспериментальных данных по оставшемуся свободному параметру t_0 приводит к значению $t_0 = 1,6$ нм, что согласуется со значением, получаемым независимым образом из результатов для точки плавления (рис. 8.1 и 8.2).

Анализ результатов работы [4] вызвал дискуссию относительно возможностей и ограничений описанной выше модели, связанных с разными факторами [5, 6]. Прежде всего, в соответствии с уравнением Юнга смачивающий слой жидкости является устойчивым лишь при условии, что он понижает свободную энергию поверхности, что возможно при краевом угле θ меньше 90° , то есть при условии $\gamma_w > \gamma_s$. Толщина t_0 жидкой оболочки определяется двумя противоположными тенденциями: возрастанием свободной энергии поверхности (из-за образования жидкого слоя) и расходом свободной энергии плавления на формирование этого жидкого слоя, причем толщина пленки должна по порядку соответствовать только нескольким мономолекулярным слоям. При этом связанный со свободной энергией член может (с достаточно хорошей степенью приближения) считаться постоянным, однако разность свободных энергий твердого и жидкого вещества определяется прежде всего энтропией и поэтому пропорциональна разности температур. Для достаточно больших кластеров в этой модели следует вводить критическую температуру T_c , при которой начинается плавление поверхности. Повышение температуры выше точки T_c должно будет приводить к непрерывному росту толщины слоя до тех пор, пока не будет достигнута точка плавления твердого ядра кластера. Этот непрерывный процесс, протекающий в некотором температурном диа-

пазоне, должен «смазывать» все особенности фазового перехода первого рода, присущие плавлению объемных образцов. Предлагаемая модель предсказывает также удивительную особенность описываемой системы, заключающуюся в существовании некоторого критического значения радиуса частицы R_c , при котором точка плавления твердого ядра становится меньше T_c , вследствие чего предварительный расплав поверхности частицы становится невозможным, и переход твердое тело \rightarrow жидкость в кластере вновь начинает происходить мгновенно, как и полагается фазовым превращениям первого рода [5].

Продолжением и развитием описанной выше работы [4] стало исследование Бачеля и др. [5], в котором были получены экспериментальные подтверждения необычного характера плавления микрочастиц олова. Как видно из данных рис. 8.3, точка плавления изолированных оловянных кластеров при уменьшении их размера перестает быть постоянной величиной для кластеров, содержащих примерно 500 атомов, что явно свидетельствует об изменении механизма плавления вообще. При этом, как показано на рис. 8.4, именно для таких кластеров значение скрытой теплоты плавления значительно возрастает и становится выше значения для аналогичных по размеру, но закрепленных на какой-то подложке кластеров. Независимо от этих авторов, в работе Шварибурга и Джерольда [7] было обнаружено, что очень маленькие кластеры ионов олова (содержащие только 10–50 атомов) вообще не проявляют признаков плавления в соответствующей критической точке объемного металла. Авторы пришли к выводу, что точка плавления кластеров повышается, по крайней мере, на 50 К и объяснили это неожиданное повышение

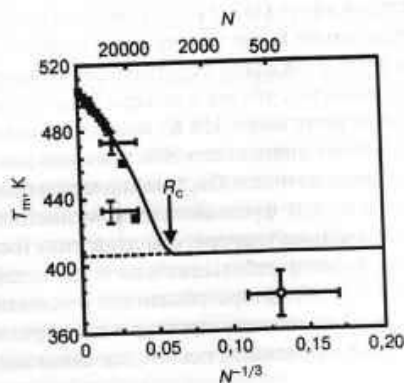


Рис. 8.3. Зависимость температуры плавления T_m нанокластеров олова на подложке (черные квадратики, данные работы [4]) и в изолированном состоянии (светлый кружок) от их обратного радиуса. Сплошная линия соответствует расчету размерно-зависимой температуры T_m по модели кластера с жидкой оболочкой, а пунктирная — критической температуре T_c , ниже которой эта модель предсказывает отсутствие предварительного плавления поверхности частицы. Измеренное значение T_m для изолированных кластеров явно указывает на сложный характер размерной зависимости. Перепечатывается из работы [5]. © 1996, American Physical Society

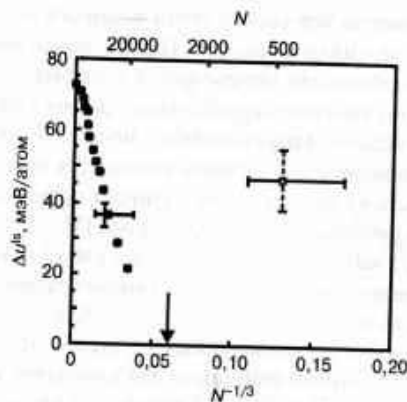


Рис. 8.4. Зависимость скрытой теплоты плавления нанокластеров олова на подложке (черные квадратики, данные работы [4]) и в изолированном состоянии (светлый кружок) от их обратного радиуса. Модель кластеров с жидкой оболочкой предсказывает отсутствие скрытой теплоты плавления при радиусе кластера ниже критического значения R_c , поэтому результат измерения скрытой теплоты изолированных кластеров (светлый кружок) свидетельствует об изменении механизма плавления. Перепечатывается из работы [5]. © 1996, American Physical Society

серьезными изменениями в структуре поверхности частиц. Аналогичный эффект был отмечен для кластеров ионов Ga_{39}^+ и Ga_{40}^+ , точка плавления которых оказалась равной 550 К, что значительно выше температуры плавления объемного галлия (303 К), причем сами авторы ожидали обратной зависимости, так как полагали (из соображений масштабности), что эти кластеры будут оставаться жидкими при охлаждении даже до температур ниже 150 К, поскольку теплота их плавления (в пересчете на атом) составляет лишь около 20% значения для объемной фазы [8]. Начало плавления кластеров из ионов Ga_{17}^+ наблюдается при 720 К. Расчеты молекулярной динамики по методу функционалов плотности также привели к исключительно высоким значениям температуры плавления (определяемой по максимуму удельной теплоемкости) небольших кластеров галлия: около 650 К для Ga_{17}^+ и даже 1400 К для Ga_{13}^+ [9]. Авторы объяснили непонятный рост температуры плавления образованием кольцевых структур в кластерах на основе ковалентных связей, отсутствующих в объемном галлии, где связи являются ковалентными и металлическими.

Сравнивая приведенные выше результаты (полученные Лаем для кластеров на подложке, а Бачелем для изолированных частиц), Кофман и его коллеги [6] подчеркивают, что эти данные, строго говоря, являются несопоставимыми. Более того, они выразили сомнение в том, что какая-либо основанная на классической термодинамике феноменологическая модель вообще может адекватно описывать поведение таких маленьких кластеров, и вместо этого предположили возможность динамического сосуществования в кластерах нескольких различных фаз. Мы вернемся к этой интерпретации чуть ниже.

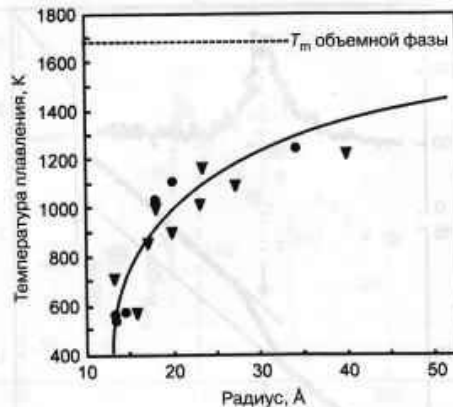


Рис. 8.5. Зависимость температуры плавления нанокристаллов CdS от их размера. Перепечатывается из работы [11]. © 1996, American Chemical Society

8.1.3. Плавление нанокристаллов с покрытиями

Очень резкое падение температуры плавления (до 1100 К при T_m объемной фазы 1678 К) было зарегистрировано по исчезновению электронных дифрактограмм (или изменению темнопольного изображения в микроскопе) для покрытых тиофенолом или меркапто-уксусной кислотой нанокристаллов сульфида кадмия CdS с радиусом 1,2–7,6 нм, как показано на рис. 8.5 [10].

8.1.4. Плавление изолированных кластеров натрия

Возглавляемой Хаберландом группой исследователей из Фрейбурга удалось выполнить серию тщательных исследований процесса плавления свободных (изолированных) кластеров натрия с хорошо определенными значениями радиуса. Ими был разработан элегантный метод фотофрагментирования (фоторазложения) кластеров заданной массы при заданной температуре. При этом возникновение определенных типов фрагментов связано с внутренней энергией самих кластеров, то есть кластеры в эксперименте использовались в качестве своеобразных калориметров [12–14]. Результаты стали первым прямым экспериментальным подтверждением предсказываемой теорией возможности сосуществования жидких и твердых кластеров в достаточно широком диапазоне температуры. При этом несколько неожиданным (возможно, и для самих авторов) стало то, что зависимости температуры и скрытой теплоты плавления нанокластеров оказались не только чувствительными к размерам кластеров, но и изменялись немонотонным образом.

На рис. 8.6 приведена зависимость от температуры для внутренней энергии катионных кластеров из 192 атомов натрия и соответствующая величина для 192 атомов натрия в объемном состоянии. Кроме этого, на том же рисунке (верхняя часть, другая переменная по оси ординат) — первая производная от внутренней энергии по температуре, то есть теплоемкость системы. Из приведенных на рисунке данных

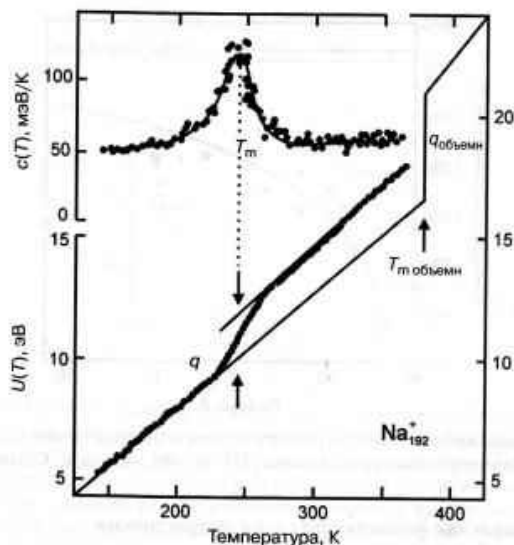


Рис. 8.6. Зависимость от температуры теплоемкости q и внутренней энергии $U(T)$ однократно ионизированных катионных кластеров из 192 атомов натрия. Непрерывная линия соответствует масштабированной зависимости для объемного натрия, а пунктирные линии и стрелки указывают на точки, в которых определялись значения температуры плавления и скрытая теплота процесса. Перепечатывается из работы [11] (см. <http://www.nature.com/>)

можно сразу сделать три интересных заключения: (1) точка плавления кластеров (определяемая по максимуму теплоемкости) понижается примерно на 130 К по отношению к значению для объемной фазы (371 К); (2) скрытая теплота плавления q при этом уменьшается только вдвое по отношению к объемному значению и (3) сам процесс плавления оказывается «размазанным» в диапазоне шириной около 50 К. Ниже эти результаты анализируются отдельно и подробно.

На рис. 8.7 приведена зависимость температуры плавления кластеров от их размеров. Как и можно было ожидать, величины T_m оказываются примерно на 30% ниже температуры плавления (371 К) для объемной фазы натрия [15]. Более интересным является то, что получаемые значения заметно флуктуируют с изменением размера кластера, причем более высокие значения температуры плавления никак не связаны с нашими представлениями об устойчивости кластеров. Наблюдаемые на кривых максимумы никак не соотносятся ни с магическими числами (основанными на геометрических соотношениях), ни с эффектами модели жидкой оболочки (положения пиков для этих моделей указаны на рисунке штриховыми и пунктирными линиями соответственно). В связи с этим следует упомянуть, что в более поздней работе тех же авторов было показано, что может существовать корреляция максимумов температуры плавления с другими, более важными параметрами рассматриваемого процесса, а именно энергией и энтропией

плавля
равно
твердо
ется о

где q –
обозн
атом в
ти от
личия
энтроп
величи
расчет
что уч
ными
таты,
класте
повер
нение
чем ч

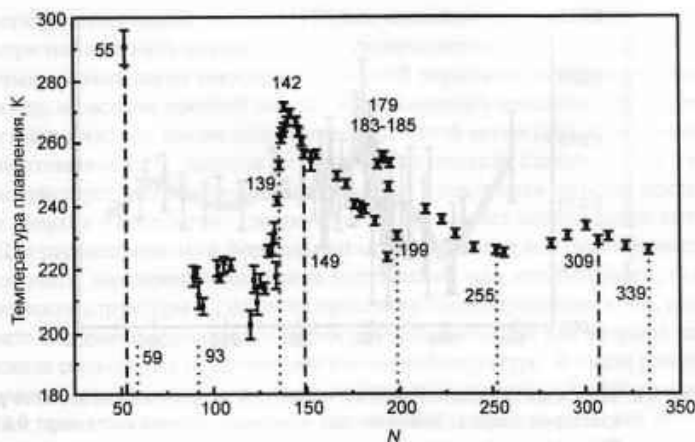


Рис. 8.7. Зависимость температуры плавления кластеров натрия от их размеров. Значение T_m для объемных образцов натрия составляет 371 К. Пунктирные прямые соответствуют замкнутым электронным оболочкам, а штриховые — замкнутым геометрическим оболочкам. Перепечатывается из работ [1] и [14]

плавления [16]. При этом характерные термодинамические величины процесса плавления оказались связаны между собой следующими соотношениями. При равновесном фазовом переходе значения свободной энергии вещества жидкой и твердой фаз в критической точке совпадают, и температура плавления определяется отношением

$$T_m = \frac{q}{\Delta s}, \quad (2)$$

где q — скрытая теплота плавления, а Δs — изменение энтропии (строчные буквы в обозначении указывают, что речь идет об удельных величинах в пересчете на один атом вещества). Если q и Δs имеют примерно одинаковые или похожие зависимости от размера и особенности флуктуаций, то их отношение (а следовательно, и величина T_m) будет изменяться медленно и слабо. Поскольку абсолютная удельная энтропия в жидкости почти не зависит от размера, основной вклад в флуктуацию величины Δs должна вносить энтропия твердого кластера, что подтверждается и расчетами с использованием простой модели твердых сфер, которые показывают, что учет конфигурационной энтропии кластеров с незаполненными поверхностными слоями позволяет достаточно хорошо описывать экспериментальные результаты, относящиеся к поведению кластеров [16]. Конфигурационная энтропия кластера с геометрически замкнутой оболочкой равна нулю, но присоединение к поверхности любого дополнительного атома или его удаление (то есть присоединение «дырки» к оболочке) может осуществляться несколькими способами (причем число вариантов присоединения или удаление двух и больше атомов очень

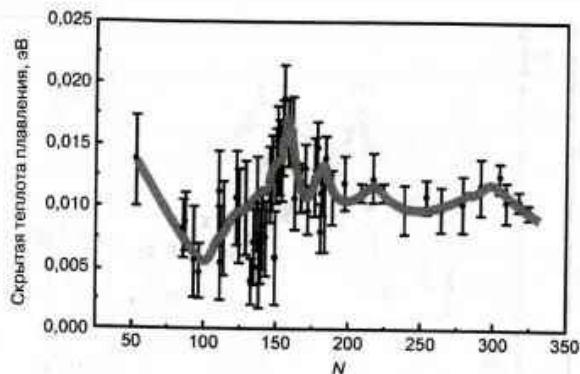


Рис. 8.8. Зависимость скрытой теплоты плавления (в пересчете на атом) от размера кластеров натрия. Значение для объемного натрия составляет 0,0275 эВ. Общая кривая на рисунке проведена для удобства сопоставления данных. Перепечатывается из работ [1] и [14]

быстро нарастает), в результате чего энтропийная составляющая в рассматриваемых системах может легко изменять знак и величину. Поскольку размерные зависимости q и Δs для замкнутых и незамкнутых оболочек слегка различаются, положение максимума значения T_m для рассматриваемых кластеров может смещаться.

На рис. 8.8 приведены экспериментально полученные зависимости скрытой теплоты плавления кластеров от их размеров. Легко заметить общую корреляцию между данными, представленными на рис. 8.7 и 8.8, которую можно объяснить на основе общефизических соображений: более высокая температура плавления позволяет кристаллической решетке поглотить большее количество тепловой энергии до момента плавления, в результате чего, естественно, возрастает скрытая теплота процесса. Данные рис. 8.8 согласуются и со значением скрытой теплоты объемного натрия, равным 27,5 мэВ.

Из повседневного опыта известно, что любая система нагревается при введении в нее дополнительной энергии, однако, например, в астрофизике давно известно явление отрицательной теплоемкости звезд и даже огромных звездных кластеров. В таких системах иногда температура снижается по мере увеличения размеров [17]. Такие эффекты наблюдаются и при численном моделировании роста и плавления небольших атомных кластеров [18], и это свидетельствует о том, что энергия не является экстенсивной величиной, то есть полная энергия любой системы не представляет собой простую сумму энергий взаимодействующих отдельных подсистем. Известно, что макроскопические системы могут характеризоваться отрицательной теплоемкостью при фазовых переходах к твердому и жидкому состояниям. До момента плавления вся запасенная в системе энергия существует в виде различных форм потенциальной энергии, в результате чего температура системы (точнее, регистрируемая температура) остается постоянной. В согласии с описанным механизмом создания «запасов» потенциальной энергии могут реализовываться и ситуации, когда температура кластера формально понижается при

возрастании его полной энергии. Иными словами, кластер может охлаждаться, несмотря на то что его полная энергия увеличивается.

Химик может легко воспринять идею об отрицательной теплопроводности, например, на основе простой модели воображаемого процесса следующего типа. Представим, что мы имеем дело с изолированной молекулой в виде «кольца» из восьми атомов серы S_8 , которая не испытывает никаких столкновений и никак не взаимодействует динамически с окружением, в результате чего вся поступающая извне энергия «запасается» каким-то образом за счет возбуждения внутренних мод. Для рассматриваемой формальной молекулы такое поглощение энергии может означать, например, увеличение напряжений или изгиба связей, искажения циклической структуры S_8 , наличие процессов псевдовращения и т.п., если в каждом акте получаемая энергия оказывается недостаточной для разрыва какой-нибудь связи сера—сера в предлагаемой кольцевой структуре. В таком режиме молекула может «разогреваться» изнутри, поглощая излучение в инфракрасной области или при неупругом рассеянии, причем большинство событий поглощения может соответствовать скорее стоксовской, чем антистоксовской стороне волны возбуждения. В некоторый момент времени количество накопленной энергии, естественно, должно превысить прочность связей $S-S$ в предлагаемой циклической структуре S_8 , так как энергия может передаваться с одних мод возбуждения на другие. Более того, из теории Райса—Рамсперберга—Касселя—Маркуса в химической кинетике вытекает, что существует определенная вероятность накопления и локализации энергии всех внутренних мод на одном конкретном механизме (например, на каком-то типе внутренних колебаний), в результате чего и происходит разрыв связанной с этим химической связи. В процессе разрыва связи происходит переход кинетической энергии в потенциальную, в результате чего система движется (в соответствии с кривой потенциала Морзе) к диссоциированному состоянию, в котором разорванное кольцо S_8 будет представлять собой бирадикал, энергия внутренних мод которого значительно уменьшится по сравнению с исходным состоянием. Формально этот процесс будет выглядеть охлаждением, характеризующимся отрицательной теплоемкостью микроканонического ансамбля.

Можно считать замечательной удачей, что именно такое поведение удалось обнаружить при экспериментальном исследовании кластеров металла из 147 атомов натрия [19], как показано на диаграммах рис. 8.9, которые мы подробно обсудим ниже. На выделенном участке рисунка (а) штриховая линия соответствует энтропии $S(E)$ канонического ансамбля, то есть системы, характеризующейся заданной температурой и правильным распределением тепловой энергии. Иными словами, она описывает энтропию кластера, взаимодействующего с тепловым резервуаром. Бросается в глаза, что штриховая линия лежит выше кривой энтропии для микроканонического ансамбля, то есть системы с фиксированной энергией (типа изолированной частицы в вакууме). Для бесконечно больших систем использование обоих ансамблей приводит к одинаковому результату, однако в конечных системах может возникать разница (особенно в области фазовых переходов), указанная на рисунке стрелкой. В выделенном на рисунках диапазоне q кривая $S(E)$ имеет обратную кривизну. На рисунке (б) приведены канонические

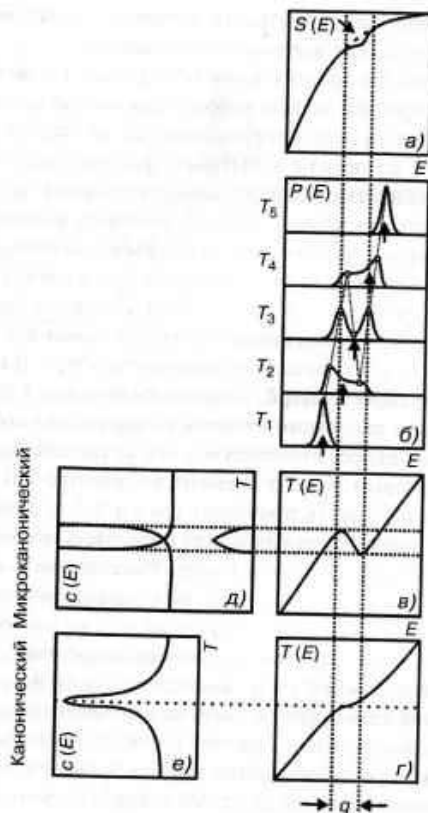


Рис. 8.9. Зависимость энтропии $S(E)$, распределения по энергиям $P(E)$ и calorиметрических кривых $T(E)$ для канонического и микроканонического ансамбля системы. Отметим, что отрицательная теплоемкость наблюдается для микроканонического ансамбля (д), в то время как теплоемкость канонического ансамбля ведет себя обычным образом (е). Перепечатывается из работы [1]

распределения энергии $P_\gamma(E)$ рассматриваемой системы при нескольких значениях температуры. Бросается в глаза, что при очень высоких и очень низких температурах (верхняя и нижняя кривые, соответствующие температурам вне диапазона фазового перехода) наблюдаются одномодальные распределения, в то время как внутри области плавления распределения являются бимодальными. При этом интересно, что значения средней энергии распределений (указаны на рисунках стрелками) в этом случае могут соответствовать вогнутым участкам или даже минимуму бимодального распределения. Это означает, что соответствующие центру бимодального распределения энергетические уровни могут постоянно оставаться незаполненными. Из других особенностей рассматриваемых распределений

отметим, что температура микроканонического ансамбля в диапазоне перехода уменьшается с ростом температуры (θ), а зависимость для канонического ансамбля отличается «размытостью», характерной для обычного фазового перехода макроскопической системы, когда температура остается постоянной во всем диапазоне плавления (ϵ). На двух последних рисунках приведены производные функции $E(T)$ по температуре, соответствующие теплоемкостям систем. Для канонического распределения поведение теплоемкости (рисунок e) выглядит совершенно естественным и $c(E)$ положительна при всех значениях E , но для микроканонического распределения (рисунок d) в области перехода q наблюдается не только расхожимость значений c , но и скачкообразные переходы к отрицательным теплоемкостям.

Представленные на рисунке данные очень интересны и вызывают, естественно, целый ряд дополнительных вопросов, некоторые из которых сформулированы в публикации [1]. В описанных экспериментах рассматривались только кластеры определенного типа и в виде однократно заряженных катионов. Поэтому очень интересно, проявляются ли аналогичные эффекты при плавлении кластеров других размеров и состава? Каким образом наблюдаемые закономерности связаны с зарядом кластера? Проявляются ли похожие эффекты при других фазовых переходах, например магнитных? Разумеется, основной проблемой по-прежнему выступают возможности и перспективы практического использования обнаруженных неожиданных свойств нанокластеров.

8.1.5. Поведение изолированных кластеров серебра

На рис. 8.10 представлены результаты численного расчета методами молекулярной динамики поведения наночастиц, содержащих от 13 до 3871 атома серебра [20]. На кривых зависимости температуры плавления от размеров (точнее, от числа атомов N) четко выделяются три разных диапазона, характеризующихся разным поведением. Поведение крупных кластеров Ag с числом $N = 258-3871$ (область I на рисунке) легко объясняется моделью предварительного плавления поверхностного слоя частицы, который начинает плавиться при критической температуре T_c , лежащей ниже точки плавления T_m твердого ядра. Толщина поверхностного слоя зависит от локальной кривизны поверхности кластера и обычно непрерывно увеличивается с температурой до достижения характерной для ядра однородной кривизны поверхности при температуре T_m . В этой области процесс хорошо описывается введенным в гл. 7 уравнением Самблеса (19), которое базируется на экспериментально полученных характеристиках изучаемого вещества: температура плавления объемного материала $T_0 = 1234$ К, объемная энтальпия плавления $\Delta H_m = 106$ Дж/г (11,4 кДж/моль), $\gamma_{sl} = 184$ мН/м, $\gamma_{sv} = 910$ мН/м и подгоночный коэффициент $t_0 = 1,01$ нм, обеспечивающий наилучшее согласование данных. Единственным варьируемым параметром в этой модели остается значение подгоночного коэффициента t_0 . Для частиц с числом атомов $116 < N < 258$ и радиусом $r = t_0 = 1,05$ нм температура плавления остается постоянной примерно до 640 К (область II), а для более мелких кластеров затем наблюдается монотонное убывание T_m (область III). К этому стоит добавить, что анализ среднеквадратичных флуктуаций числа атомов

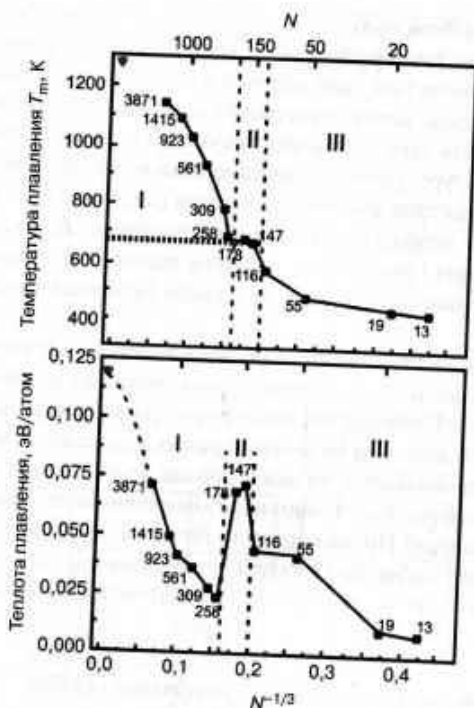


Рис. 8.10. Зависимость температуры плавления и полной скрытой теплоты плавления отдельных кластеров серебра от обратного радиуса частицы. Расчеты осуществлялись методом молекулярной динамики, число частиц N в кластере указано для каждой точки. Значения моделируемых параметров для объемной фазы приведены на обоих рисунках в левом верхнем углу (перевернутый треугольник). Перепечатывается из работы [20], © 2001, American Chemical Society

в различных оболочках показывает, что фазовый переход всего кластера совершается практически без предварительного плавления поверхностного слоя. Вместо этого численное моделирование показывает, что в заданном температурном интервале наблюдается динамическое сосуществование состояний, напоминающих жидкие и твердые кластеры. Каждый из моделируемых атомов при этом может постоянно переходить из одного состояния в другое, что напоминает взаимопревращение изомерных молекул в некоторых системах. Описываемое плавление при динамическом сосуществовании существенно отличается от поведения макроскопических систем при равновесных переходах, когда в них одновременно существуют две разные и четко различимые фазы вещества.

Интересно, что скрытая теплота плавления имеет в переходной области II отчетливо проявляющийся максимум, положение которого соответствует кластеру с числом атомов около 147, и это положение пика уже было зарегистрировано в экспериментальных измерениях теплоты плавления кластеров натрия (рис. 8.7).

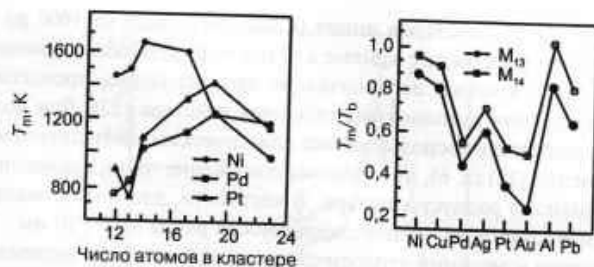


Рис. 8.11. (слева) Зависимость температуры плавления кластеров от их размера для никеля, палладия и платины (справа) Зависимость температуры плавления T_m (приведенной к температуре плавления объемного материала T_b) для кластеров различных металлов в виде 13-атомных икосаэдров и 14-атомных икосаэдров с «крышкой». Перепечатывается из работы [21]. © 1996, American Physical Society

Пока неясно, является ли этот результат простым совпадением, или данное число атомов действительно связано с каким-то эффектом, имеющим более общий характер. С этой точки зрения можно отметить также некоторое повышение скрытой теплоты плавления, отмеченное ранее для кластеров олова (рис. 8.4).

Еще раз отметим, что приводимые на рис. 8.10 значения скрытой теплоты плавления являются усредненными и относятся ко всем атомам, входящим в состав кластера, поэтому в области I (где применима модель твердого ядра в жидкой оболочке) эти значения могут приближаться к значению для объемной фазы серебра. Объяснение заключается в том, что все атомы внутри твердого ядра связаны с ближайшими соседями, вследствие чего они и имеют высокие координационные числа. С уменьшением размера кластеров увеличивается доля атомов в жидкой оболочке, в результате чего наблюдается общая тенденция снижения *полной* скрытой теплоты плавления.

8.1.6. Моделирование плавления других металлических кластеров

Численное моделирование процессов плавления позволило выявить размерные флуктуации температуры плавления, как показано на рис. 8.11 (слева) для никеля, палладия и платины [21]. Приводимые данные демонстрируют высокую специфичность поведения указанных металлов. Понижение температуры плавления по-разному проявляется у разных металлов (вследствие существенной разницы в радиусах действия потенциалов межатомного взаимодействия), однако стоит отметить, что практически всегда относительная температура плавления кластеров M_{13} оказывается ниже, чем у кластеров M_{14} , как показано на рис. 8.11 (справа).

8.1.7. Дискретное периодическое плавление кластеров индия

Наличие пиков дискретного предварительного плавления на калориметрических кривых было впервые обнаружено при численном моделировании поведения небольших кластеров методом Монте-Карло [21]. Затем при калориметрических

исследованиях нанокластеров индия (с числом атомов от 1000 до 10 000) были получены очень интересные кривые с четко выраженными периодическими пиками (рис. 8.12), которые первоначально приписывались процессам последовательного плавления заполненных оболочек кластера [22]. Для количественной оценки исследователи воспользовались классическим соотношением Гиббса–Томсона (уравнение (15) гл. 6), по которому понижение точки плавления пропорционально обратному радиусу кластера. В частности, для индия экспериментально определенная константа пропорциональности равна $220 \pm 10 \text{ нм} \cdot \text{К}$, вследствие чего результаты измерений теплоемкости могут быть легко переведены в данные по радиусам частиц. Замечательным успехом работы группы Ефремова и др. [22] следует считать также обнаружение того, что последовательные максимумы теплоемкости соответствуют уменьшению радиуса кластеров на постоянную величину в диапазоне $0,230\text{--}0,247 \text{ нм}$, что совпадает с параметрами решетки тетрагональной структуры индия. Для понимания этих важных результатов можно предложить два следующих объяснения: (1) плавление энергетически более стабильных частиц с замкнутыми оболочками требует большего количества энергии, чем плавление частиц промежуточных размеров, и (2) при осаждении на подложках число кластеров устойчивых размеров оказывается выше числа более мелких или более крупных частиц. Второе из положений подтверждается другими надежными экспериментами с кластерами, но первое противоречит приведенным выше данным измерений скрытой теплоты для кластеров натрия (рис. 8.8), что может быть связано малым размером частиц, использованных в опытах с натрием. Регулярные размерные закономерности установлены лишь для достаточно больших кла-

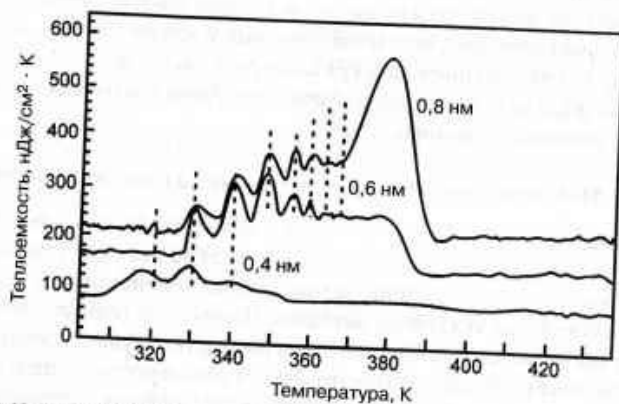


Рис. 8.12. Зависимость от температуры теплоемкости осажденных на SiN кластеров индия (со средним диаметром 0,4; 0,6 и 0,8 нм), демонстрирующая наличие периодических процессов дискретного плавления. Каждый разрыв на кривых соответствует плавлению отдельного, заполненного мономолекулярного слоя на поверхности кластера. Следует учитывать, что при разбросе кластеров по размерам первыми начинают плавиться более мелкие частицы. Перепечатывается из работы [22]. © 1996, American Physical Society

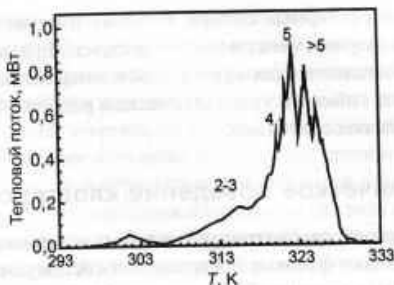


Рис. 8.13. ДСК-кривые для взвеси тримиристина. Числа на рисунке соответствуют толщине частиц (выраженной в размерах отдельной ячейки), плавление которых происходит при указанной температуре. Перепечатывается из работы [23]. © 1996, American Chemical Society

стеров, а в небольших кластерах зарегистрированы пока только специфические эффекты.

Последовательные пики интенсивности наблюдались также на кривых ДСК при изучении поведения взвеси наночастиц триглицерид-тримиристина, как показано на рис. 8.13 [23]. Такое поведение авторы приписали плавлению кристаллитов возрастающего диаметра, выраженному в размерах отдельной ячейки.

8.1.8. Вызываемое водородом плавление кластеров палладия

Известно, что водород очень легко вступает в реакцию с палладием (на поверхности как монокристаллов, так и кластеров), причем его диссоциация и растворение в объеме происходят практически мгновенно (именно поэтому палладий часто используется в качестве материала для аккумуляции водорода). Наибольший интерес для целей данной книги представляют вопросы о том, каким образом атомам водорода удается легко модифицировать межатомные взаимодействия в палладии и может ли наличие водорода понижать температуру плавления этого металла. В поиске ответа на эти вопросы авторы работы [24] численно моделировали методами молекулярной динамики поведение икосаэдрических стержнеобразных кластеров Pd_{55} как в чистом виде, так и после введения в них различных количеств водорода. При этом сразу было обнаружено, что наличие водорода стабилизирует кластеры (это проявляется в возрастании энергии связи, приходящейся на один атом металла) и одновременно увеличивает их объем.

Плавление объемных образцов относится к фазовым переходам первого рода и характеризуется ступенчатым ростом свободной энергии, а также расходимостью теплоемкости в точке перехода. В малых системах такой переход дополнительно «размазывается» по некоторому интервалу температур, что еще больше уширяет пик на кривой теплоемкости, что подтверждают результаты численного моделирования. Кроме этого, сама точка перехода в малых системах заметно сдвигается к более низким температурам с возрастанием содержания водорода. Каждый химик знаком с явлением так называемого криоскопического понижения

точки замерзания молекулярных систем, поэтому интересно, что этот эффект проявляется в наноразмерных металлических системах. Его, очевидно, можно связать с ослаблением металлических связей и обусловленным этим возрастанием объема, что повышает гибкость кристаллической решетки и облегчает переход системы в жидкое фазовое состояние.

8.2. Динамическое поведение кластеров металла

Обычно фазовые переходы рассматриваются в рамках термодинамики или статистической физики, однако фазовые превращения систем с малыми и небольшими размерами могут быть описаны динамически. Особое значение при таком рассмотрении фазовых переходов приобретают концептуальные представления или определения важнейших физических параметров системы (температура, равнораспределение энергии, число степеней свободы). Тщательно изучив эти вопросы, Джеллинек и Гольдберг [25] смогли сформулировать *постулат динамического микроканонического равнораспределения энергии* по степеням свободы, который включает в себя учет некоторой функции, играющей важную роль для корректировки конечных размеров системы при переходе к термодинамическому пределу. Основная идея подхода состоит в том, что в состоянии термического равновесия температура должна характеризовать не только систему в целом, но и все ее части, включая отдельные молекулы и связанные с ними отдельные степени свободы. Обычное определение температуры относится лишь к среднему значению для канонического ансамбля, а вводимая авторами микроканоническая динамическая температура относится к *усредненной по времени кинетической энергии для всех подсистем*.

На основе предлагаемой концепции было осуществлено моделирование методом молекулярной динамики с использованием так называемого многочастичного потенциала Гупта для содержащих 7, 13, 55 и 147 атомов кластеров алюминия [25], причем в основе метода лежит сохранение полной энергии. При абсолютном нуле температуры низшие энергетически формы изучаемых кластеров соответствуют пятиугольной бипирамиде для Al, и икосаэдрам для трех остальных указанных размеров. Как и следовало ожидать, энергия связи (в пересчете на один атом) в этих структурах постепенно растет с увеличением размером в последовательности: 2,353 эВ в кластерах Al₇, 2,601 эВ (Al₁₃), 2,892 эВ (Al₅₅) и 3,020 эВ (Al₁₄₇). В левой части диаграмм на рис. 8.14 приводятся зависимости от энергии (в пересчете на один атом) динамической температуры кластеров по колебательным степеням свободы (колебательная температура) T_{Ω} и обычных значений температуры для соответствующих им микроканонических ансамблей T_{ω} (эти температуры совпадают только в термодинамическом пределе) для описываемых кластеров алюминия. Диаграммы в правой части соответствуют удельным теплоемкостям (c_{Ω}) и (c_{ω}) в пересчете на один атом этих кластеров. Разница в значениях двух температур (имеющих разные определения) отчетливо проявляется для кластеров Al, при высоких энергиях, однако практически исчезает для более крупных частиц. Максимумы на кривых удельной теплоемкости указывают на положения фазовых переходов твердое тело \rightarrow жидкость. Легко заметить, что с увеличением размера кластеров

высота пиков возрастает, а их ширина уменьшается. Для больших систем можно ожидать, что пик на кривой c_v превратится в точку сингулярности, соответствующую плавлению объемной фазы, то есть обычному фазовому переходу первого рода. Интересно, что на кривой для кластера Al_{147} не только отсутствует плавное возрастание с ростом внутренней энергии, но даже наблюдается небольшое промежуточное уменьшение при энергии чуть ниже 0,2 эВ/атом, причем такое изменение наклона должно проявляться в отрицательном значении удельной теплоемкости. Напомню, что эта проблема уже обсуждалась выше (в связи с рис. 8.9), и интересно, что она была связана с кластером N_{147} , содержащим такое же число атомов, что и кластеры Al_{147} на рис. 8.14.

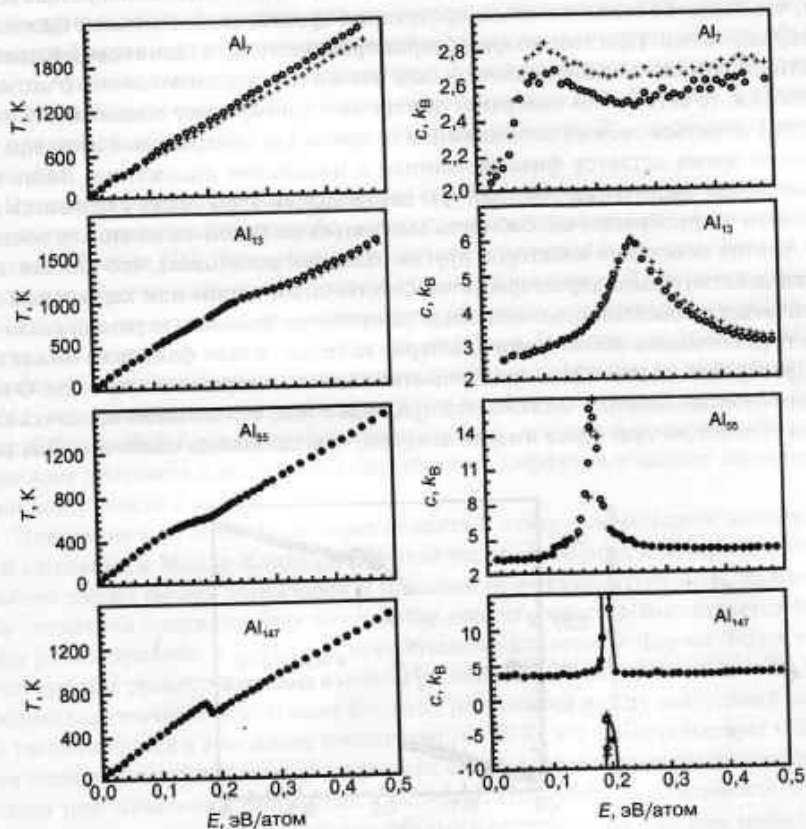


Рис. 8.14. Зависимости динамической температуры (слева) и удельной теплоемкости (справа) от внутренней энергии (в пересчете на один атом) для кластеров алюминия разных размеров. Крестики на рисунках относятся к данным для канонических ансамблей (эти показатели могут быть снабжены символом Ω), а кружки — к данным для микроканонического ансамбля (возможен символ ω). Перепечатывается из работы [25]. © 2000, American Institute of Physics

В соответствии с общей идеей обсуждаемой модели особый интерес представляет рассмотрение динамики отдельных подсистем, что можно легко проиллюстрировать на примере кластера Al_{13} , который удобно и просто разделяется на две подсистемы. Первой из подсистем выступает центральный атом, а второй — двенадцать оставшихся атомов на поверхности кластера, которые при низкой температуре эквивалентны жесткой структуре. В качестве удобных характеристик динамических процессов в этом случае выступают среднеквадратичные флуктуации длин связей между центральным атомом и атомами поверхностной оболочки или между самими атомами поверхности. Приведенные на рис. 8.15 зависимости среднеквадратичных флуктуаций от энергии на начальном участке являются линейными, после чего на них наблюдаются резкие изломы, что является свидетельством протекания процессов, связанных с фазовыми превращениями. При этом разрыв сперва проявляется для (длин) связей поверхностных атомов, а лишь позднее — для связей центрального атома с атомами оболочки, то есть атомы поверхности первыми приобретают подвижность и начинают меняться своими позициями, в то время как центральный атом еще некоторое время остается фиксированным в начальном положении. Лишь при дальнейшем увеличении температуры центральный атом также становится подвижным и приобретает способность заменяться на какой-то из атомов оболочки. Анализ поведения кластеров других размеров доказывает, что каждая оболочка действительно характеризуется собственным типом или характером динамического поведения, однако после завершения фазового перехода различие между различными оболочками кластеров исчезает, и этот факт даже может интерпретироваться в качестве свидетельства полного завершения перехода. Очень интересное наблюдение заключается при этом в том, что внешняя оболочка кластера «плавится» при более низкой энергии, чем остальные оболочки. Для рас-

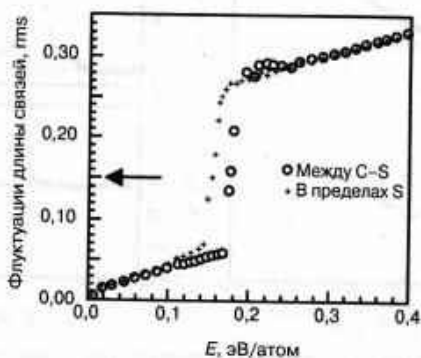


Рис. 8.15. Зависимость среднеквадратичных флуктуаций длины связей (rms, в единицах равновесной длины) от энергии для кластера Al_{13} и его двух подсистем. С — центральный атом, S — атом поверхности. В соответствии с критерием Линдемана переход твердое тело → жидкость происходит в интервале значений $rms = 0,10-0,15$, указанным стрелкой. Перепечатывается из работы [25]. © 2000, American Institute of Physics

считываемого нами кластера Al_{13} эта закономерность соответствует разнице в координации атомов системы (координационное число центрального атома равно 12, а атомов поверхности – только 6).

В работе [21] изменения потенциальной энергии внешних оболочек (подоболочек) и среднеквадратичные флуктуаций энергии были рассчитаны в зависимости от температуры. На рис. 8.16 (см. цв. вклейку) приводятся эти результаты для 13-атомных кластеров никеля и платины в виде икосаэдра. Интересно, что при низких температурах центральный атом в кластере Ni_{13} оказывается устойчивее поверхностных атомов, а в кластере Pt_{13} наблюдается обратная закономерность. Поскольку оба кластера обладают одинаковой симметрией, наблюдаемая разница может быть связана только с дальностью действия межатомных сил (потенциальная функция) или со степенью делокализации электронов и структурой зоны энергетических уровней. Этими же факторами можно объяснить то, что из анализа среднеквадратичных флуктуаций явно следует, что в кластере Ni_{13} наблюдается предварительное плавление внешней оболочки, в то время как плавление центрального атома и оболочки кластера Pt_{13} происходит одновременно.

Предварительное плавление поверхности было обнаружено также при моделировании поведения кластеров Ag_{147} с межатомным потенциалом взаимодействия Ленарда–Джонса [26]. Визуализация результатов расчета в виде мультфильма выявила, что обычно один или несколько атомов расплавляемой оболочки начинают «плавать» по поверхности, оставляя на оболочке характерные вакансии решетки, как показано на рис. 8.17 (см. цв. вклейку). Наличие таких вакансий существенно изменяет динамику поведения атомов и диффузию на поверхности, а также, естественно, приводит к возрастанию конфигурационной энтропии кластера. С более общей точки зрения можно считать, что отрыв атомов от оболочки понижает плотность кластера, что способствует диффузии и меняет характеристики поверхности в целом.

Поведение кластеров Ag_{13} в порах цеолита L изучалось методами молекулярной динамики и Монте-Карло [17]. В отличие от свободных кластеров, которые обычно имеют форму икосаэдров и плавятся при температуре 27 К, равновесная геометрия удерживаемых внутри пор цеолита кластеров отличается большим разнообразием, и среди них преобладают удлиненные формы, более соответствующие геометрическому строению самих пор. Как показано на рис. 8.18, среднеквадратичные флуктуации δ парных расстояний между кластерами заметно увеличиваются в диапазоне температур 14–20 К, что свидетельствует о наличии перехода жесткие связи \rightarrow нежесткие связи, напоминающего процессы перехода при плавлении свободных кластеров. Полученная зависимость может быть связана с резким возрастанием объема кластеров, при котором мобильными становятся именно *внутренние* атомы, поскольку атомы внешнего слоя кластера, прилегающие к поверхности пор цеолита, должны оставаться относительно малоподвижными. Такое поведение прямо противоположно процессам нагревания свободных кластеров из 40 атомов, в которых как раз внешние атомы, естественно, становятся мобильными раньше атомов внутреннего ядра частицы. Интересно, что описанное взаимодействие кластеров со стенками пор цео-

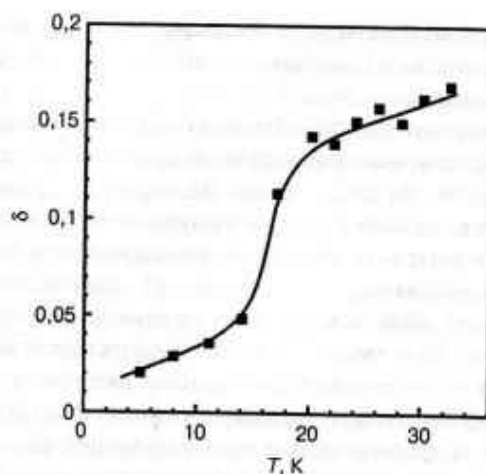


Рис. 8.18. Зависимость от температуры среднеквадратичных флуктуаций δ парных расстояний между кластерами Ag_{13} в порах цеолита L. Перепечатывается из работы [27]. © 1997, American Chemical Society

лита изменяет динамику процесса поверхностного плавления, придавая этому процессу обратное направление. Описываемый переход может быть назван *обращенным поверхностным плавлением* (то есть плавлением, начинающимся под поверхностью).

Динамика поведения кластеров может быть охарактеризована энергетическими спектрами, рассчитанными на основе автокорреляционной функции скорости для каждой из подсистем частицы (то есть отдельно для центрального атома и атомов оболочки кластера Ag_{13}). Как показано на рис. 8.19, для низших значений энергии наблюдается предсказываемый теорией дискретный спектр, так как центральный атом при низких энергиях вовлекается лишь в две моды движения, при которых он слабо связан с атомами оболочки. При низких энергиях расчеты для центрального атома (левая часть рис. 8.19) приводят к узким линиям, соответствующим почти незатухающим атомным колебаниям, а поверхностные атомы при этом вовлекаются в несколько различных режимов движения (правая часть рис. 8.19). С возрастанием энергии сперва наблюдается уширение линий поверхностных атомов, свидетельствующее об их поверхностном плавлении. Дискретная спектральная структура поверхностного атома «размывается» лишь при энергии 0,176 эВ/атом. При дальнейшем росте энергии наблюдается постепенный переход к непрерывным спектрам, соответствующим неперiodическому движению и случайной диффузии атомов в жидком состоянии.

В работе Вестергрена и др. [28] процесс плавления кластеров палладия изучался методом Монте-Карло с использованием канонического и микроканонического распределений. При этом было найдено, что теплоемкости кластеров разных размеров (содержащих 13, 54, 55, 147 и 309 атомов) характеризуются при плавлении типичной S-образной кривой, свидетельствующей о сосуществовании в конечных системах областей с жидким и твердым фазовыми состояниями. При

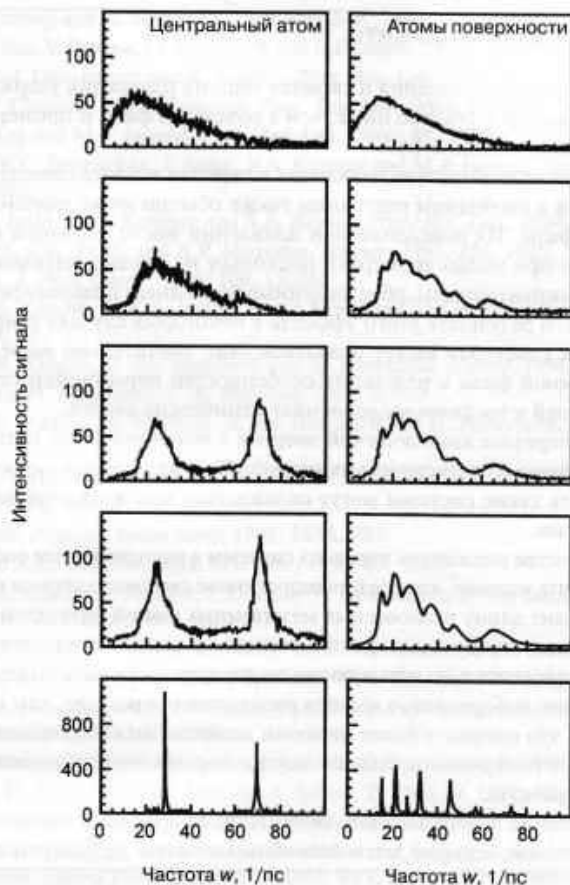


Рис. 8.19. Зависимость энергетических спектров подсистем (центральный атом и атомы оболочки) кластера Ag_{13} от циклической частоты ω . Спектры (снизу вверх) соответствуют энергиям 0,031 эВ; 0,141 эВ; 0,176 эВ и 0,281 эВ в пересчете на один атом системы. Частота 63/пс соответствует 1000/сек = 1000 Гц. Перепечатывается из работы [25]. © 2000, American Institute of Physics

этом малые кластеры Pd_{13} в области сосуществования непрерывно «переключаются», то есть меняют свое фазовое состояние, в более крупных кластерах Pd_{55} такое переключение наблюдается очень редко, а в кластерах Pd_{147} вообще не происходит. Более сложным является поведение промежуточных по размеру кластеров Pd_{34} , плавление которых происходит без появления пика на кривой теплоемкости, причем атомы расплава становятся мобильными без заметного изменения геометрической структуры. Эти особенности позволяют полагать, что процесс плавления Pd_{34} зависит только от энтропии.

Ключевые моменты

- Температура плавления и скрытая теплота плавления удерживаемых в порах кластеров обычно ниже, чем в объемной фазе, и примерно пропорциональны величине $1/r$.
- При этом температура плавления и скрытая теплота плавления самих кластеров в свободном состоянии также обычно ниже значений для объемной фазы. Их поведение при плавлении носит сложный характер (особенно при малых размерах), поскольку на кривых плавления иногда наблюдаются разрывы, обусловленные послойным плавлением оболочек кластера. В результате этого эффекта в некоторых случаях температура плавления кластеров может оказаться даже значительно выше значений для объемной фазы в результате особенностей перестройки структуры, приводящей к частичному усилению химических связей.
- При переходе кинетической энергии в потенциальную теплоемкость изолированных статистических ансамблей может становиться отрицательной, то есть такие системы могут охлаждаться при введении дополнительной энергии.
- В качестве показателя перехода системы в расплавленное состояние можно принять условие, что среднеквадратичное смещение атомов на 10–15% превосходит длину равновесных межатомных связей (критерий Линдемана).
- Различие между кластерами в твердом и жидком состояниях может быть экспериментально установлено по дискретности колебательных спектров.
- Обычно поверхность кластера расплавляется раньше, чем его внутреннее ядро, что связано с более низкими значениями координационных чисел у атомов поверхности, однако внутри пор эта тенденция может смениться на обратную.
- Плавление поверхностной оболочки кластера может привести к отрыву от нее атомов, которые затем способны «плавать» по поверхности оболочки.

Литература общего характера

- H. Haberland, Melting of clusters, in *Atomic Clusters and Nanoparticles*, C. Guet, P. Hobza, F. Spiegelman and F. David (eds). Springer. Berlin, 2002.
- M. Schmidt and H. Haberland, Phase transitions in clusters. *C. R. Physique*, 2002, **3**, 327.
- J. Jellinek (ed), *Theory of Atomic and Molecular Cluster*. Springer. Berlin, 1999.
- J. Jellinek and A. Goldberg, On the temperature, equipartition, degrees of freedom, and finite size effects: applications to aluminum clusters. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2570.

Цитированная литература

1. H. Haberland, *Melting of clusters*, in *Atomic Clusters and Nanoparticles*. C. Guet, P. Hobza, F. Spiegelman and F. David (eds). Springer. Berlin, 2002.
2. Ph. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 2287.

3. K. Kog
4. S.L. La
5. T. Bach
6. R. Ka
7. A.A. S
8. G.A. B
- 2003, 4
9. S. Cha
10. A.N. C
11. A.P. A
12. M. Sc
- Lett.*,
13. M. Sc
14. M. Sc
15. R. Ka
- D*, 19
16. H. Ha
- Rev. A*
17. D. Iz
18. P. La
19. M. S
- Habe
20. S.J. Z
21. Y.J. I
22. M. Y
- Allen
23. T. U
24. H. C
25. J. Je
26. R.S.
- Chem*
- (eds
27. R. C
28. J. W

- 1*. Б.Д.
- 2*. И.
- ма

3. K. Koga, T. Ikeshoji and K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 115507.
4. S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L.H. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 99.
5. T. Bacheis, H.-J. Güntherodt and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 1250.
6. R. Kofman, P. Cheyssac and F. Celestmi, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1388.
7. A.A. Shvartsburg and M.F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 2530.
8. G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear and M.F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 215508.
9. S. Chacko, K. Joshi, D.G. Kanhere and S.A. Bludell, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 135506.
10. A.N. Goldstein, C.M. Echer and A.P. Alivisatos, *Science*, 1992, **256**, 1425.
11. A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13226.
12. M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 99.
13. M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff and H. Haberland, *Nature*, 1998, **393**, 238.
14. M. Schmidt and H. Haberland, *C. R. Physique*, 2002, **3**, 327.
15. R. Kusche, Th. Hippler, M. Schmidt, B. von Issendorff and H. Haberland, *Eur. Phys. J. D*, 1999, **9**, 1.
16. H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, O. Kostko, M. Schmidt and B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 035701.
17. D. Lynden-Bell, *Physica (Amsterdam)*, 1999, **263A**, 293.
18. P. Labastie and R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 1567.
19. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1191.
20. S.J. Zhao, S.Q. Wang, D.Y. Cheng and H.Q. Ye, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12857.
21. Y.J. Lee, E.-K. Lee, S. Kim and R.M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 999.
22. M. Yu Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E.A. Olson, A.T. Kwan, R.S. Berry and L.H. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 3560.
23. T. Unruh, H. Bunjes, K. Westesen and M.H.J. Koch, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 10373.
24. H. Grönbeck, D. Tománek, S.G. Kim and A. Rosen, *Z. Phys. D*, 1997, **40**, 469.
25. J. Jellinek and A. Goldberg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2570.
26. R.S. Berry and H.-P. Cheng, *Phase changes for clusters and for bulk matter*, In: *Physics and Chemistry of Finite Systems From Clusters to Crystals, Vol I*, P. Jena, S.N. Khanna, B.K. Rao, (eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
27. R. Chitra and S. Yashonath, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 389.
28. J. Westergren, S. Nordholm and A. Rosen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **5**, 136.

Дополнительная литература

- 1*. Б.Д. Сумм. *Основы коллоидной химии*. — М.: Изд. центр «Академия», 2006. — 240 с.
- 2*. И.Д. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наночастиц, наноматериалов*. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.

9.1. Плавление тонких слоев

Отношение площадь/объем в двухмерных системах обычно пропорционально обратной толщине, вследствие чего можно ожидать, что их поведение будет аналогично поведению трехмерных систем. Результаты соответствующих сравнительных измерений приведены на рис. 9.1 для пленок и кластеров из сплавов халькогенидов с составом GeSb_2Te_4 [1]. Подгоночные кривые на рисунках соответствуют температурам плавления для тонких пленок ($786 \text{ K} - 354d^{-0.7}$) и сферических кластеров ($786 \text{ K} - 558r^{-0.75}$). Показатели степени толщины d и радиуса r при этом не



Рис. 9.1. Зависимость температуры плавления от толщины пленок (вверху) и радиуса сферических кластеров (внизу) из сплавов халькогенидов с составом GeSb_2Te_4 . Значения толщины и радиуса отнесены к постоянной решетки, пунктирная линия в верхней части соответствует температуре плавления объемной фазы. Перепечатывается из работы [1]. © 1997, TMS

равны $-1,0$ (чего можно было ожидать, исходя из уравнения Гиббса–Томсона (15) гл. 6), что может быть связано с аккомодацией тонкого слоя жидкости с некоторой характерной толщиной l_0 в соответствии с уравнением (20) гл. 7.

9.2. Структурные фазовые переходы в тонких слоях

Подобно рассмотренным выше сферическим кластерам, нанослоистые материалы часто характеризуются структурными особенностями, вследствие чего их свойства могут значительно отличаться от свойств объемных образцов того же состава [2]. Например, такие особенности проявляются в полученных распылением многослойных тонких покрытиях Ti/Al, имеющих одинаковую толщину обоих компонент и высокую периодичность структуры в масштабах 5–100 нм. В частности, структура слоев титана при понижении толщины слоя ниже 5 нм изменялась от ГПУ до ГЦК, а затем возвращалась к ГПУ-решетке при дальнейшем понижении толщины слоя до 2,5 нм. В зависимости от толщины изменялась и структура слоев алюминия, переходя от ГЦК-к ГПУ-решетке при толщине ниже 2,5 нм [2]. В качестве объяснения этого интересного явления было предложено рассмотреть при фазовом переходе поведение свободной энергии ΔG , представляющей собой сложную комбинацию изменений объемной свободной энергии (ΔG_v), свободной энергии напряжений (ΔG_s) и энергии межфазной границы (γ):

$$\Delta G = \Delta G_v V + \Delta G_s V + \gamma A, \quad (1)$$

где V обозначает объем, а A — площадь. Разделив все члены уравнения на площадь A , можно получить выражение для изменения полной свободной энергии многослойной пленки (из слоев Ti и Al с относительной долей f_{Ti} и f_{Al} соответственно и периодичностью $\lambda = d_{Ti} + d_{Al}$) в виде:

$$\Delta G/A = \Delta G_{vTi} f_{Ti} \lambda + \Delta G_{vAl} f_{Al} \lambda + 2\gamma, \quad (2)$$

где величины ΔG_{vTi} и ΔG_{vAl} уже содержат в себе свободную энергию, связанную как с объемом, так и с напряжениями. На рис. 9.2 представлена схема, достаточно реалистично отражающая иерархию значений используемых термодинамических параметров. Диаграмма позволяет не только легко понять экспериментально обнаруженные изменения структуры, но и еще раз демонстрирует возможность сложной конкуренции вкладов в свободную энергию, связанных с объемом и межфазными границами. В рассматриваемой системе основным фактором, определяющим структурные изменения, оказывается энергия возникающих в этих тонких пленках напряжений.

Интересные примеры «конкуренции» между объемной энергией и межфазным механическим напряжением обнаруживаются при исследовании медных покрытий, формируемых при электрохимическом осаждении на монокристаллических поверхностях серебра и золота [3, 4]. Своеобразие системы заключается в том, что в равновесии все три металла (Cu, Ag и Au) характеризуются в равновесии ГЦК-структурой, причем постоянные решетки для Ag и Au почти одинаковы, однако постоянная решетка Cu существенно меньше этого значения. Осаж-

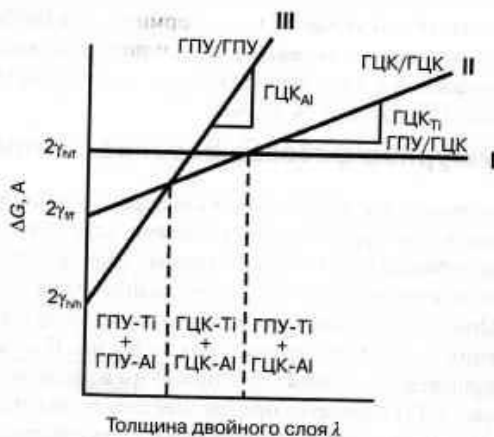


Рис. 9.2. Схематическое представление параметров термодинамической модели, используемой для расчета структурных фазовых переходов в многослойных системах Ti/Al. Каждая из прямых соответствует изменению соответствующей доли свободной энергии при возможном фазовом переходе (см. в тексте) для устойчивых состояний объемных образцов Ti (ГПУ-структура) и Al (ГЦК-структура). В области, где линия I лежит ниже двух остальных, структуры слоев соответствуют объемным состояниям, а в промежуточных областях меняется структура титана (по линии II) и алюминия (по линии III). Перепечатывается из работы [2]. © 1997, TMS

ление Cu на Ag начинается с образования полностью заверщенного монослоя, причем процесс происходит в диапазоне потенциалов, положительных по отношению к потенциалу Нернста для осаждения объемного слоя Cu. Такие процессы, называемые *осаждением при недонапряжении*, обычно соответствуют ситуации, когда взаимодействие осаждаемого слоя с подложкой (в данном случае Cu и Ag) оказывается сильнее взаимодействия между атомами осаждаемого вещества (в данном случае речь идет о связях Cu—Cu). В случае электрохимического осаждения меди на плоскостях золота Au (111) и Au (100) на них при недонапряжении формируется псевдоморфный монослой Cu, в котором атомы Cu занимают места в узлах решетки подложки. Поскольку расстояния между узлами золотой подложки примерно на 13% выше равновесного значения постоянной решетки для объемных образцов меди, в образующемся при этом режиме монослое возникают сильные внутренние напряжения [4].

При осаждении на плоскость Ag (111) осаждение при недонапряжении не происходит, однако вновь наблюдается псевдоморфный рост. Существует общая закономерность, в соответствии с которой псевдоморфность при осаждении характерна для одного-двух первых монослоев, и лишь потом она ограничивается несовпадением кристаллографических параметров решеток. При осаждении меди на плоскости Ag (100) это правило серьезно нарушается, так как псевдоморфными оказались восемь (!) первых слоев. Авторы объясняют этот факт тем, что в на-

чальный период роста на плоскости Ag (100) формируется ОЦК-структура меди, в результате чего несовпадение параметров слоя и подложки становится пренебрежимо малым. Такой рост должен, очевидно, каким-то образом компенсировать разницу в энергии 20 мэВ, связанную с тем, что для меди ОЦК-структура термодинамически менее устойчива, чем ГЦК-структура. При дальнейшем осаждении, однако, на девятом монослое неожиданно наблюдается структурный переход (сопровожаемый изгибом поверхности), после чего осаждение происходит с формированием обычной ГЦК-структуры меди [3].

Аналогичные закономерности наблюдались и при осаждении Си на плоскости Au (100), а единственное различие состояло лишь в том, что псевдоморфный рост с ОЦК-структурой продолжался до десятого слоя, а «скачок» и переход к формированию ГЦК-структуры меди начался с одиннадцатого слоя [5]. Снижение расстояния до следующего (после ближайшего) соседа позволило осуществиться аккомодации атомам меди на одиннадцатом слое (то есть на вершине столбца из 10 атомов). Этот процесс сопровождался появлением разрывов на поверхности, свидетельствующих о модулированном изгибании покрытия.

9.3. Стеклование в тонких полимерных пленках

Особенности весьма эффектных фазовых переходов в свободных (незакрепленных) тонких пленках качественно во многом аналогичны переходам в сферических кластерах, особенно в отношении понижения точки плавления. В качестве характерного примера можно привести зависимость температуры стеклования от толщины d пленок из полистирола (рис. 9.3), на которой наблюдается заметное (более чем на 50 K) уменьшение температуры перехода при уменьшении толщины примерно до 5 нм.

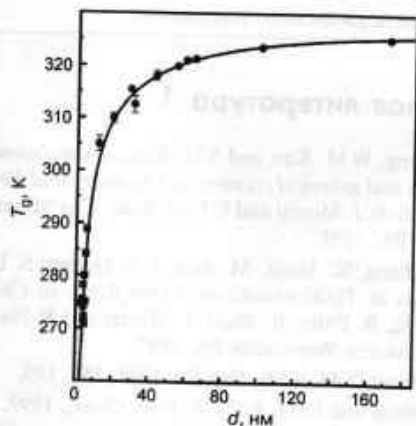


Рис. 9.3. Зависимость температуры стеклования от толщины пленки полистирола. Непрерывная кривая соответствует подгонке с использованием одного параметра на основе теории связанных мод [6]

9.4. Поверхностные фазы в сплавах

При осаждении одного металла на другой часто наблюдаются интересные и разнообразные эффекты [6]. При этом осажденный металл может формировать на подложке «островки» или образовывать сплавы в первом и нескольких последующих слоях. При этом сплавы возникают не только в случае, когда данные металлы сплавляются в объемной фазе, но и тогда, когда металлы вообще не образуют объемных сплавов (например, известно, что Ag и Ni в обычном состоянии не проявляют никакой тенденции к сплавлению). Такая ситуация, конечно, представляет большой интерес с физической точки зрения, примером чего может служить возможность замещения атомов никеля атомами золота в первом поверхностном слое с образованием поверхностной фазы в сплаве [8]. Этот эффект подробно изучался на основе теории функционалов плотности, что позволило создать базу данных по энергиям сегрегации (выделения) и энергиям поверхностного перемешивания при всех комбинациях с участием переходных металлов [7], что позволяет получить фазовые диаграммы для таких «поверхностных» сплавов.

Ключевые моменты

- Фазовые переходы в тонких пленках во многом проявляют те же масштабные особенности, которые наблюдаются для кластеров.
- Структура тонких слоев определяется конкуренцией объемной энергии и энергии межфазной границы, что особенно сильно связано с несовпадением параметров кристаллических решеток осаждаемой пленки и подложки.
- Некоторые металлы, которые не сплавляются в объемном состоянии, могут образовывать «поверхностные» сплавы в пределах первого или нескольких первых слоев осаждаемого покрытия.

Цитированная литература

1. J.K. Lee, B.K. Cheong, W.M. Kim and S.G. Kim, *A simulation study on the melting of nanocrystalline plates and spherical clusters*, in *Chemistry and Physics of Nanostructures*, E. Ma, B. Fultz, R. Shull, J. Morral and P. Nash (eds), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1997.
2. R. Banerjee, X.D. Zhang, R. Ahuja, M. Asta, A.A. Quong, S. Dregia and H.L. Fraser, *Structural transitions in Ti/Al nanolayered thin films*, in *Chemistry and Physics of Nanostructures*, E. Ma, B. Fultz, R. Shull, J. Morral and P. Nash (eds), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale PA, 1997.
3. M. Dietterle, T. Will and D.M. Kolb, *Surf Sci*, 1998, **396**, 189.
4. R. Randler, M. Dietterle and D.M. Kolb, *Z. Phys. Chem.*, 1999, **208**, 43.
5. R.J. Randier, D.M. Kolb, B.M. Ocko and I.K. Robinson, *Surf Sci*, 2000, **447**, 187.
6. S. Herminghaus, R. Seemann, D. Podzimek and K. Jacobs, *Nachrichten aus der Chemie*, 2001, **49**, 1398.

7. A. Christensen, A.V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Sriver, J.K. Nørskov and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 5822.
8. L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 754.

Дополнительная литература

- 1*. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы*. — М.: Изд. центр «Академия», 2005. — 192 с.
- 2*. Б.Д. Сумм. *Основы коллоидной химии*. — М.: Изд. центр «Академия», 2006. — 240 с.
- 3*. И.Д. Суздалев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наночастиц, наноматериалов*. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.

масштаб-
энергии и
впадени-
адложки.
ении, мо-
несколь-

the melting of
structures,
& Materials

H.L. Fraser,
d Physics of
the Minerals,

147, 187.

der Chemie,

ГЛАВА 10

КАТАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

10.1. Некоторые общие принципы катализа с использованием металлических наночастиц

Известно, что большинство представляющих практическую ценность металлических катализаторов используется в виде наночастиц, а не крупных монокристаллов. Это вызывает естественный вопрос: почему кластеры атомов (имеющие зачастую неправильную геометрическую форму) обладают большой каталитической активностью и позволяют легче осуществлять химические реакции, чем поверхности монокристаллов тех же металлов? В качестве объяснения можно указать несколько важных причин.

Прежде всего, можно вспомнить, что сама каталитическая активность очень часто проявляется на дефектах кристаллической поверхности типа выходов дислокаций, ступенек и изгибов. Именно такие дефекты создают особые условия, способствующие разрыву существующих и формированию новых химических связей. Неправильная форма и нерегулярная поверхность наночастиц часто характеризуется и наличием большого числа разнообразных дефектов, создающих требуемые для реакции условия окружения. Во-вторых, поверхность наночастиц постоянно перестраивается под воздействием адсорбируемых веществ, что также способствует протеканию реакций. Как уже отмечалось выше, атомы на поверхности кластеров (особенно малых по размеру) имеют меньшее число соседних атомов, чем внутри монокристаллов, и это позволяет им легче двигаться и изменять структуру поверхности (очень часто такая перестройка внешнего слоя индуцируется самими адсорбированными молекулами) и т.д. Третья важная причина высокой каталитической активности обусловлена электронными свойствами кластеров, позволяющими электронам участвовать в окислительно-восстановительных процессах, а также легко образовывать химические связи с молекулами адсорбата. Именно характерные электронные свойства кластеров, а именно значение энергии Ферми ϵ_F (в химии ее удобнее называть энергией *граничных орбиталей*) и ширина валентной *d*-зоны определяют важную роль переходных металлов в процессах химического катализа, что связано со следующими важными обстоятельствами.

- Для изолированных небольших кластеров энергия Ферми начинает зависеть от размеров кластера, что специально рассматривалось в гл. 4.
- Наличие в кластерах сильных растягивающих напряжений приводит к возрастанию в них межатомных расстояний, что приводит к соответствующим изменениям структуры энергетических уровней электронов. Обнаружено, что напряженные участки поверхности заметным образом отличаются от остального покрытия по энергии процессов хемосорбции и реакционной способности.

- Изолированный захваченный атом на металлическом кластере изменяет так называемую поверхность Ферми для энергий в локальном окружении.
- Биметаллические сплавы с примерно одинаковым молярным содержанием компонент характеризуются поверхностью Ферми с равновесным, промежуточным значением, лежащим между значениями для частиц этих же металлов одинакового размера.
- Кластеры на подложках могут взаимодействовать с металлом подложки, что приводит к соответствующим изменениям значения ϵ_F вследствие поляризации зарядов.
- Энергия Ферми частицы катализатора, находящейся на проводящей подложке (например, на электроде), может изменяться и регулироваться приложением внешнего смещающего напряжения.

Используемые на практике частицы металлических катализаторов обычно имеют неправильную форму, а их размеры часто описываются широкими распределениями. Очень часто такие частицы располагаются на подложках из неоднородных по структуре материалов. При контакте может происходить сплавление частиц с подложкой, а также передача электроположительных ионов (протонов реакций), например ионов K^+ или Cs^+ . Помимо этого, частицы на подложке могут частично окисляться (как говорят химики, отравляться) атомами следовых примесей, захватываемыми поверхностью из-за высокой энергии химической адсорбции. Учитывая сказанное, можно оценить сложность создания однородных и воспроизводимых каталитических материалов, воздействие которых оказывается связанным с очень большим числом разнообразных переменных, в результате чего при катализе мы всегда имеем дело с многопараметрическими системами. Существующие науки о поверхности (например, капиллярная химия и физика поверхностей) позволяют пока с достаточной точностью описывать только элементарные реакции на хорошо определенных монокристаллических поверхностях. Такие описания представляют собой лишь очень грубые модели процессов на поверхностях реальных катализаторов, но они позволяют определить некоторые общие, наиболее главные принципы их действия. Ниже мы рассмотрим несколько конкретных примеров, иллюстрирующих возможности регулирования электронных свойств каталитических наноматериалов.

В химии широко используется одноэлектронное приближение в теории молекулярных орбиталей (МО), которое можно считать полезным приближением нулевого порядка при рассмотрении взаимодействий между металлом катализатора и адсорбированным веществом. Все переходные металлы в металлическом состоянии обладают широкой и лишь наполовину заполненной s -зоной уровней энергии, центр которой совпадает с уровнем Ферми. Взаимодействие этой зоны с атомными орбиталями адсорбированного вещества приводит к возникновению широкого по энергии энергетического состояния, располагающегося обычно ниже энергии Ферми и создающего только слабые хемисорбционные связи. С другой стороны, энергетические d -зоны при этом являются гораздо более узкими и, соответственно, приводят к возникновению четко расщепленных связывающих и антисвязывающих состояний. В тех случаях, когда энергия такого антисвязываю-

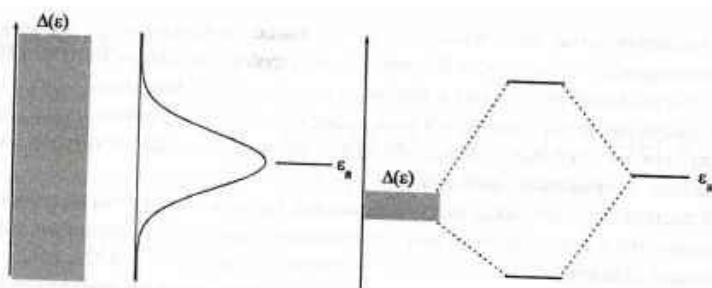


Рис. 10.1. (слева) Распределение локальной плотности состояний орбиталей адсорбированной молекулы, взаимодействующих с широкой энергетической зоной поверхности кластера, что соответствует взаимодействиям с s -зоной металла и приводит к слабой хемisorбционной связи. (справа) Узкая зона энергий, соответствующая взаимодействию с d -зоной переходных металлов. Перепечатывается из работы [1]

щего состояния оказывается выше уровня Ферми (то есть соответствует нижней незанятой молекулярной орбитали, LUMO), может возникать и так называемая сильная хемisorбционная связь. Соответствующие энергетические уровни показаны на рис. 10.1.

10.2. Каталитические кластеры с регулируемым размером

Небольшие изолированные (например, находящиеся в газовой фазе) кластеры переходных металлов характеризуются большим разнообразием зависящих от размеров функциональных характеристик, причем не только физических и электронных, но и традиционно относящихся к чисто химическим. Например, на поверхности многих кластеров из таких металлов (за редким исключением благородных металлов) константа скорости хемisorбции водорода при диссоциации может изменяться на порядки величины даже при комнатной температуре [2]. Интересно, что молекулярный водород H_2 гораздо интенсивнее реагирует с более крупными кластерами (число атомов в которых превышает 30–40), в то время как малые по размеру молекулы алканов (например, метана или этана) избирательно «предпочитают» реагировать с очень маленькими кластерами металлов, обладающих высоким потенциалом ионизации (типа платины и палладия).

Представляется очевидным, что решающую роль при таких реакциях играет способность молекул быть акцепторами или донорами зарядов, то есть присоединять или отдавать электроны. Например, активация связи H_2 может происходить на поверхности объемных металлов (с низкой работой выхода) либо больших кластеров с низким потенциалом ионизации, выступающих в качестве доноров по отношению к молекулам адсорбата. С другой стороны, разрыв связи может эффективно осуществляться и на поверхности небольших кластеров с достаточно высоким средством к электрону, причем атомы металла в этих системах выступа-

ют в качестве акцепторов заряда [2]. Значительное отличие в поведении низких алканов объясняется тем, что их акцепторная способность существенно ниже, чем у водорода (из-за высокой энергии антисвязывающей орбитали σ^*), в результате чего такие молекулы являются скорее удобными донорами заряда.

Более высокие активационные барьеры упомянутых выше благородных металлов (по отношению к H_2 и O_2) объясняют обычно тем, что обладают полностью заполненными энергетическими d -зонами (конфигурация $d^{10}s^1$), придающими этим веществам исключительно высокую стабильность. Например, хорошо известно, что золото в объемном состоянии является химически крайне инертным и не может применяться в качестве катализатора [3]. На этом фоне сильная каталитическая активность тонко измельченных и диспергированных частиц золота может даже показаться удивительной [4], однако изучение реакционной способности очень маленьких кластеров золота (содержащих менее 15 атомов) сразу выявляет заметную зависимость химической активности от размеров и заряда частиц [2]. Характерно, например, что катионные кластеры золота легко реагируют с молекулами D_2 , в то время как анионные остаются неактивными при тех же условиях (аналогичные зависимости проявлялись и при реакции с метаном). При взаимодействии с кислородом активность проявляют только анионные кластеры с нечетным числом атомов (то есть обладающие неспаренным электроном), а единственным исключением стало поведение аниона Au^{10-} . Общее количество поглощаемого кластерами золота дейтерия или метана зависит от размера кластеров, вследствие чего, например, отношение D/Au может изменяться в значительных пределах от 3 (для димеров Au) до нуля в кластерах, содержащих более 15 атомов золота [2].

В работе Гейца и др. [5] было показано, что процесс диссоциации CO_2 , катализируемый расположенными на подложке никелевыми кластерами с заданными размерами, очень сильно зависит от точного значения размеров кластеров, что ранее было обнаружено Ваджа и др. [6] для свободных кластеров.

Балтено и др. [7] провели сравнительные измерения реакционной способности отобранных по размеру анионных и катионных кластеров платины в газофазных реакциях разложения N_2O , при которых атом кислорода присоединяется к кластеру, в результате чего остается только молекула N_2 . Приведенные на рис. 10.2 результаты показывают, что реакционная способность изменяется в очень широких пределах (на три порядка величины), но внешне случайным образом (хотя авторы, естественно, тщательно учитывали число атомов в кластерах). Например, катионные кластеры Pt_n^+ со значениями $n = 6-9, 11, 12, 15$ и 20 проявляют очень высокую реакционную способность, в то время как катионы с $n = 10, 13, 14, 19$ и $20-24$, наоборот, практически остаются инертными. При использовании анионных кластеров колебания реакционной способности выглядят более умеренными, однако их изменения носят не менее странный характер. Интересно, что кластер платины с $n = 6$ является одновременно наиболее активным (подвижным) среди катионов и наиболее инертным (медленным) среди анионов. С другой стороны, кластеры с числом атомов $n = 6$ и 14 неожиданно проявляют минимальную каталитическую активность в форме как анионов, так и катионов. Эти особенности поведения пока остаются непонятными, что, кстати, не позволяет ин-

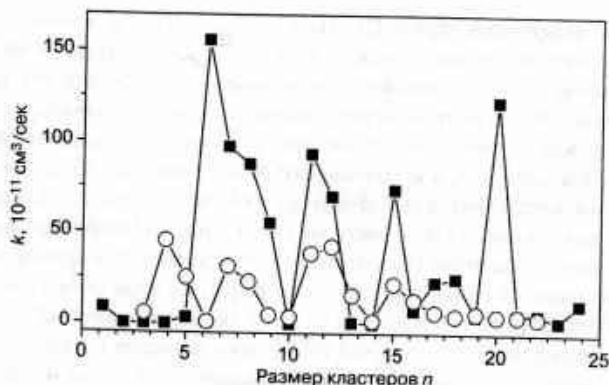


Рис. 10.2. Абсолютные константы скорости реакции разложения N_2O на катионных (квадратики) и анионных (светлые кружки) кластерах Pt, с разным числом атомов. Некоторые из низших значений соответствуют верхнему пределу скоростей реакций для инертных кластеров. По данным работы [7]

терпретировать полученные результаты для сравнения с активностью электрически нейтральных кластеров того размера и состава.

Позднее выяснилось, что частицы золота на подложке из окиси титана TiO_2 при обычных условиях окружения являются активными катализаторами процесса окисления CO в CO_2 , и эта активность очень сильно зависит от размера частиц. Как показано на рис. 10.3а, наиболее активными являются частицы с размерами 2–3 нм [8], что было объяснено повышенной энергией адсорбции O и CO на ступеньках кристаллической решетки. Если не учитывать влияние на реакцию первого слоя осажденного золота (поскольку атомы Au в нем обеспечивают связь кластера с подложкой), то максимальная активность может быть приписана «островкам» на втором слое, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами [9]. Наблюдаемый эффект демонстрирует возможности «подгонки» электронных свойств металлических частиц для обеспечения более высокой каталитической активности, и ему можно легко найти практическое применение. Поскольку использованная в этих исследованиях окись титана TiO_2 является важной составляющей широко используемой в быту белой краски, эффект можно использовать для снижения уровня CO внутри помещений. Стоит упомянуть, что порошок золота с размерами частиц 3–5 нм входит в состав дезодоранта (поглотителя запахов для ванных комнат), уже выпускаемого коммерчески одной из японских компаний.

В работе [10] изучалась реакционная активность наночастиц золота диаметром 1–8 нм, осажденных на кремниевой пластинке, покрытой дополнительно тонким слоем природного SiO_2 . Кластеры сперва обрабатывались водородной плазмой (для уверенности в том, что они действительно состоят только из чистого золота и не содержат регистрируемых примесей кислорода), а затем подвергались воздействию кислородной плазмы, содержащей атомы и радикалы кислорода. На рис. 10.3б приведены результаты фотоэлектронной спектроскопии кластеров после процесса, демонстрирующие наличие не только двух пиков, соответ-

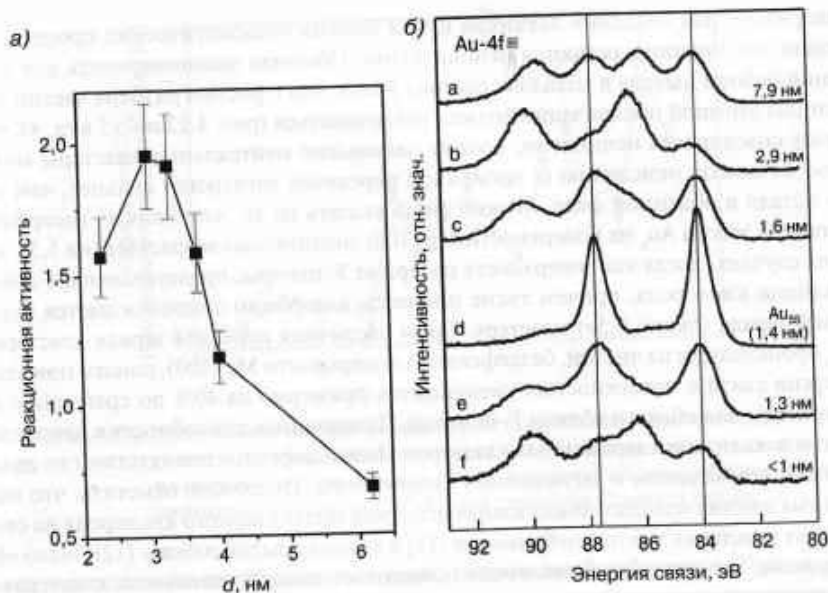


Рис. 10.3. (а) Зависимость реакционной способности кластеров золота (на подложке из окиси титана) в окислении СО от размера частиц [8]. (б) Фотоэлектронные спектры Au-4f после экспозиции чистых частиц золота диаметром 1–8 нм в струе реакционно-активного кислорода, создаваемого радиочастотной плазмой. Вертикальные линии соответствуют пикам для элементарного золота, а два других пика относятся к оксиду. Перепечатывается из работы [10]. © 2002, AAAS

ствующих элементарному золоту (положение которых показано вертикальными линиями), но и двух пиков оксида, положение которых смещено в сторону более высоких значений энергии связи примерно на 2 эВ. Бросается в глаза существенное отличие спектра кластера диаметром 1,4 нм (что соответствует Au₂₅), на котором заметны лишь сигналы от элементарного золота. Этот факт очевидно свидетельствует, что кластер этого конкретного размера является очень устойчивым к окислению и, следовательно, должен существенно отличаться по своим каталитическим характеристикам от остальных (как более мелких, так и более крупных). В связи с этим можно напомнить, что, как указывалось выше (разд. 2 в гл. 3), кластер Au₂₅ является исключением среди кластеров и по другому признаку. Дело в том, что именно он имеет аморфную структуру, в отличие от таких же по размеру кластеров близких элементов, которые все характеризуются четко выраженной икосаэдрической структурой [11].

В других исследованиях было также обнаружено, что наноразмерные частицы золота на подложках из различных оксидов (а также в виде островков двойного слоя на диаметром 4 нм на поверхности окиси титана) способны проявлять высокую каталитическую активность при низкотемпературном окислении монооксида углерода СО [12]. Это явление может найти ценные практические применения

(например, для создания датчиков и при многих технологических процессах), однако его причины остаются непонятными. Обычная закономерность для значенной работы выхода в металлах состоит в том, что с ростом размера частиц потенциал атомной поляризации должен увеличиваться (рис. 4.12 и 4.15 в гл. 4), поэтому совершенно непонятно, почему небольшие нейтральные кластеры могут способствовать окислению (с временной передачей электрона) сильнее, чем тот же металл в объемной фазе. Можно лишь указать на то, что энергия адсорбции октамера золота Au_8 на поверхности $Mg(100)$ значительно возрастает (на 5,56 эВ) в тех случаях, когда эта поверхность содержит F-центры, представляющие собой вакансии кислорода, причем такие процессы адсорбции сопровождаются передачей заряда (около $0,5e$) кластеру. Такая частичная передача заряда кластерам Au_n происходит и на чистой, бездефектной поверхности $Mg(100)$, однако при этом энергия связи с поверхностью уменьшается примерно на 40% по сравнению со значением для области вблизи F-центров. Повышенная способность к закреплению и локализации заряженных кластеров вблизи дефектов препятствует их дальнейшей агломерации и загрязнению катализатора. Интересно отметить, что еще в самых ранних исследованиях взаимодействия молекулярного кислорода на свободных кластерах золота (публикация [18] в списке ссылок работы [12]) было обнаружено, что адсорбция кислорода происходит лишь на анионных кластерах с четным числом атомов (то есть на кластерах вида Au_{2n}^- с $2 \leq n \leq 10$) и что существует корреляция между реакционной способностью нейтральных кластеров и их сродством к электрону, зависящим от размеров кластера. Из сказанного вытекает особая важность процесса передачи заряда, так как, по-видимому, осажденные на поверхности MgO нейтральные кластеры золота служат медиаторами (передатчиками) электронов от поверхности к адсорбированным молекулам, а такое электронное взаимодействие между катализатором и подложкой хорошо известно для целого ряда катализаторов.

Дополнительный аспект рассматриваемой проблемы связан с тем, что при окислении CO с участием осажденных на поверхности MgO кластеров Au_n обнаруживается существование минимального размера частиц. При этом кластеры с $n < 8$ оказываются почти инертными, а каталитическая активность кластеров с $n \geq 8$ в зависимости от числа атомов колеблется в очень широких пределах, как показано на рис. 10.4, взятом из пионерской работы Санчеса и др. [12]. Далее, было обнаружено, что в отсутствие кислорода в диапазоне температур $150-180^\circ C$ происходит десорбция CO из кластеров Au_n , однако в присутствии O_2 каталитическая активность сохраняется даже выше температуры десорбции CO . Для объяснения и описания этого эффекта было проведено масштабное численное моделирование *ab initio* (на основе первых принципов) рассматриваемых процессов при двух разных механизмах реакции. В первом механизме предполагается, что O_2 легко адсорбируется на некоторых центрах решетки, образуя активированное, но не диссоциированное пероксо-состояние в любых условиях с ослабленной и очень растянутой ($0,141-0,146$ нм) связью по отношению к длине связи свободной молекулы ($0,124$ нм). Образование такого состояния объясняется тем, что электрон занимает антисвязывающую π^* молекулярную орбиталь кислорода, которая в этих условиях оказывается энергетически предпочтительней для связей частично заряжен-

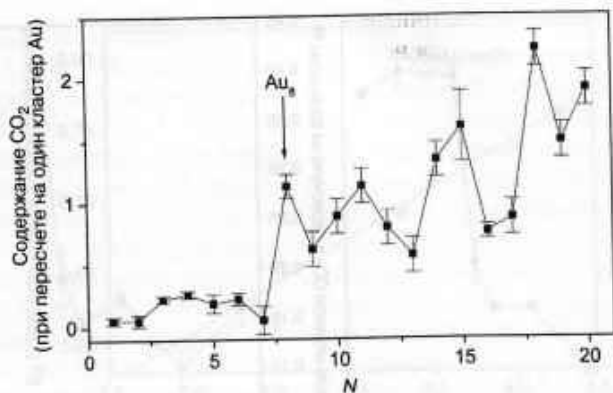


Рис. 10.4. Зависимость полной реакционной способности кластеров золота от их размера для процессов окисления CO в CO₂ в системах, где кластеры располагаются на поверхности MgO с большим числом дефектов. Перепечатывается из работы [12]. © 1999, American Chemical Society

ного отрицательно кластера золота с адсорбированной молекулой. При низких температурах молекулы O₂ и CO уже в исходном состоянии считаются адсорбированными на поверхности верхней грани кластера Au_n. При этом силы адсорбции для CO₂ и атомарного кислорода достаточно слабы, что позволяет им реагировать, преодолевая относительно низкий барьер активации (~ 0,1 эВ). Механизм второго канала подразумевает особую активность на поверхности с большим числом дефектов и происходит в результате непосредственной реакции газообразного CO с предварительно адсорбированным O₂, что может осуществляться без всякого энергетического барьера.

Нелинейная зависимость активности от размеров была обнаружена и точно описана для процессов окисления CO на таких же поверхностях в тех случаях, когда плотность обратного потока электронов от кластеров оказывалась достаточной для создания антисвязывающих состояний кластеров Pt_n заданного размера (5 ≤ n ≤ 20) на поверхности пленок Mg (100). На рис. 10.5 легко заметить, что реакционная способность (в пересчете на один кластер) скачком возрастает при переходе от Pt₃ к Pt₁₅ (левая часть рисунка), причем зависимость проявляется еще сильнее на правой части рисунка, где которая представлена активность в пересчете на один атом имеющая минимум при n = 8 и максимум при n = 15 [13]. Интересно, что на той же кривой наблюдается локальный минимум при n = 13, что соответствует магическому числу первой атомной оболочки кластера как для икосаэдрической, так и для кубооктаэдрической структуры.

Диссоциация O₂ происходит только при достаточно высокой плотности электронов, передаваемых либо от кластера к π*-состояниям, либо, наоборот, к орбиталям π_g и π_u внутри самого кластера. Вырождение энергетических состояний орбиталей кластера с учетом указанных молекулярных орбиталей кислорода приводит к максимальной силе взаимодействия и соответствует повышенной плотности передачи электронов. На рис. 10.6 представлена диаграмма энергетических

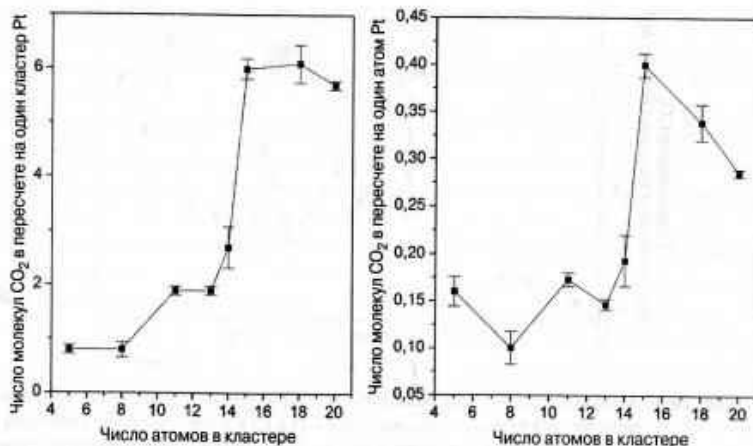


Рис. 10.5. Полное число получаемых каталитически молекул CO₂ в пересчете на один кластер (а) и на один атом платины в каждом кластере (б) в зависимости от размера кластера. Перепечатывается из работы [13]. © 1999, American Chemical Society

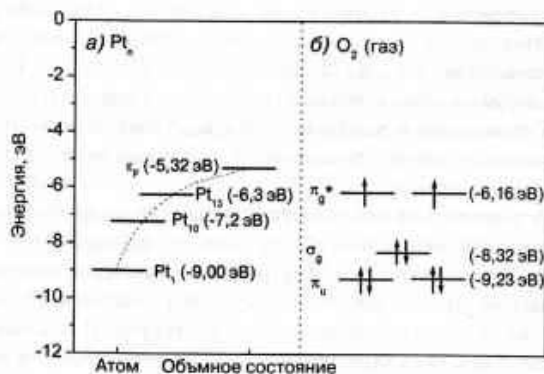


Рис. 10.6. Диаграмма энергетических уровней кластеров Pt_n в пределах для отдельных атомов и объемного состояния. Процесс диссоциации O₂ усиливается в ситуациях, когда энергия высшей занятой орбитали НОМО-состояния приближается к значению π*-состояния молекулярного кислорода O₂. Перепечатывается из работы [13]. © 1999, American Chemical Society

уровней, демонстрирующая особую роль кластеров Pt₁₅ с высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) в этой ситуации. Именно эти состояния обеспечивают максимальное значение так называемого дативного взаимодействия (обратной передачи электронов), связанного с вырождением π*-состояний кислорода в таких системах. Отдельно стоит отметить, что смачивание поверхности (в количествах ppm, то есть нескольких долей на миллион) неожиданно оказывается чрез-

выч
зол

раш
вид
(выс
был
лич
ми м
разм
пове
умер
кой
(рис
лорд
рон
шен

Исс
в усл
акци
логр
с эти
тери

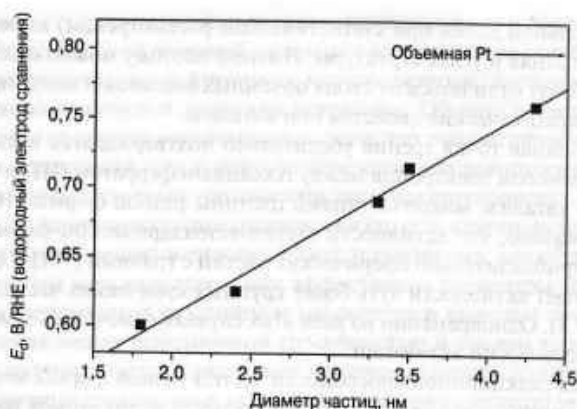


Рис. 10.7. Зависимость потенциала E_p пика окислительно-восстановительного процесса для поверхности наночастиц Pt на подложке стеклообразного углерода от размера частиц. По данным работы [15]

вычайно существенным для ускорения процессов окисления CO наночастицами золота на подложках без изменений энергии активации самого процесса [14].

Очень часто снижение каталитической активности объясняют только агрегацией частиц катализатора, однако в рассматриваемых системах эта проблема, очевидно, связана с соотношением энергий молекулярных орбиталей HOMO и LUMO (высшей занятой и низшей незанятой), а также с электронными эффектами. Как было показано в одной из последних работ, пиковые значения потенциалов на циклических вольтамперометрических кривых процесса окисления CO наночастицами металлов на углеродсодержащих подложках, действительно, зависят от средних размеров этих частиц [15]. Пиковые потенциалы окислительного восстановления на поверхности характеризуются систематическим и отчетливым сдвигом в сторону уменьшения (относительно значений для объемной фольги из поликристаллической платины) по мере уменьшения среднего диаметра частиц в области до ~ 4 нм (рис. 10.7). Эта тенденция может быть приписана более сильному связыванию кислорода на наночастицах по сравнению с развитыми поверхностями. С другой стороны, сдвиг пика десорбции CO в сторону высоких значений потенциала при уменьшении размера частиц указывает на возрастание перенапряжения окисления.

10.3. Зависимость каталитической активности от формы частиц

Исследование каталитической активности монокристаллических катализаторов в условиях высокого вакуума показало, что во многом их активность в разных реакциях определяется условиями обработки и вырезанием определенных кристаллографических плоскостей или граней, участвующих в процессах катализа. В связи с этим стоит сразу отметить, что наночастицы различных размеров вообще характеризуются обычно не только большим числом таких граней, но и различным чис-

лом (относительной долей при статистическом рассмотрении) атомов, располагающихся на гранях и углах структуры. Именно поэтому можно ожидать, что такие частицы будут отличаться от своих объемных аналогов и могут проявлять неожиданные каталитические свойства при катализе.

Представленная точка зрения убедительно подтверждается исследованиями реакций с переносом электронов между гексацианоферратом (III) и ионами тиосульфата при катализе микрочастицами платины разной формы [16]. В частности, было показано, что активность частиц тетраэдрической формы в 2,8 раза выше, чем у приблизительно сферических частиц с гранями (111) и (100), и лишь немного уступает активности чуть более крупных кубических частиц того же состава (рис. 10.8). Одновременно во всех этих случаях отмечалась заметная разница в значениях энергии активации.

Изменения реакционной способности частиц разной формы могут быть легко объяснены разностью числа (или относительной доли) атомов на гранях и углах кристаллических структур. Более того, можно полагать (этот вопрос уже обсуждался выше), что угловые атомы тетраэдров по реакционной и каталитической способности намного превосходят остальные, что физически объясняется тем, что такие атомы всегда характеризуются более низкими значениями координационных чисел, а их химические связи обычно являются ненасыщенными.

Между кажущимися значениями аррениусовских предэкспонент и энергиями активации отчетливо прослеживается корреляция, свидетельствующая о наличии некоторого компенсационного эффекта (получившего название правила Мейера–Нейделя). Этот эффект часто проявляется в гомогенных (а в еще боль-

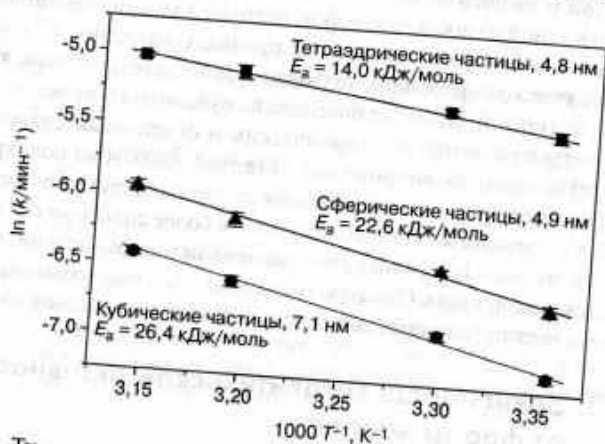


Рис. 10.8. Температурные зависимости каталитической активности наночастиц платины с разной геометрической формой и диаметрами в диапазоне 4,8–7,1 нм. Кривые получены для процесса передачи между гексацианоферратом (III) и ионами тиосульфата. Возрастание предэкспонентов по порядку величины совпадает с ростом энергий активации, что свидетельствует о наличии какого-то компенсационного эффекта, названного правилом Мейера–Нейделя. Перепечатывается из работы [16]

шей степени в гетерогенных) каталитических реакциях, и в соответствии с ним реакции с более высокой энергией активации ускоряются за счет более высокого предэкспонента в уравнении Аррениуса, что соответствует большему положительному значению кажущейся энтропии активации. Обычно эффект или правило Мейера–Нейделя служит свидетельством того, что рассматриваемые реакции не относятся к одностадийным, и реально установлению равновесия скоростей реакций в них предшествует так называемый этап «предравновесия». Проблема связана с тем, что на этапе этого предравновесия (то есть какого-то предварительного, условного равновесия) в системе может установиться адсорбционное равновесие, вследствие чего кажущиеся или эффективные параметры уравнения Аррениуса будут складываться из истинных параметров и констант предравновесия.

Корреляция между реакционной способностью и числом краевых или угловых атомов подтверждается и расчетами энергии активации для процессов диссоциации различных двухатомных молекул на различных металлических поверхностях. Как показано на рис. 10.9, энергия активации процессов диссоциации на атомах или узлах ступенек кристаллической решетки в этих ситуациях почти всегда оказывается в среднем на 0,7 эВ ниже энергии тех же реакций на узлах плоской решетки [17]. Интересно, что разница энергий почти не зависит ни от типа подвергающихся диссоциации молекул, ни и от состава металлических поверхностей, и это еще раз свидетельствует, что описываемый эффект связан скорее с геометрическими факторами строения поверхности, и поэтому закономерности проявляются одинаково для поверхностей разных металлов.



Рис. 10.9. Зависимости энергии активации от потенциальной энергии диссоциативной хемосорбции различных двухатомных молекул (N_2 , CO, NO и O_2) для атомов металлов, расположенных на различных участках кристаллической поверхности. Светлые кружки соответствуют результатам расчетов для атомов плоских поверхностей с гранецентрированной кубической (111), плотной гексагональной (0001) и объемно-центрированной кубической (110) структурой, а черные квадратик — атомам на гранях и ступеньках структур, включая узлы решетки с координационным числом 5. Перепечатывается из работы [17]. © 2002, с разрешения издательства Elsevier

10.4. Влияние напряжений

Сжимающие или растягивающие напряжения в любом материале приводят к повышению или понижению степени перекрытия электронных орбиталей соседних атомов, что в металлах, естественно, может приводить к увеличению или уменьшению энергетической зоны, как было показано на рис. 4.1 гл. 4. Сложная ситуация возникает, например, при изгибе тонкой металлической пластинки, когда ее внешняя сторона растягивается, а внутренняя — сжимается, в результате чего на них возникают разные по знаку механические напряжения. Это не должно обязательно приводить к поляризации зарядов на пластинке, так как обычно при этом равновесие заполнения зон устанавливается по обе стороны вблизи от значения уровня Ферми. Как показано на рис. 10.10, это равновесие может соответствовать только значению ϵ_d середины d-зоны для тяжелых переходных металлов, сжимающихся под давлением. Для легких переходных металлов ситуация меняется, и положение центра ϵ_d смещается вниз, приближаясь к уровню Ферми ϵ_F , как показано в нижней части рис. 10.10. Даже при отсутствии эффектов, связанных с электрическими зарядами, такое смещение энергетических зон может часто оказаться достаточным для описания и объяснения изменений в химическом поведении вещества [1].

Эксперименты с точным измерением степени изгиба напряженных поверхностей довольно сложны, и существует несколько специальных вариантов их проведения. Можно вырастить несколько эпитаксиальных слоев одного металла на поверхности другого, используя разные методики, например описанное в разд. 9.2 осаждение при недонапряжении или из газовой фазы. Известно, что иногда (например, при несовпадении констант решетки подложки и пленки) в растущем покрытии возникают напряжения, приводящие к образованию изоморфной структуры. Ра-



Рис. 10.10. Эффект сужения d-зоны энергетических уровней, вследствие чего центр этой зоны ϵ_d смещается к уровню Ферми ϵ_F . Обычно d-зона катализаторов на основе переходных металлов заполнена больше половины, поэтому сужение зоны соответствует возрастанию энергии и установлению нового равновесного значения степени заполнения уровней зоны, как показано в верхней части рисунка. Остальные пояснения приводятся в тексте. Перепечатывается из работы [1]

нее экспериментально уже было показано, что при этом химические свойства напряженного покрытия могут значительно отличаться от свойств обычного, ненапряженного покрытия из того же металла [18, 19]. Авторы работы [20] использовали альтернативный подход, внедряя ионы благородных газов непосредственно в растущую монокристаллическую поверхность рутения и создавая тем самым внутри нее участки локального вздутия, центральная часть которых подвергается воздействию растягивающих, а периферия — сжимающих механических напряжений. Используя сканирующую туннельную микроскопию, авторам удалось обнаружить, что атомы кислорода адсорбируются именно в узлах решетки растянутых участков поверхности Ru (0001).

На рис. 10.11 приведены результаты расчетов по теории функционалов плотности, подтверждающие это предположение. Энергия хемосорбции для атомов кислорода и молекул CO на растянутых и сжатых участках поверхности действи-

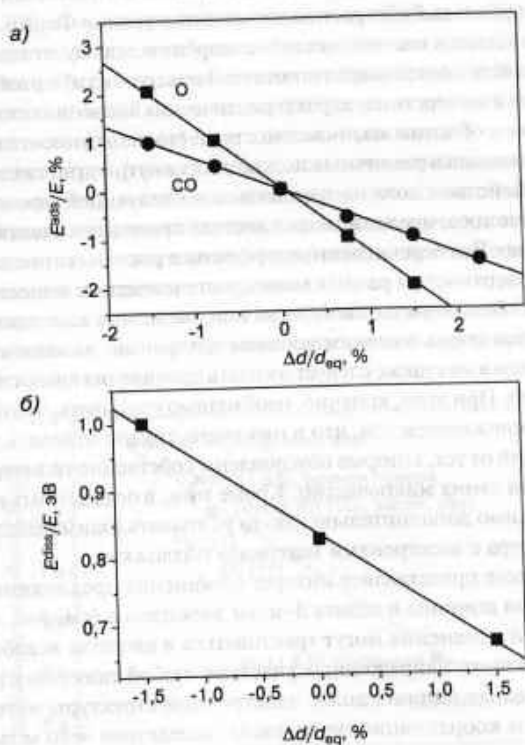


Рис. 10.11. (а) Изменения относительной энергии связи атомарного кислорода ($-5,32$ эВ для ненапряженной поверхности) и молекул CO ($-2,01$ эВ для ненапряженной поверхности) при увеличении постоянной решетки поверхностного слоя Ru (0001) на 1%. (б) Соответствующие изменения энергии диссоциации молекул CO. По данным работы [21]. © 2004, American Physical Society

тельно оказалась значительно ниже и выше обычных значений. В частности, при увеличении объема решетки на 1% энергия хемосорбции возрастает примерно на 0,6% (1,2 кДж/моль) для CO и на 1,3% (6,7 кДж/моль) для атомов кислорода [21]. При этом рассчитанная энергия диссоциации молекул CO на растянутых участках одновременно понижается на 14% (11 кДж/моль) при увеличении растягивающих механических нагрузок поверхности на 1%.

На основе большого числа данных, получаемых при аналогичных расчетах других систем, можно предположить, что описанные тенденции носят весьма общий характер, и поэтому закономерности могут быть сведены к учету одного параметра, в качестве которого может использоваться отношение расположения центра d-зоны энергетических уровней напряженного состояния решетки к энергии Ферми [1]. С возрастанием энергии d-зон будет возрастать вероятность того, что характеризующие адсорбционную связь орбитали будут расщепляться на две орбитали (для связывающего и антисвязывающего состояний соответственно), причем антисвязывающая орбиталь будет располагаться ниже уровня Ферми. Таким образом, полное взаимодействие в системе металл-адсорбат всегда будет притягивающим, а идентичность (то есть конкретный тип металла поверхности) в этой ситуации будет проявляться лишь в конкретных, характеристических значениях силы этого эффекта. В соответствии с общими закономерностями (то есть относительным размером d-орбиталей для атомов в различных положениях внутри кристаллической решетки) сила взаимодействия должна изменяться в следующей последовательности: $3d < 4d < 5d$. Кроме того, предложенная гипотеза приводит к следующему интересному соображению. Все перечисленные эффекты и расчеты относились лишь к деформируемым поверхностям разных монокристаллических веществ, однако можно вспомнить, что большинство свободных или связанных кластеров металлов также характеризуются очень высоким уровнем внутренних механических напряжений, вследствие чего в них также следует ожидать проявления аналогичных эффектов и закономерностей. При этом, конечно, необходимо учитывать, что в кластерах описание ситуации осложняется тем, что в них очень трудно отделить эффекты внутренних напряжений от тех, которые обусловлены собственно геометрическим строением и размерами самих микрочастиц. Кроме того, в осажденных на поверхности кластерах необходимо дополнительно как-то учитывать взаимодействие поверхностных слоев кластера с электронами материала подложки.

В этом контексте представляет интерес обобщение предложенного выше механизма изменения ширины и сдвига d-зоны электронов (см. рис. 10,10) для кластеров, так как эти изменения могут трактоваться в качестве всеобщего проявления локальных свойств напряженных участков любой поверхности. Из рис. 4.6 гл. 4 видно, что полная ширина полос электронной структуры материала возрастает с увеличением координационного числа, вследствие чего можно предположить, что поведение атомов (адсорбированных на поверхности атомов) будет напоминать скорее поведение свободных атомов внутри объемной фазы. Таким образом, ширина энергетической зоны может выступать в качестве характерного параметра близости к поверхности, и она должна (в зависимости от структуры) понижаться в следующей последовательности положения атомов: объемная фаза > грань плоской поверхности > ступенька > кинк (изгиб) > адатом. Для установ-

ления равновесного заполнения без поляризации зарядов необходимо смещать вверх центр d-зоны переходных металлов первой группы (d-металлов) максимально близко к уровню Ферми, что понижает координационное число атома. С учетом всего сказанного выше это правило означает, что адсорбция на ступеньках решетки должна происходить значительно сильнее, чем на гладких поверхностях, и это подтверждается большим числом разных экспериментальных и теоретических исследований, результаты которых приведены на рис. 10.12 [1]. При диссоциации N_2 на поверхности Ru (0001) реакционная способность на ступеньках оказывается настолько выше способности атомов на гладких площадках, что даже 1% узлов на ступеньках полностью перекрывает измеряемое значение реакционной активности всей оставшейся монокристаллической поверхности.

В качестве наглядного примера на рис. 10.13 приведены зависимости энергии активации от разницы ($\epsilon_a - \epsilon_p$) для процессов дегидратации этилена и этила на различных поверхностях сложного состава, позволяющие выявить непростые закономерности [22]. Например, реакционная способность осажденной на золоте платины оказывается выше, чем у чистой платины, так как постоянная решетки золота выше, чем у Pt. Далее, комбинация поверхностей Pd/Ru в этом процессе оказывается менее активной из-за меньшего значения постоянной решетки рутения. С другой стороны, предлагаемые кривые отражают и более сложные зависимости, так как, например (несмотря на почти точное совпадение параметров решетки палладия и рения), реакционная активность комбинации Pd/Re ниже, чем у чистого Pd. Объяснение связано с тем, что в этом случае доминирующую роль при реакции играет не механическое напряжение в системе, а электронные взаимодействия атомов с материалом подложки.

Из всего изложенного следует, что адсорбция на ступеньках кристаллических структур энергетически предпочтительнее адсорбции на ровных участках, допол-

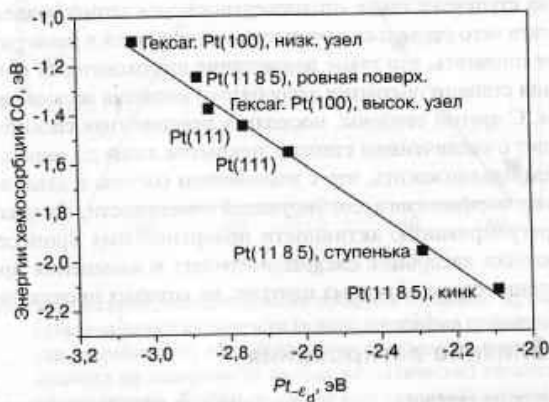


Рис. 10.12. Расчетные зависимости энергии хемосорбции CO от положения центра d-зоны для различных узлов решетки платины, соответствующих разному окружению и разному типу дефектов. Перепечатывается из работы [1]

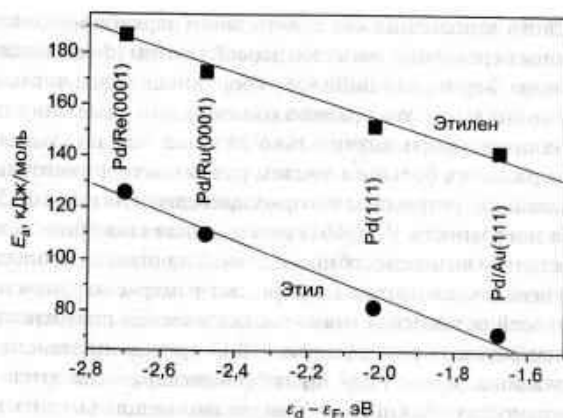


Рис. 10.13. Изменение энергии переходных состояний для реакции дегидрирования этилена и этила на поверхности Pd (111) и ближайших поверхностных слоев палладия, нанесенных на другие металлы. Перепечатывается из работы [22] с разрешения издательства Elsevier, © 2000

нительный энергетический «выигрыш» может быть связан с реструктуризацией образующихся на ступеньках соединений, которая позволяет обеспечить более высокую степень покрытия поверхности за счет формирования более «удобных» форм адсорбированного слоя. Например, при увеличении степени покрытия поверхности ступенек изменяется энергетическое состояние располагающихся под ступенькой атомов, характеризующихся в исходном состоянии более высокими координационными числами и, следовательно, меньшей энергией связи с молекулами адсорбата (по сравнению с плоскими поверхностями). По мере адсорбции молекул на ступеньке такие «подповерхностные» атомы вовлекаются в процесс, в результате чего ступенька начинает увеличиваться в размерах [23]. Сейчас уже можно предполагать, что такое возрастание шероховатости поверхности (по мере нарастания степени покрытия адсорбатом) является весьма распространенным явлением. С другой стороны, поскольку реакционная способность поверхности возрастает с увеличением степени покрытия лишь до определенного предела, мы можем предположить, что с изменением состава и давления газа изменятся не только морфология адсорбирующей поверхности, но даже и ее способность к саморегулированию активности поверхностных процессов. Другими словами, в процессе адсорбции следует учитывать и изменения пространственного распределения самих активных центров, на которых происходит адсорбция.

10.5. Влияние легирования

Традиционно теория гетерогенных каталитических процессов создавалась на основе длительных экспериментов по методу проб и ошибок, вследствие чего множество важных катализаторов было создано лишь в результате ценных интуитивных догадок. В настоящее время возглавляемая Дженсом Норсковым группа дат-

ских теоретиков предлагает новый подход (пригодный, например, для разработки биметаллических катализаторов синтеза аммиака), основанный на рациональной интерполяции характеристик элементов периодической таблицы [25]. При этом описываемый ниже принцип разработанного ими метода, по-видимому, имеет достаточно общий характер и может использоваться для большого числа систем.

Рассмотрим представленную на рис. 10.14 кривую каталитической активности в виде логарифма часто используемого параметра TOF (каталитической активности в пересчете на один активный центр в единицу времени, называемой частотой оборотов) в зависимости от энергии адсорбции. Каталитическая активность поверхности является очень низкой не только при очень низкой энергии связи адсорбента с поверхностью, но и при очень сильной адсорбции, когда образующиеся продукты из-за сильного связывания не могут десорбироваться и, образно говоря, «забивают» поверхность катализатора, понижая его общую эффективность. Оптимальная активность катализатора для образования переходных состояний в таких системах достигается лишь при некоторой промежуточной энергии адсорбции. Значение активности в максимуме не только обеспечивает низкий барьер активации требуемого процесса, но и позволяет продуктам реакции легко покидать поверхность, в результате чего каталитическая поверхность (как в приведенном примере разложения N_2) остается свободной и продолжает участвовать в процессе [25].

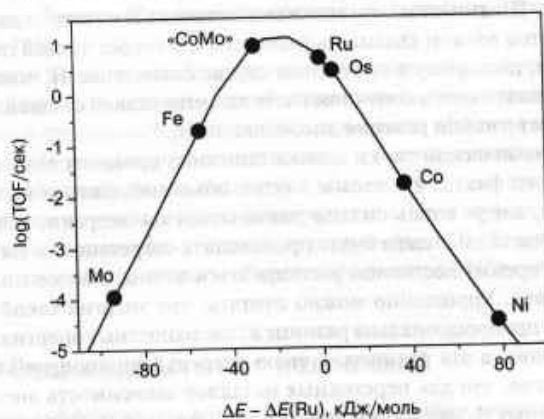


Рис. 10.14. Характерная, напоминающая профиль «вулкана» кривая зависимости каталитической активности (в виде логарифма параметра TOF) от энергии адсорбции N_2 для образования переходных состояний при синтезе аммиака на поверхности разных металлических катализаторов. Точка с обозначением «CoMo» соответствует предсказываемому теорией оптимальному составу сплава с соотношением компонент 1 : 1 из молибдена (атомы которого связывают атомы N слишком сильно) и кобальта (атомы которого, наоборот, связывают атомы N слишком слабо). Перепечатывается из работы [25]. © 2001, American Chemical Society

В описываемой реакции синтеза аммиака из N_2 и H_2 энергия переходного состояния почти совпадает с энергией конечных продуктов (совпадение сохраняется и при описании реакции через длины связей), вследствие чего зависимость каталитической активности от энергии адсорбции азота должна определяться двумя факторами: линейным соотношением Эванса—Поляни (для энергии активации процесса диссоциации N_2) и стабильностью адсорбированных на поверхности молекул N_2 [25].

В работе [26] было показано, что катализаторы на биметаллической поверхности Pd—Pt более устойчивы к воздействию серы, чем катализаторы на поверхностях этих же металлов в чистом виде, и это же поведение наблюдалось для катализаторов Fe—Pt [27]. Кроме этого, было давно известно, что частицы из сплавов Ru—Pt очень устойчивы к отравлению катализатора серой, с чем и связано их широкое использование в качестве материала анода в топливных элементах. Теоретически было показано, что поверхность таких частиц в отсутствие адсорбата не содержит рутения в первом слое, однако в присутствии адсорбированных молекул CO происходит перестройка структуры, в результате чего атомы Ru смешаются к поверхности. В результате такого процесса позднее все атомы рутения оказываются «покрытыми» молекулами CO в верхнем слое, а остающиеся внутри частицы атомы платины оказываются свободными [28]. Из сказанного следует, что явное преимущество (по сравнению с чистой платиной) сплава Ru—Pt в качестве анодного катализатора может быть связано (по крайней мере, частично) с изменением энергии адсорбции в системе CO/Pt именно из-за наличия атомов Ru в объемной фазе. Иными словами, высококачественный материал для анодов топливных элементов должен связывать молекулы CO слабее чистой платины, но не слишком слабо, поскольку в противном случае связывание H_2 тоже будет очень слабым, в результате чего в конечном счете лимитирующей стадией всего процесса синтеза станет именно реакция диссоциации H_2 .

С термодинамической точки зрения описание процесса следует начинать с констатации того факта, что атомы внутри объемной фазы и на поверхности, вообще говоря, могут очень сильно различаться по энергии, вследствие чего внутри любой частицы сплава будет происходить сегрегация, и на поверхности частицы будут преимущественно располагаться атомы с более низкой поверхностной энергией. Упрощенно можно считать, что энергия такой поверхностной сегрегации пропорциональна разнице в поверхностных энергиях атомов двух компонент сплава, а эта разница, в свою очередь, пропорциональна энергии когезии. Известно, что для переходных металлов зависимость энергии когезии от числа валентных d-электронов обычно описывается параболическими зависимостями с максимумами на полузаполненных зонах и с низкими значениями на началах и концах полос d-зоны [28]. Таким образом, в биметаллических частицах объемная сердцевина обычно состоит из переходных элементов центральной части периодической таблицы, а обладающие высокой каталитической активностью переходные d-элементы (типа Pt и Pd) выделяются на внешней оболочке.

Появление на поверхности адсорбированных молекул существенно изменяет состав и свойства сплавных частиц. Известно, что энергия адсорбции CO на

поверхности частиц из сплавов разных переходных металлов возрастает примерно линейно с уменьшением числа d -электронов, в результате чего при адсорбции указанная выше тенденция распределения атомов внутри частицы может измениться на обратную. При этом в бинарных сплавах с Pt и Pd к поверхности будут смешаться элементы из объема, «вытягиваемые» адсорбированными молекулами CO.

Кроме этого, исследования выявили возможность существования чисто поверхностных сплавов, не имеющих объемных аналогов. Например, золото практически не растворяется в объемных образцах никеля, однако оказалось, что помещенные на поверхность верхнего слоя Ni (100) атомы Au могут образовывать сплав с никелем в пределах этого слоя, причем «сжимаемые» окружением атомы Ni формируют на слое своеобразные «островки» [29]. Это интересное явление было подробно изучено не только экспериментально, но и методами численного моделирования с учетом изменений полной энергии системы. Расчеты показали, что минимальная энергия атома Au (окруженного атомами Ni) на такой поверхности соответствует координационному числу 8, поскольку именно наличие 8 ближайших атомов никеля (при равновесных расстояниях Ni–Ni) обеспечивает максимальную электронную плотность окружения атома Au. В этой ситуации атомы золота оказываются способными создавать структуру из 12 атомов Au с гораздо большими равновесными расстояниями Au–Au. Другими словами, в отличие от объемной фазы никеля (где координационное число для атома золота равно 8, а энергия связи очень высока), атомы золота на поверхности Ni (100) с координационным числом 7 могут образовывать связанные состояния с близкой к минимуму энергией [29].

В дальнейшем было также обнаружено, что мелкие по размеру частицы часто обладают недостаточной каталитической активностью, что вызвало даже некоторое недоумение у специалистов, изучавших размерные эффекты на микрочастицах катализатора. Интересно, что единственным и важным исключением при этом оказалось именно золото, и это заставляет вспомнить о том, что энергия связи адсорбата возрастает с уменьшением размера частиц. Этот эффект смещает положение оптимума относительно вершины «вулкана» (рис. 10.14) и приводит, соответственно, к уменьшению частоты оборотов (параметра TOF) конкретного процесса.

10.6. Взаимодействие с подложкой

Создание высокоэффективных катализаторов напоминает искусство, во многом зависящее от возможности формирования очень большой по площади контактной поверхности, так как увеличение площади автоматически приводит к возрастанию числа активных центров и происходящих в единицу времени процессов катализа. Известно, что многие каталитические материалы имеют тенденцию к спеканию в процессе работы, что создает дополнительные проблемы, связанные с сохранением формы и площади контактных поверхностей. Кроме того, многие катализаторы относятся к драгоценным металлам, поэтому неудивительно, что на практике дорогие и ценные катализаторы обычно просто наносят в виде тон-

кого покрытия или слоя на подложки с развитой поверхностью, изготовленные из химически инертных и недорогих веществ. Чаще всего в качестве подложек катализаторов применяют оксиды распространенных веществ (например, алюминия и кремния), многие цеолиты, углеродные материалы и т.д. Понски и создание новых материалов для подложек продолжаются и имеют важное практическое значение.

Длительный опыт применения катализаторов показал, что одни и те же катализаторы, приготовленные из одинаковых веществ совершенно одинаковыми методами, но нанесенные на разные подложки, могут значительно различаться по своим эксплуатационным характеристикам. Представляется очевидным, что подложки не являются просто субстратом и опорой частицы или слоя катализатора, а могут сами оказывать заметное влияние на ход процесса. К этому можно добавить также давно известное явление, что электронные свойства и каталитические характеристики частиц благородных металлов могут изменяться под воздействием, например, кислотных свойств подложки. Во многих системах очень сложно отделить обусловленные подложкой эффекты от других факторов, вследствие чего их выделение и раздельное изучение уже стало предметом систематических исследований.

Из общей физики известно, что на границе раздела двух металлов с разными уровнями Ферми всегда возникает так называемый *термоэлектрический потенциал*. В проводниках это взаимодействие ассоциируется с частичной передачей электронов от материала с более высоким уровнем Ферми к материалу с более низким уровнем. С другой стороны, известно также, что введение изолирующего материала в зазор между обкладками конденсатора вызывает диэлектрический отклик (ответ системы), что может привести к существенному понижению напряжения на конденсаторе, несмотря на невозможность переноса электронов через поверхность контакта. Этот эффект объясняется поляризацией диэлектрических материалов, связанной с ограниченным смещением электронов внутри атомов и химических связей вещества, передачей электронов от металла к подложке и т.п. Ситуация очень похожа на известный в полупроводниковой технике *контакт Шоттки*, причем связи такого типа могут возникать и в более неожиданных системах. Например, при достаточно низкой температуре даже между двумя атомами известных своей инертностью благородных газов могут возникать вандер-ваальсовские связи, обеспечивающие некоторое «слипание» атомов, что также может быть объяснено поляризацией, проявляющейся через дисперсионные силы.

На основе аналогичных механизмов возникают силы и взаимодействия при контакте металлической частицы (с относительно низким потенциалом ионизации) с изолятором подложки, обладающим значительно более высоким потенциалом ионизации. Если частица катализатора относится к металлам, то она имеет высокую диэлектрическую проницаемость, вследствие чего в ней могут легко происходить процессы поляризации или перераспределения электрических зарядов. Проблема состоит в том, что характеристики состоящих из атомов металла, но очень малых по размеру частиц очень сильно изменяются, и их уже нельзя считать металлическими. Например, исследование адсорбированных на

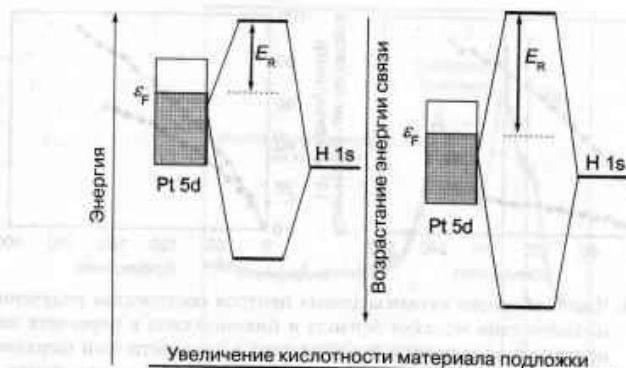


Рис. 10.15. Схема диаграмм молекулярных орбиталей, иллюстрирующая понижение уровня Ферми в частице катализатора Pt, осажденной на кислотной подложке. Перепечатывается из работы [30] с разрешения издательства Elsevier

поверхности Pd и Pt молекул CO методами колебательной спектроскопии (а также методами электронной спектроскопии для химического анализа, ЭСХА) недавно было показано, что учет обычной поляризации оказывается недостаточным для объяснения особенностей наблюдаемого процесса [30]. Из экспериментальных данных следовало условие, что энергетические уровни валентных орбиталей металла (энергия Ферми) изменяются в зависимости от степени взаимодействия между металлом и подложкой. Из-за этого взаимодействия потенциал ионизации металла должен возрастать с увеличением кислотности подложки (рис. 10.15), что, в свою очередь, должно влиять на энергию хемосорбции попадающих на поверхность молекул [31, 32]. Возникновение эффекта может быть приписано кулоновскому взаимодействию между частицами металла и ионами кислорода в подложке. О наличии процесса переноса зарядов свидетельствуют не только сдвиги частот валентных колебаний C—O, но и квантово-механические расчеты *ab initio* для связывания и каталитического окисления CO кластерами Au₈ на обогащенной F-центрами поверхности MgO [33]. С другой стороны, было обнаружено также, что те же октамеры золота Au₈ на лишенной F-центров поверхности MgO вообще не проявляют активности в реакции горения. Этот эффект напоминает описанную ниже в разд. 10.7 зависимость колебательной частоты адсорбированных на металлическом электроде молекул CO от приложенного потенциала.

Приведенные выше результаты указывают на необходимость учета специфических электронных взаимодействий между катализатором и подложкой. Другими факторами, определяющими реакцию способность и селективность катализатора, конечно, остаются структура поверхности самого катализатора (наличие ступенек, кинков и других дефектов), а также процессы диффузии по поверхности между оксидной подложкой и металлом катализатора, получившие в гетерогенном катализе название «спилловер». Для проведения контрольных эк-

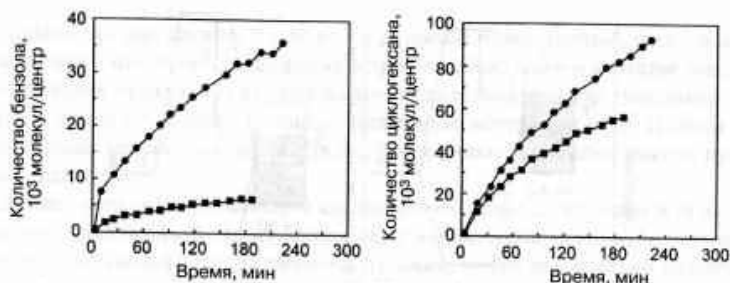


Рис. 10.16. Число оборотов каталитических центров (количество полученных из циклогексана молекул бензола и циклогексана в пересчете на один центр) для катализаторов в виде чипа с наночастицами (верхние кривые) и платиновой фольги (нижние кривые). Перепечатывается из работы [34]. © 2001, American Chemical Society

спериментов, позволяющих выявить и оценить вклад различных факторов в общий процесс катализа, методами электронно-лучевой литографии была создана модельная частица катализатора Pt/SiO₂ в виде кремниевой микропластины (чипа) с кластерами пластины [34]. Поверхность чипа представляет собой набор квадратов (с периодичностью 100 нм) из частиц платины диаметром 28 нм и высотой 15 нм на подложке SiO₂. Реакционная активность такой искусственной частицы сравнивалась в эксперименте с активностью катализатора из платиновой фольги для процессов гидрирования и дегидрирования циклогексана. В реакции дегидрирования активность пластины с наночастицами (измеряемая, как и выше, частотой оборотов каталитических центров, то есть параметром TOF) превосходила активность катализатора в виде фольги примерно в три раза, а в реакции гидрирования превышение составило более 50% (рис. 10.16).

Электронная структура двух описанных выше катализаторов не рассматривалась и считалась примерно одинаковой, поскольку каждая из наночастиц на чипе содержит около 100 000 атомов платины. Основной причиной заметной разницы в поведении двух типов платинового катализатора (в виде чипа с нанокластерами и фольги) является, по-видимому, именно наличие границы раздела в каталитической системе Pt/SiO₂. В этой модели важное значение имеет упоминавшаяся выше диффузия (спилловер) водорода от платины к оксидной поверхности, а также, естественно, плотность дефектов (ступенек и кинков) на поверхности наночастиц, особенно вблизи границы раздела. Кроме этого, с использованием электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) были проведены измерения структуры тонкой платиновой пленки, осажденной (с применением неоновой плазмы в течение 5 часов) на поверхности SiO₂/Si [34]. Авторы обнаружили, что в трещинах слоя платины и кремниевой подложки образуется силицид платины (рис. 10.17), и предположили, что силицид может формироваться и при условиях каталитической реакции, вследствие чего истинной причиной повышенной эффективности наноструктур Pt может служить катализ не атомами чистого металла, а силицидами платины.

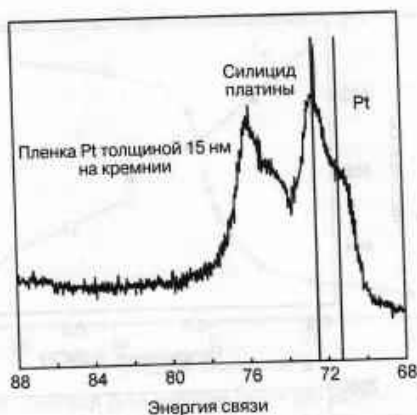


Рис. 10.17. Спектр ЭСХА пленки Pt, напыленной на поверхность Si (100) кремниевой пластинки со слоем естественного оксида толщиной 5–7 нм. Вертикальные линии указывают положения энергии связи для платины и силицида платины. Перепечатывается из работы [34]. © 2001, American Chemical Society

10.7. Влияние внешнего смещающего напряжения

Стандартным методом очистки электродов в электрохимии служит периодическое изменение прикладываемого к ним потенциала, что изменяет способность электронов формировать связи с адсорбированными молекулами. Наилучшим методом контроля процесса очистки является измерение колебательных частот адсорбата. Зависимости частот валентных связей С–О и металл–СО от электродного потенциала были впервые замерены в ставшей классической для таких исследований работе Зу и Вевера [35]. Полученные ими результаты для адсорбированных на поверхностных атомах Pt молекул СО приведены на рис. 10.18. Напомним, что частота колебаний гармонического осциллятора возрастает пропорционально квадратному корню силовой постоянной, вследствие чего из представленных на рисунке данных можно заключить, что увеличение отрицательного потенциала усиливает связи металл–СО и одновременно ослабляет связи С–О. Расчеты по теории функционалов плотности выявляют аналогичную зависимость для процесса адсорбции молекул O_2 на поверхности платинового катализатора [36]. При этом возрастание отрицательного потенциала повышает электронную плотность на O_2 в направлении O_2^{2-} (причем без приложения потенциала уже происходит частичная передача электронов от подложки Pt к молекулам O_2), что сопровождается уменьшением частоты валентных колебаний О–О и связанным с этим возрастанием длины связи О–О и уменьшением длины связи Pt–О.

В работе [33] было обнаружено изменение колебательных частот молекул СО, адсорбированных кластерами Au_4 на обогащенной F-центрами поверхности MgO (001). Этот эффект уже нашел практическое применение. Так он позволяет повысить устойчивость связей С–О в катализаторах топливных элементов при

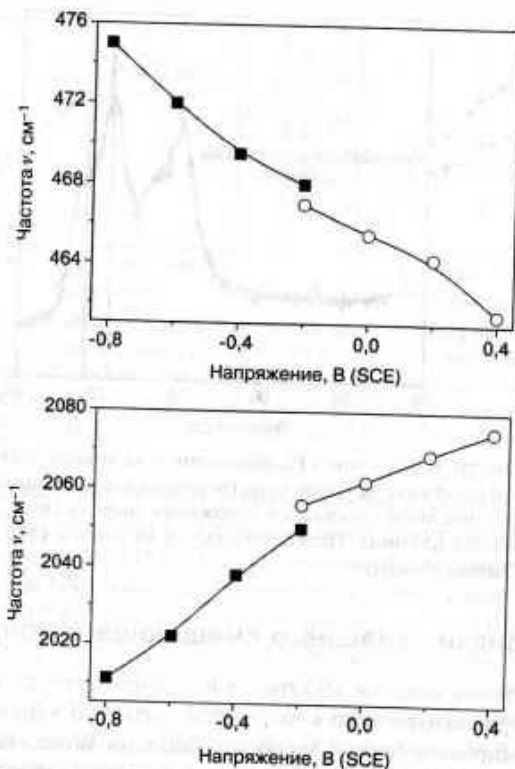


Рис. 10.18. Зависимость частоты валентных колебаний связей металл–CO (вверху) и C–O (внизу) для молекул CO, адсорбированных на поверхности платины, от потенциала электрода. Темные и светлые кружки относятся к данным для подложек из щелочных и кислотных материалов. Перепечатывается из работы [35]. © 2001, American Chemical Society

низких температурах за счет использования так называемой «пульсационной» методики [37], при которой за короткий период (пока анодный потенциал имеет достаточно большое положительное значение) происходит окисление CO в CO_2 с участием адсорбированных молекул воды [37].

Измеряя химический сдвиг при эффекте ЯМР для атомов ^{13}C в молекулах CO и CN, химически адсорбированных на поверхности частиц Pt диаметром 10 нм, авторы работы [38] обнаружили линейную зависимость активности электродного катализатора от прилагаемого потенциала. Большому значению отрицательного потенциала соответствует более заметный химический сдвиг, вследствие чего по мере возрастания отрицательного потенциала атом углерода становится «менее экранированным», и наклон кривой изменяется примерно от $-71 \times 10^{-6}/\text{В}$ (для ^{13}CO на платине) до $-50 \times 10^{-6}/\text{В}$ (для ^{13}CN). Еще более заметные значения химических сдвигов были отмечены для молекул, адсорбируемых на поверхности палладиевого катализатора.

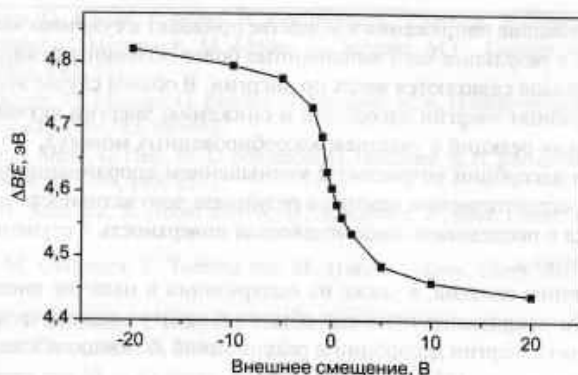


Рис. 10.19. Разница значений ΔBE энергий связи (по данным ЭСХА) между слоем SiO_2 толщиной 4 нм и слоем подложки из элементарного Si. Перепечатывается из работы [39]. © 2001, American Chemical Society

Методами ЭСХА авторы работы [39] изучили поведение оксидных слоев толщиной 1–7 нм, выращенных на протравленных плавиковой кислотой HF подложках Si (100) в области Si2p. Различие в энергиях связи между оксидными атомами Si^{4+} и атомами Si^0 возрастает от 3,2 до 4,8 эВ в пределах оксидного слоя толщиной 1–7 нм. При этом внешний смещающий потенциал (от источника постоянного тока) сдвигает положение абсолютных пиков рентгеновской электронной спектроскопии в сторону низких энергий. Для рассматриваемых нами проблем особое значение имеет то, что разница химических сдвигов между атомами кремния (в оксидном и элементарном состояниях) возрастает при наложении отрицательного смещения и уменьшается при наложении положительного. Изменения разности химических сдвигов описываются представленной на рис. 10.19 S-образной кривой, центр которой соответствует нулевому смещающему напряжению, а насыщение достигается при значениях около $\pm 0,2$ эВ для смещающих напряжений в несколько вольт. Возникающий эффект, который приписывают процессам диффузионной перезарядки между слоем оксида кремния и кремниевой подложкой, проявляется слабее при приложении к образцу положительного по знаку смещающего напряжения.

Ключевые моменты

- В отличие от монокристаллов, поверхность наночастиц может легко трансформироваться и непрерывно адаптироваться при адсорбции новых молекул при каталитических реакциях.
- Граничные орбитали (HOMO и LUMO, высшая заполненная и низшая вакантная) могут быть по энергии «настроены» по размерам частиц, что позволяет электронам по-разному участвовать в формировании химических связей или в окислительно-восстановительных реакциях.

- Растягивающие напряжения в веществе приводят к сужению энергетических зон, в результате чего заполненные более половины d-зоны переходных металлов сдвигаются вверх по энергии. В общем случае это приводит к повышению энергии адсорбции и снижению энергии активации каталитических реакций с участием адсорбированных молекул.
- Энергия адсорбции возрастает с уменьшением координационного числа атома в каталитическом центре, в результате чего активность центров изменяется в последовательности: плоская поверхность < ступеньки < кинки < адатомы.
- Образование сплавов, а также их поляризация и наличие внешнего сдвигающего напряжения приводят обычно к сдвигу энергетических d-зон и изменению энергии адсорбции и реакционной активности адсорбированных веществ.
- Очень часто реакция между двумя реагирующими молекулами может осуществляться только при минимальном числе атомов в кластере и определенной, специфической геометрии взаимодействия.

Литература общего характера

- G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- R.M. Lambert and G. Pacchioni (eds), *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films: Towards an Understanding of Microscopic Processes in Catalysis*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1997.
- B. Hammer and J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts; *Adv. Catal.*, 2000, 45, 71.
- B. Hammer and J.K. Nørskov, Theory of adsorption and surface reactions, in *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, R.M. Lambert and G. Pacchioni (eds), Kluwer, Dordrecht, 1997.
- A. Wieckowski, E.R. Savinova and C.G. Vayenas (eds), *Catalysis and Electro catalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.

Цитированная литература

1. B. Hammer and J.K. Nørskov, *Adv. Catal.*, 2000, 45, 71.
2. D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan and A. Kaldor, *Z. Physik D*, 1991, 19, 353.
3. B. Hammer and J.K. Nørskov, *Nature*, 1995, 376, 238.
4. S. Naito and M. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 12, 832.
5. U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez and W.-D. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, 120, 9668.
6. S. Vajda, S. Wolf, T. Leisner, U. Busolt and L. Wöste, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 3492.
7. I. Balteanu, O.P. Balaj, M.K. Beyer and V.E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 2910.
8. M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, *Science*, 1998, 281, 1647.
9. M. Mavrikakis, P. Stoltze and J.K. Nørskov, *Catal. Lett.*, 2000, 64, 101.

10. H.G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J.P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M.G. Gamier and P. Oelhafen, *Science*, 2002, **297**, 1533.
11. H.H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M.A. Hoffmann and B.v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 093401.
12. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 9573.
13. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet and W.-D. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3214.
14. M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota and M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2129.
15. F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff and U. Summing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 385.
16. R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1343.
17. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Slijvančanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl and C.J.H. Jacobsen, *J. Catal.*, 2002, **209**, 275.
18. J.A. Rodriguez and D.W. Goodman, *Science*, 1992, **257**, 897.
19. E. Kampshoff, E. Hahn and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**, 704.
20. M. Gsell, P. Jakob and D. Menzel, *Science*, 1998, **280**, 717.
21. M. Mavrikakis, B. Hammer and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 2819.
22. V. Pallassana and M. Neurock, *J. Catal.*, 2000, **191**, 301.
23. P. Thøstrup, E. Christoffersen, H.T. Lorensen, K.W. Jacobsen, F. Besenbacher and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 126102.
24. S. Horch, H.T. Lorensen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov and F. Besenbacher, *Nature*, 1999, **398**, 134.
25. C.J.H. Jacobsen, S. Dahl, B.S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir and J.K. Nørskov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8404.
26. J.L. Rousset, F.J. Cadete Santos Aires, F. Bornette, M. Cattenot, M. Pellarin, L. Stievano and A.J. Renouprez, *Appl. Surf. Sci.*, 2000 **164**, 163.
27. J. Zheng, T. Schmauke, E. Roduner, J.L. Dong and Q.H. Xu, *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 2001, **171**, 181.
28. E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H.L. Skriver and J.K. Nørskov, *J. Catal.*, 2001, **199**, 123.
29. L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 754.
30. J.T. Miller, B.L. Mojet, D.E. Ramaker and D.C. Koningsberger, *Catalysis Today*, 2000, **62**, 101.
31. M.K. Onderhuyzen, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker and D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 20247.
32. D.E. Ramaker, M. Teliska, Y. Zhang, A. Yu. Stakheev and D.C. Koningsberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 4492.
33. B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A.S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science*, 2005, **307**, 403.
34. J. Zhu and G.A. Somorjai, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 1.
35. S. Zou and M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4237.
36. A. Panchenko, M. Koper, T. Shubina, S. Mitchel and E. Roduner, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A2016.

37. L.P.L. Carrette, K.A. Friedrich, M. Huber and U. Summing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 320.
38. Y.Y. Tong, A. Wieckowski and E. Oldfield, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 2434.
39. B. Ulgut and S. Suzer, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2939.

Дополнительная литература

- 1*. Г.Б. Сергеев. *Нанохимия*. – М.: КДУ, 2007. – 336 с.
- 2*. И.П. Суздальев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
- 3*. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии* / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004 (2006, 2008). – 328 с.

ГЛАВА II

ПРИМЕНЕНИЯ: ФАКТЫ И ФАНТАЗИИ

11.1. Наноматериалы

11.1.1. Общие соображения

Вообще говоря, наноматериалы существовали и использовались человечеством с древнейших времен. Например, наночастицы золота и серебра на протяжении тысячелетий применялись в качестве пигментов еще со времен античности, и именно на их основе возникла цветная керамика, а затем были созданы знаменитые стеклянные витражи средневековых соборов. Люди сталкивались с состоящими из наночастиц веществами при самых разных природных и технических процессах: приготовление пищи, горение, извержения вулканов, выхлопные газы автомобильных двигателей и т.п. Многие природные наноразмерные явления и раньше привлекали внимание общественности и ученых, как, например, в случае описанного в книге эффекта лотоса, создаваемого капиллярными силами. Однако раньше интерес к наноматериалам носил случайный и неосознанный характер, и лишь последние десятилетия стали временем энергичного исследования разнообразных свойств и особенностей веществ в наноразмерном состоянии, а также их целенаправленного использования и внедрения.

С физической точки зрения основная проблема наноматериаловедения связана с тем, что эти материалы почти всегда являются термодинамически менее устойчивыми, по сравнению со своими макроскопическими аналогами. Поэтому создавать такие материалы удобнее при низких температурах, позволяющих регулировать производственные процессы кинетически, а не термодинамически. Стоит отметить, что за последние годы был достигнут существенный прогресс в решении задач контроля и создания нано- и микроструктур, а также материалов на их основе.

Известно, что прочность и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов очень сильно зависят от структуры и свойств кристаллитов их межзеренных границ. Границы зерен часто покрыты защитным, пассивирующим слоем из оксидов или органических соединений. Кроме того, границы часто выступают в качестве барьеров на пути движения дислокаций, поэтому обычно уменьшение размера зерен способствует механическому упрочнению материалов, что качественно описывается широко известным законом Холла–Петча. Эффекты такого рода придают нанокристаллическим металлам особые механические свойства [1].

Уже сейчас наноматериалы приобрели широкую популярность, а более детальное изучение и понимание принципов их строения и действия должно значительно расширить возможности их практического применения. Ниже рассматриваются некоторые перспективные направления развития и использования наноматериалов.

11.1.2. Использование в медицине

Наночастицы часто обладают особой ценностью для биомедицинских применений, так как они существенно меньше или сравнимы по размерам с важнейшими медицинскими объектами: биологическими клетками (10–100 мкм), вирусами (20–450 нм) и белками (5–50 нм). Такая близость масштабов позволяет наночастицам достаточно свободно перемещаться внутри биологических организмов и их тканей. Особая ценность таких частиц связана и с тем, что они могут быть покрыты веществами, обладающими биологической совместимостью либо так называемой биомимикрией по отношению к требуемым тканям. Кроме того, к наночастицам можно просто присоединять конкретные химические или биологически активные группы и молекулы. Например, представляющие огромную важность для медицины ткани злокачественных опухолей часто имеют пористую структуру, вследствие чего наноразмерные частицы могут легко проникать внутрь пораженных органов и т.д. Ниже приводятся некоторые конкретные примеры такого использования наноматериалов в биохимии и биомедицине.

Прежде всего, рассмотрим возможности нанотехнологий в применении к липосомам, представляющим собой мицеллообразные структуры, построенные из амфифильных блок-сополимеров или даже возникающие в результате самосборки из различных фосфолипидов. Такие структуры уже широко применяются в медицине в виде реально существующих (и даже ставших популярными благодаря фантастическим фильмам) микроскопических «подлодок», доставляющих лекарственные препараты в требуемое место внутри биологического организма. Называемый по-английски *drug delivery* метод (по-русски обычно говорят о *направленной доставке препарата*), напоминающий о ситуации с «троянским конем», уже широко используется практически. При этом обычно молекулы лекарственного препарата внедряются в липофильные стенки липосом (которые по строению похожи на клеточные мембраны) или растворяются в гидрофильном окружении. Липосомы в этой ситуации просто защищают фармацевтические препараты от метаболизма со стороны биологического окружения, так как их повышенная гидрофобность позволяет лекарственным соединениям преодолевать важнейшие биологические барьеры организма (между кровью и пищеварительной системой, а также между кровеносной системой и мозгом). Наночастицы перемещаются различными способами в заданную точку организма, после чего препарат «отделяется» от них по определенному физико-химическому механизму (например, за счет изменения кислотности среды или повышенной температуры в воспаленном органе). Обычно показатель pH в опухоли равен примерно 4–5, что значительно ниже его величины $\text{pH} = 7,4$ в нормально функционирующих физиологических тканях организма. Стоит особо отметить, что в самих липосомах значение pH также понижено и составляет около 4–5 [2]. Создавая требуемые условия, можно легко отделять от липосом многие кислотные соединения или убирать защитные оболочки, в результате чего требуемый препарат выделяется в требуемом месте и в заданный момент времени. Практически врачам уже удается описанным методом получить в заданных участках организма очень высокую концентрацию нужных препаратов, что обеспечивает высокую селективность и эффективность их использования, а также снизить нежелательное воздействие побочных эффектов.

Для направленной доставки терапевтических препаратов, генов или радионуклидов очень перспективным представляется использование различных ферромагнитных наночастиц [3]. Обычно магнитные компоненты таких частиц (чаще всего в этом качестве выступают магнетит Fe_3O_4 или магемит $\gamma-Fe_2O_3$) покрываются тонким слоем SiO_2 и биосовместимых полимеров, к которым могут быть присоединены дополнительные различные цитотоксические препараты или антигены, которые также должны быть «доставлены» в заданную точку или пораженный орган. Огромным преимуществом магнитных наночастиц выступает то, что их движением внутри организма (например, по кровеносной системе) можно управлять при помощи внешнего магнита. Концентрируя магнитом частицы в требуемой точке, можно обеспечить локальное действие антираковых препаратов (многие из которых опасны для других, здоровых тканей организма) и избежать многих нежелательных побочных эффектов (такие ситуации часто возникают при лечении хронических артритов с использованием мощных противовоспалительных средств и т.д.). Особо стоит подчеркнуть, что на частицы оксидов железа можно наносить широко используемый в медицине полисахарид декстран, который является биосовместимым веществом и может быть после лечебного процесса удален из организма через печень обычным образом.

Известно, что процессы обмена в растущих опухолях могут существенно изменяться под воздействием *искусственного перегрева* тканей. Одним из возможных методов такого перегрева является введение в опухоль дисперсии магнитных частиц, которые затем при наложении достаточно сильного (0–15 кА/м) и высокочастотного (0,05–1,2 МГц) внешнего магнитного поля могут служить источником мощного локального нагрева. В таком поле магнитные частицы разогреваются из-за внутренних токов, в результате чего температура их окружения повышается до 42 °С, а под воздействием такой температуры в течение 30 минут разрушаются все биологические ткани, включая клетки раковой опухоли [3]. При этом перед исследователями возникают очень серьезные физико-химические проблемы, связанные с доставкой и локализацией в очень ограниченной по размерам раковой опухоли достаточно большого числа микрочастиц (требуемая концентрация составляет около 5–10 мг/см³), способных обеспечить требуемый уровень тепловыделения.

Еще одной и очень важной проблемой биомедицины является выделение *специфических биологических структур* из их естественного окружения, что позволяет затем не только концентрировать их, но и изучать в заданных условиях. Выделение таких структур может быть осуществлено их связыванием с магнитными частицами и выделением из биологической среды (например, магнитной сепарацией частиц из потоков крови в организме). Покрытые иммуноспецифическими агентами магнитные частицы могут быть также присоединены к самым различным биологическим структурам, включая эритроциты, раковые клетки в разных органах или даже к так называемому аппарату Гольджи в простейших микроорганизмах [3].

Еще одно направление в использовании магнитных наночастиц связано с выявлением *контрастных агентов* при получении изображений в методе магнитного резонанса, так как контрастность агентов в методе ЯМР связана с разницей в характерных временах релаксации (стандартно обозначаемых через T_1 и T_2). При этом накопление наночастиц в разных тканях организма связано с их размером, в

результате чего, например, более крупные частицы (диаметром 30 нм и больше) быстро попадают в печень и селезенку, а мелкие (10 нм или меньше) – в лимфатические узлы и костный мозг [3]. Раковые клетки, в отличие от здоровых, не имеют развитой ретикулярной и эндотелиальной системы, вследствие чего время релаксации в них не изменяется при введении контрастных агентов, что и позволяет диагностировать состояние соответствующих органов или тканей.

Еще одно важное применение наноматериалов в медицине связано с созданием покрытий для ставших популярными в последние годы эндоимплантатов. Такие покрытия должны обеспечивать надежную, биологически совместимую с тканями организма и механически прочную границу раздела между тканями и имплантируемыми устройствами. Очень часто покрытия изготавливают из керамики, покрытой мономолекулярными слоями соединений, способных к дальнейшей самоорганизации и связанных с подложкой химическими связями.

11.1.3. «Умные» поверхности

Большие надежды связаны с созданием функциональных материалов, которые по мере нарастания функциональности уже могут называться «умными». Например, в последние годы был достигнут заметный прогресс в исследовании и производстве водоотталкивающих и самоочищающихся покрытий, в структуре которых используется эффект лотоса. В настоящее время исследователи стараются усложнить возможности таких покрытий, придавая им способность изменять характеристики под воздействием изменений освещения или температуры (см. разд. 6.4).

11.1.4. Катализ

Особо важную роль наноматериалы играют в процессах катализа, что подробно обсуждалось в гл. 10. Изменяя размеры и форму наночастиц, можно существенно влиять на реакционную активность и избирательность катализаторов. Кроме этого, процессом катализа можно управлять, изменяя свойства поверхности, вводя легирующие добавки или взаимодействия с подложкой.

11.1.5. Защита окружающей среды

До настоящего времени наноматериалы мало использовались для решения экологических проблем, однако сейчас рассматриваются разные возможности их применения в этой области. В частности, нанопористые алюмосиликаты (цеолиты) уже применяются в качестве адсорбентов радиоактивных веществ и опасных для здоровья ионов переходных металлов при обработке сточных вод и т.п. Преимуществом наноматериалов является не только высокая сорбционная емкость, но и возможность регулирования избирательности.

Все шире используются нанопористые мембраны, создаваемые на основе цеолитов или специально приготовленных полимерных мембран, в которые вводятся наночастицы с заданным размером пор. Такие мембраны способны очищать воду и воздух от микрочастиц пыли гораздо эффективнее традиционных фильтрующих сред. Кроме того, в такие мембраны можно дополнительно вводить (закрепляя на поверхности и т.д.) различные активные центры или биоката-

лизаторы, позволяющие захватывать или даже разрушать особо опасные и вредные для здоровья соединения (например, молекулы хлорированного этилена). Другие направления исследований связаны с созданием материалов, позволяющих быстро и эффективно очищать воду от примесей, бактерий и вирусов.

Уже давно разрабатываются и выпускаются разнообразные катализаторы для очистки выхлопных газов двигателей, топливных элементов и т.п. Использование наноматериалов позволяет создавать новые вещества и средства очистки, примером чего является использование наночастиц золота в новейших дезодорантах. В последнее время диоксид титана стали использовать для покрытия электроосветительных приборов в туннелях и т.п., так как TiO_2 способствует разложению попадающих на лампу частиц сажи (превращая их в CO_2) и сохраняет прозрачность покрытия. Примерно так же действуют покрытия из оксида цинка, позволяющие фотокаталитическим методом разлагать опасные для здоровья хлорированные фенолы. В ближайшем будущем можно ожидать, что стнки всех плавательных бассейнов будут покрывать очень тонким слоем фотокаталитически активных материалов, которые будут активировать кислород и создавать гидроксильные радикалы, обладающие сильным бактерицидным действием и способностью разлагать органические соединения.

Особо следует упомянуть о заметном прогрессе в деле создания различных датчиков и сенсорных устройств. Уже существует множество наноматериалов разного типа (металлы, полупроводники, полимеры), которые могут быть нанесены на поверхность чипов или кантиллеров и способны непрерывно анализировать состояние окружающей среды. Например, они могут измерять состав газовой среды или важнейшие характеристики попадающих на датчик молекул и протекающих процессов (растворимость, давление паров, точки плавления и кипения, теплоту адсорбции и т.п.). Разработаны функциональные датчики, предназначенные для регистрации некоторых биологических молекул и способные избирательно захватывать вирусы или клетки на основе механизмов молекулярного распознавания. Проектирование и разработка комплексных и миниатюрных многоцелевых датчиков (получивших название «лаборатория на чипе») требуют высокого уровня междисциплинарных исследований и координированных усилий химиков, физиков, биологов, материаловедов и т.п. Создание таких устройств является ярким примером реализации возможностей нанотехнологий.

11.2. Нанотехнологии

Применение наноматериалов обычно связано с тем, что они обладают преимуществами и особыми характеристиками, отличающими их от макроскопических аналогов. В отличие от этого, строго говоря, целью нанотехнологии является проектирование, создание и использование конкретных наноустройств и нанообъектов. Эта задача, по своим методам и перспективам, носит гораздо более общий характер, о чем когда-то говорил Фейнман в своей ставшей легендарной лекции. С точки зрения известного специалиста Дрексlera, нанотехнология даже означает *молекулярное производство*. Некоторые энтузиасты при этом опасались, что усложнение молекулярных процессов может зайти слишком далеко. За последнее десятилетие в

этом направлении достигнуты заметные успехи, однако практический опыт показывает, что общее руководство периферийными устройствами остается необходимым даже в тех случаях, если какое-то наноустройство станет замечательной «мегамашиной». Не стоит воспринимать мои слова в качестве излишнего критицизма. Говоря о фантастических перспективах нанотехнологий, стоит вспомнить историю развития вычислительной техники за последние тридцать лет и осознать, что периферийные устройства изменились существенно меньше, чем вычислительная мощность самих компьютеров. По-видимому, следует ожидать, что будущие наноустройства будут поражать нас не столько своей миниатюрностью, сколько способностью создавать принципиально новые материалы и изделия.

11.2.1. Наномеханика

В 1986 году Эрик Дрекслер выпустил книгу «Машины созидания» [4], в которой высказал ряд предположений, казавшихся тогда фантастическими. В частности, Дрекслер предположил, что будут созданы самовоспроизводящиеся роботы молекулярных размеров, которые смогут легко, дешево и эффективно производить все необходимые человечеству товары и продукты. Более того, такие роботы найдут и много новых применений, например смогут двигаться в человеческом организме по кровеносной системе, осуществлять при необходимости хирургические операции в труднодоступных участках и т.п. Дрекслер назвал такие будущие устройства *наноботами* и даже предупредил, что они могут стать опасными, если мы потеряем контроль над их деятельностью. Идеи Дрекслера были очень модны в свое время, однако позднее выяснилось, что предложенный им сценарий развития нанотехнологий несостоятелен и фантастичен, так что даже их автор позднее признал, что производство нанообъектов вполне может обойтись без создания самовоспроизводящихся устройств и связанных с этим опасностей [5].

Тем не менее работа в указанном направлении продолжалась, и уже созданы молекулы, способные изменять конформацию под воздействием различных внешних факторов (температура, pH среды, воздействие света или электрона и т.п.). Естественно, что такие молекулы вполне могут выступать в качестве наноманипуляторов, «наномускулов» или сред для хранения или переработки информации в наноустройствах. В качестве примера можно указать на линейные и вращательные движения, которые уже реализуются в молекулярных системах типа растянутых катенанов или димеров ротаксана [6, 7].

Недавно сообщалось о создании наномасштабного электромеханического двигателя, состоящего из 300 треугольных золотых лопастей, закрепленных на оси, изготовленной из многослойной углеродной нанотрубки [8]. Концы оси были соединены с электропроводными «контактами», созданными на окисленной поверхности углеродного чипа. При этом набор роторных пластин был окружен тремя фиксированными электродами статора. Изучение такого двигателя методами СЭМ показало, что ориентация металлических лопастей изменяется в зависимости от прикладываемого к электродам статора напряжения. Описанный двигатель может использоваться, например, для регулирования наклона микроскопических зеркал или управления лопастями датчика в различных устройствах так называемой микрофлюидики (регулировании микроскопических потоков газа или жидкости).

В работе [9] сообщалось о создании мономолекулярного «наноавтомобиля», который движется под воздействием тепла и способен катиться вдоль поверхности на «колесах» из фуллеренов без прилипания или скольжения. Эти «автомобили» почему-то двигались в направлении, перпендикулярном осям их «колес», что авторы объяснили своеобразием вращения фуллереновых колес относительно углерод-углеродных связей осей.

Предлагается очень много новых применений наноматериалов на основе УНТ, которые характеризуются очень высокой механической прочностью. Например, модуль Юнга для них превышает терапаскаль, что придает этим трубкам сравнимую с алмазом жесткость на растяжение, в то время как трубки сохраняют гибкость по отношению к вращению вокруг оси. Из углерода могут создаваться монокристаллические слои графена, которые (в зависимости от спиральности) могут проявлять свойства металла или полупроводника [1]. В текстильной промышленности, пользуясь давно существующим методом горячей вытяжки, уже удалось получить смешанное волокно (из одностенных или многостенных нанотрубок и поливинилового спирта) диаметром 30 мкм и длиной около 10 метров [10]. Испытания показали, что прочность на растяжение таких волокон составляет 1,4–1,8 ГПа, что делает их перспективным материалом для изготовления пуленепробиваемого военного обмундирования, защитных покрытий и тканей и т.п.

Очень интересные результаты были получены в опытах со сканирующим зондовым микроскопом, позволяющим осуществлять манипуляции с отдельными атомами и молекулами. Недостатком этой оригинальной и эффективной техники раньше всегда выступала недостаточная «мощность» и точность зонда, не позволяющая точно доставлять атом в требуемое место на поверхности. Поэтому очень ценным результатом стало обнаружение того, что углеродные трубки могут служить наномасштабными транспортерами или конвейерами [11]. Поверхность УНТ покрывается металлическим индием, а сами трубки помещаются на рабочую плоскость просвечиваемого электронного микроскопа, позволяющего визуализировать процесс. К каждой УНТ присоединяются проводящие вольфрамовые наконечники в виде игл, подавая на которые напряжение можно пропускать через трубку ток, то есть вводить в систему тепловую энергию за счет джоулевского тепловыделения. Повышая напряжение, можно увеличить локальную температуру в трубке до уровня, при котором покрывающий поверхность трубки индий начнет плавиться. Образующаяся при этом жидкая капля индия будет находиться в равновесии с оставшимся на поверхности слоем индия, а затем (в зависимости от знака и величины прикладываемого постоянного смещающего напряжения) капля на одном конце трубки может неожиданно и резко увеличиваться в размерах (или уменьшаться) за счет изменения капли на другом конце трубки. Меняя знак напряжения, можно изменить направление процесса. Прилагая к концам трубки напряжение в несколько вольт, удается эффективно смещать атомы металла на расстояние до нескольких нанометров. Процесс переноса в целом напоминает обычный перенос электрических зарядов, однако его полное описание требует, возможно, учета и других механизмов.

Кстати, можно отметить, что наномеханические устройства создаются и самой природой. Например, движение бактерий обеспечивается микроскопическими шупальцами (флагеллами), напоминающими маленькие пропеллеры, вра-

шение которых и позволяет микроорганизму перемещаться в определенном направлении. Известно, что направленный перенос веществ на расстояние в несколько микрометров внутри биологической клетки осуществляется белковым «мотором» с молекулой кинезина [12]. Биологам хорошо известно, что химическая энергия, требуемая для жизнеобеспечения аэробных и фотосинтетических бактерий, обеспечивается действием АТФ-синтазы, которая может быть названа самым миниатюрным двигателем вращения, созданным природой [13]. Вращение белка в центральной части АТФ-синтазы было продемонстрировано присоединением магнитной микрочастицы, что позволило обеспечить вращение действием внешнего магнита. Интересно, что увеличение содержания АТФ вызывает вращение по часовой стрелке, а уменьшение — вращение в обратном направлении.

За последние десятилетия термин и метафора *машин* стали широко использоваться в биологии, в результате чего возник целый ряд образных сравнений для различных функций и элементов биологических клеток. Например, рибосомы часто называют сборочными линиями, полимеразы — копировальными машинами, протеазы и протеосомы иногда именуют внутриклеточными «бульдозерами», мембраны — электрическими ограждениями и т.д. Конечно, в основе биологии лежит представление о живых системах, возникающих в результате эволюции, а не проектирования (подобно машинам, создаваемым по заданному проекту), однако биологам удобно сравнивать отдельные элементы клетки с устройствами, предназначенными для выполнения специфических действий и функций [14]. Основной целью нанотехнологии является создание наномашин, превосходящих по эффективности обычные устройства. Такие машины должны обладать способностью к самосборке, самообслуживанию и самовоспроизведению, а также возможностью адаптировать свою деятельность в соответствии с реальными требованиями и потребностями. Примером кода и инструкций к созданию таких наномашин можно считать систему ДНК—РНК в живых организмах. Создание аналогов внутриклеточных механизмов или наномашин представляет собой исключительно интересную и сложную научную проблему, но мы, к сожалению, пока совершенно не представляем, каким образом их можно собирать. «Магический рецепт» самосборки не может заключаться в том, чтобы смешать все элементы клетки в миксере и ждать, что они сами соберутся в требуемом порядке (ведь никто не может, например, собрать часовой механизм, перемешивая в коробке его части). Сборка часов или автомобилей всегда была сложным и тщательно отлаженным процессом, и лишь в последние десятилетия в этих отраслях промышленности удалось частично заменить сложными автоматами огромное число высококвалифицированных рабочих. Фактически в клеточных процессах мы сталкиваемся с похожей задачей (точнее, гораздо более сложной), причем все промышленные установки (и производимые продукты) должны стать на шесть порядков величины меньше по размерам. Более того, в клеточном производстве нельзя применить роботы!

Рассмотрим с этой точки зрения проблему строения поверхности. Образование сплавов на поверхности определяется свободной энергией, которая в этом случае означает поверхностное натяжение. Случайно было обнаружено, что если небольшое количество олова попадает на поверхность монокристалла меди Cu (111) при температуре 290 К, то кристаллиты олова начинают перемещаться по ней в опреде-

ленном режиме, оставляя вдоль траекторий сплав бронзы [15]. При этом атомы олова в таких островках могут случайным образом меняться позициями с атомами окружающей их меди, в результате чего на поверхности образуется упорядоченная двухмерная решетка кристаллитов бронзы. Движение атомов в этом процессе определяется понижением свободной энергии поверхности при сплавлении. Когда островки олова «сталкиваются» с уже существующей траекторией, они не пересекают ее, а обходят по тем участкам поверхности, где отсутствует сплав. Двигающие термодинамические силы такого процесса могут использоваться для работы наномотров.

11.2.2. Нанoeлектроника

Наилучшим способом ускорить передачу электрических зарядов является сокращение пути передачи. Именно этим были заняты создатели радиоэлектронных схем в течение последних десятилетий, результатом чего стала невиданная ранее миниатюризация аппаратуры. В 1965 году один из основателей фирмы Intel Microchip, Гордон Мур, предложил эмпирический закон, в соответствии с которым плотность монтажа транзисторов в электронных чипах должна удваиваться за 1–1,5 года [16]. Это правило в общих чертах справедливо и в наши дни, хотя в последние годы скорость удвоения несколько снизилась и стала составлять 1,5–2 года. Производители электронных чипов уверяют, что они могли бы продолжить эту технологическую гонку, но, к их большому сожалению, уже при записи одного бита информации на длинах 4 нм начинают проявляться весьма сложные квантово-механические эффекты, путающие все расчеты. Кроме того, при дальнейшем повышении плотности монтажа возникают сложности, связанные с нагревом схем и приводящие к потере информации, в результате чего закон Мура стал нарушаться на 13 лет раньше, чем ожидалось, как это показано на рис. 11.1.

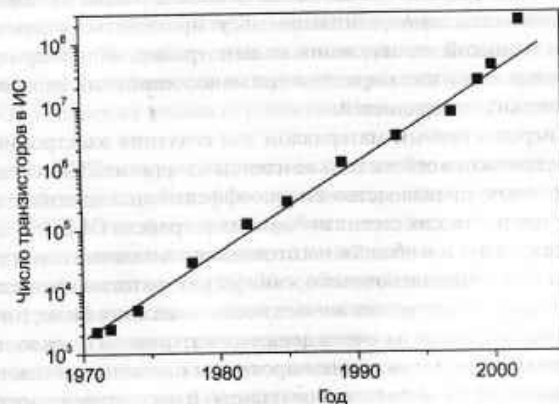


Рис. 11.1. Возрастание числа транзисторов в интегральных схемах (ИС) за период от 1971 года (процессор Intel 4004) до 2002 года (процессор Itanium 2). Линия на рисунке соответствует удвоению плотности монтажа за 24 месяца в соответствии с законом Мура

В своей знаменитой лекции 1959 года, которую многие считают моментом рождения нанотехнологии, Ричард Фейнман говорил о том, что «...вся накопленная человечеством и записанная в книгах информация может быть записана внутри кубика вещества с длиной ребра $1/200$ дюйма» [17]. При такой записи для хранения одного бита информации необходимо использовать кубик размером $5 \times 5 \times 5 = 125$ атомов, что разумно согласуется с теми 32 атомами, которые использует природа при записи 1 бита информации в молекуле ДНК. С другой стороны, упомянутая миниатюризация электронных схем также подводит исследователей и инженеров к атомарным размерам запоминающих элементов устройств хранения информации. В настоящее время запись бита информации соответствует наличию или отсутствию одного атома кремния в элементарной ячейке размером $4 \times 5 = 20$ атомов, так что для предотвращения взаимного влияния еще остается 19 атомов в запасе [18]. Считывание информации с таких устройств требует применения сканирующего электронного микроскопа, а запись будет осуществляться, например, удалением одного атома поверхности для обозначения «нуля» (наличие занятого узла в кристаллической поверхности будет в такой системе соответствовать «единице»). Такой подход позволяет в принципе повысить плотность записи от 16 Гбит/см^2 (в современных дисках магнитной записи) до более чем 10^4 Гбит/см^2 при возрастании на несколько порядков скорости считывания [18]. Стабильность сохранения одного бита информации в таком устройстве при комнатной температуре определяется термической стабильностью адсорбированных на поверхности атомов Si и составляет примерно 2–3 года.

Пока неясно, какой материал станет основой будущей нанoeлектроники. Исследователи изучают самые разные возможности, и, конечно, для коммерческого производства важнейшими факторами станут надежность и низкая стоимость. Трудно ожидать, что будущее производство основано только на самосборке материала, однако элементы самоорганизации могут применяться в сочетании с нанолитографией и техникой манипуляции на наноуровне, например при использовании осажденных слоев или выращивании наносоединений на краях и ступеньках кристаллических поверхностей.

Наиболее перспективным материалом для создания электронных устройств будущего представляются сейчас тонкие пленки из органических соединений. Уже начато коммерческое производство высокоэффективных цветных тонких дисплеев на основе органических светоизлучающих устройств OLED [19]. Значительный прогресс достигнут и в области изготовления тонкопленочных транзисторов TFT (см. рис. 4.4) и тонкопленочных органических фотогальванических элементов. Особый интерес представляет возможность нанесения таких тонких органических пленок на подложки из очень дешевых материалов (стекло, пластик, металлическая фольга) с использованием простых и надежных методов типа напыления, осаждения из газовой фазы или печатания. В настоящее время тонкие пленки еще не могут заменить обычные кремниевые вычислительные устройства, однако благодаря своим уникальным качествам (прежде всего гибкости) они уже могут занимать некоторые технологические «ниши», не занятые кремниевой электроникой. Подвижность носителей в неорганических материалах обычно лежит в

области эв
при комна

Очень
тронных
ных моле
молекул о
тидов раз
экспонен
ных пере

Упом
наноэлек
ности ли
мя парам
ких харак
связи С
таллу, а
трубки в
ные хир
1, 2, 3, ...
проводн
изгиб (м
как изм
между м
рая мож
рована
основе
высоко
читель
ронных
сопрот
(O, N
чиков

Кр
тикал
вверх
тран
трубо
тельн
поля,
УНТ
лучи
мым
ной в
Р

в кач

области значений от 100 до $10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$, а в лучших органических материалах при комнатной температуре равна $1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$.

Очень важное значение для разработки так называемых одномолекулярных электронных устройств имеет развитие методов измерения электропроводности отдельных молекул вообще. Возможность измерений зависимости электропроводности молекул от показателя pH среды была продемонстрирована недавно для трех пептидов различной длины [20]. При этом было показано, что проводимость пептидов экспоненциально спадает с длиной, что позволяет предположить наличие туннельных переходов, высота барьеров для которых уменьшается с возрастанием pH.

Упомянувшиеся выше одностенные УНТ представляют огромный интерес для наноэлектроники, так как их электропроводность зависит от диаметра и спиральности листов графена, которая может быть описана вектором хиральности (с двумя параметрами: n и m). Ценность УНТ связана с разнообразием их электрических характеристик, так как, например, материал со структурой «кресло» (когда связи C—C направлены перпендикулярно оси трубки и $n = m$) соответствует металлу, а со структурой «зигзаг» (когда связи C—C направлены параллельно оси трубки и имеет место комбинация $n, 0$) — полупроводнику. Другие промежуточные хиральные формы также могут быть металлическими (при $n - m = 3i$, где $i = 0, 1, 2, 3, \dots$), а очень небольшие УНТ с диаметром 0,4 нм могут даже проявлять сверхпроводимость при температуре ниже 20 К [21]. В тех случаях, когда УНТ содержат изгиб (кинк) вектора хиральности, их электрические характеристики в этих точках изменяются, в результате чего возникает структура, напоминающая переход между металлом и полупроводником или двумя типами полупроводников, которая может быть использована в качестве диода. В работе [22] была продемонстрирована возможность создания логической схемы с полевыми транзисторами на основе УНТ. Сочетание таких неожиданных свойств с упоминавшейся выше очень высокой прочностью на растяжение и механической гибкостью делает УНТ исключительно интересным объектом для использования в самых разных наноэлектронных устройствах. Например, повышенная чувствительность электрического сопротивления трубок к наличию в окружении различных газообразных молекул (O_2 , NO_2 и NH_3) делает их весьма перспективными для создания химических датчиков [23, 24].

Кроме этого, УНТ могут выращиваться на поверхности в виде решетки из вертикальных проводящих трубок, в которых электроны могут свободно смешаться вверх и вниз. Это означает, что такие трубки могут служить антеннами для регистрации электромагнитного излучения с длиной волны, соответствующей размеру трубок, то есть видимого света [25]. Уже обнаружено, что такие трубки действительно могут функционировать в качестве антенн при колебаниях электрического поля, параллельных (но не перпендикулярных) оси трубок. Это свойство решеток УНТ может оказаться очень важным, поскольку оно позволяет преобразовывать лучи света (в оптических компьютерах) в электрические сигналы, создавая тем самым интерфейс (передаточное устройство) между оптическим компьютером и обычной вычислительной техникой [25].

Решетки из вертикально направленных отдельных УНТ могут использоваться в качестве источника автоэлектронной эмиссии с холодным катодом, который

может работать при высоких частотах и высокой плотности тока. Особенности таких устройств (легкость, быстрота отклика и работа без подогрева) делают их весьма перспективными для различных применений в телекоммуникационных системах аэрокосмических устройств [26].

Любые электронные элементы должны быть обеспечены соединениями и линиями связи. Проблема состоит в том, что *нанопровода*, в отличие от обычных линий связи, представляют собой квантовые устройства, вследствие чего их проводимость может принимать только дискретные значения, кратные так называемой *постоянной Ландауэра* $2e^2/h$ (где e – заряд электрона, а h – постоянная Планка). Кроме этого, проводимость нанопроволок очень сильно зависит от красевых эффектов и поэтому очень чувствительна к уменьшению диаметра дефектов на поверхности. В качестве нанопроводов могут использоваться как УНТ, так и просто цепочки атомов металла (нанесенные, например, на края ступенек поверхности кремниевого чипа) или полупроводниковые материалы.

Другими важными компонентами электронного устройства являются различные переключатели. Недавно в работе Терабе и др. [27] был описан простой и очень надежный нанопереклюатель между двумя проводами, один из которых был изготовлен из платины, а второй – из сульфида серебра Ag_2S , представляющего собой твердый электролит. В разомкнутом состоянии переключателя концы проводов находятся на расстоянии 1 нм друг от друга. Положение проводов может регулироваться приложением положительного смещающего напряжения к Ag_2S , вызывающего наномасштабную деформацию серебра и возникновение выступа, который служит электрическим мостиком между проводами. Приложение отрицательного смещающего напряжения вызывает сокращение выступа, вследствие чего мостик разрушается и переключатель переходит в разомкнутое состояние. При испытаниях такое устройство выдержало более 10^5 циклов переключения (и на воздухе, и в вакууме) с частотой действия до 1 МГц. Далее обнаружилось, что при использовании пульсирующего смещающего напряжения можно изменять величину возникающего выступа, что позволяет обеспечить переключение между четырьмя различными уровнями квантовой проводимости.

Известно, что многие специалисты возлагают большие надежды на создание так называемых квантовых компьютеров. Предполагается, что эти вычислительные устройства позволят осуществлять вычисления при манипуляциях с квантовыми битами (кубитами), причем стоит отметить, что к нанотехнологиям относится именно создание кубитов, а не принцип работы новых компьютеров. Кубит представляет собой физический объект, способный находиться в двух или большем числе квантовых состояний, и в этом качестве могут выступать многие нанобъекты, например искусственный атом (квантовая точка), некоторые дефекты в твердом теле (содержащие неспаренный электрон) или даже сложная молекула, построенная из специально подобранных магнитных ядер. Наиболее характерной чертой кубита выступает изолированность от физического окружения, позволяющая квантовым состояниям сохранять декогерентность достаточно длительное время, необходимое для осуществления вычислений. В качестве примера таких объектов можно привести эндофуллерены, то есть атомы, заключенные внутри молекул фуллеренов. (Для которых ЮИПАК уже ввела специальные обозначения,

нап
лер
ям
вре

Бла
ны
оче
клю
пол
бум
ких
пол
мет
пис

устр
стор
ном
эле
ши
соз
вые
трой
луп
сим
трон
плот
эле

ход
трон
пред
[ρ
хар
расп
мен
же с
ся. Е
прив
выс
соот
двум

например, $N@C_{60}$ или $P@C_{60}$. – *Примеч. пер.*) Располагаясь внутри «клетки» фуллерена, такие атомы почти не взаимодействуют химически с другими соединениями, а высокая симметрия окружающей их структуры обеспечивает длительное время декогерентности.

11.2.3. Приложения, связанные со спинами и наноманетизмом

Благодаря своим малым размерам и химической инертности высокоанизотропные молекулярные магниты рассматриваются многими специалистами в качестве очень перспективных сред хранения информации, позволяющих обеспечить исключительно высокую плотность записи. Основная проблема, связанная с их использованием, состоит в том, что устойчивое состояние магнитных спинов, требуемое для хранения информации, может поддерживаться лишь при очень низких температурах (< 4 К). Кроме этого, конечно, возможное практическое использование молекулярных магнитов потребует и разработки соответствующих методов манипуляции с отдельными магнитными состояниями и массивами записанной с их помощью информации.

Работа практически всех существующих полупроводниковых электронных устройств основана на переносе или хранении электрических зарядов. С другой стороны, можно вспомнить, что электрон обладает не только зарядом, но и спином, представляющим собой еще одну независимую степень свободы в описании электрона. Использование спинов в процессах передачи и обработки информации будет означать революцию в электронике, поскольку на этой основе можно создать совершенно новые приборы и устройства: спиновые транзисторы, спиновые запоминающие устройства и даже спиновые квантовые компьютеры. Такие устройства должны обладать целым рядом важных преимуществ по сравнению с полупроводниковыми аналогами, например будут характеризоваться энергонезависимостью (способностью сохранять информацию при отключении питания), быстротой обработки данных, низким потреблением энергии и существенно большей плотностью записи. Новая технология уже получила название *спинтроники*, то есть электроники, основанной на передаче и хранении спиновых состояний [28].

Заряд и спин являются характеристиками электронов, но их передача происходит с разной скоростью. Поясним это на примере поведения в образце двух электронов, описываемых спинами α и β . Плотность полного заряда двух электронов представляет собой сумму электронных плотностей спиновых состояний, равную $[\rho(\alpha) + \rho(\beta)]$, а спиновая плотность определяется разностью $[\rho(\alpha) - \rho(\beta)]$ этих характеристик. При любом обмене состояниями двух электронов внутри образца распределение зарядов остается неизменным, а распределение спинов резко изменяется. С другой стороны, при совместном движении тех же электронов с теми же спинами α и β происходит перенос зарядов, но спиновая плотность не меняется. В целом следует указать, что «поток» спинов принципиально отличается от привычного потока электрических зарядов. Возможно, что взаимосвязь спиновых и зарядовых плотностей является более сложной (то есть их реальная связь соответствует, скорее, некоторой промежуточной ситуации между описанными двумя правилами), так как последние исследования вдруг обнаружили некото-

рую «инерцию» спинов по отношению к движению заряда в полупроводниках типа GaAs [29, 30].

Одной из причин повышенного интереса к спиновой электронике стало обнаружение того, что электрическое сопротивление некоторых структур (в частности, из чередующихся тонких слоев немагнитных материалов и ферромагнитных металлов) может очень сильно изменяться при наложении относительно слабых магнитных полей (100–1000 Э). Этот эффект получил название *гигантского магнитного сопротивления* (ГМС) и проявляется даже при комнатных температурах. Сопротивление материала оказывается минимальным при параллельной ориентации спинов в ферромагнитных слоях и максимальным – при антипараллельной ориентации. При этом электроны с противоположной ориентацией спинов (вверх и вниз) начинают двигаться в противоположных направлениях, что и создает спиновый ток в структуре. Эффект ГМС уже широко используется в различных приборах и устройствах (считывающие головки в дисководах и т.п.).

Необходимые для проявления эффекта ГМС магнитные поля трудно создавать внутри очень ограниченных по объему электронных устройств, поэтому важным достижением в спинтронике стало обнаружение факта, что пропускаемые под напряжением через узкий полупроводниковый канал электроны могут создавать спиновые потоки, направленные перпендикулярно оси канала [31, 32]. Накопление спинов на противоположных краях канала получило название *спинового эффекта Холла* (СЭХ). Особо стоит отметить, что в отличие от обычного эффекта Холла и квантового эффекта Холла СЭХ не создает напряжения в поперечном направлении и возникает без приложения внешнего магнитного поля. Поляризация в описываемой системе возникает вследствие релятивистского связывания электронных спинов и орбитальных угловых моментов. Описанные выше эффекты открывают новые важные перспективы в развитии твердотельной спинтроники вообще.

В современной электронике сложилась сложная ситуация, при которой основные логические операции осуществляются в полупроводниковых устройствах, в то время как информация записывается главным образом на различных магнитных носителях. Поэтому одной из важнейших задач спинтроники является создание устройства, объединяющего эти функции на одном чипе или даже в одном двоичном разряде. Некоторые надежды на решение этой проблемы связаны с изучением комбинированных (ферромагнитных и полупроводниковых) структур [28], в которых в полупроводник инжектируются поляризованные по спину носители (электроны или дырки).

11.2.4. Приложения в оптике

Каждый из нас видел красивые переливы красок на поверхности мыльных пузырей или тонких пленок бензина, возникающие из-за интерференции волн света, отраженных от двух поверхностей таких тонкопленочных объектов. Такими же интерференционными эффектами объясняется радужная окраска крыльев бабочек, переливы оттенков цвета в перьях тропических птиц и т.п. В каждом таком случае мы наблюдаем отражение и интерференцию света на созданных природой

нанообъектах, период структуры которых близок к длине волны падающего излучения.

Создание цветовой окраски за счет использования структуры вещества, а не введения в него молекул красителя, можно считать основным принципом, характеризующим фотонные кристаллы. Для получения таких кристаллов необходимо научиться с высокой точностью (400–800 нм) синтезировать объемные периодические структуры. Эта задача может быть решена, например, формированием трехмерной решетки из монодисперсных наночастиц, погруженных в среду, показатель оптического преломления которой заметно отличается (по крайней мере, примерно на 0,2) от показателя вещества самих частиц. В результате такого процесса возникают вещества и поверхности с разнообразными дифракционными эффектами, окраска которых является переменной и зависит от угла наблюдения. Такие материалы практически уже могут создаваться с высокой точностью при использовании наночастиц с описанной выше структурой «ядро – оболочка». Область их коммерческого применения является очень широкой, охватывая как упаковочные материалы (фольга, декоративные бумажные покрытия), так и некоторые косметические товары типа спрея для волос и лака для ногтей. Еще проще создавать одномерные кристаллические образования, используя ламеллярные структуры холестерических жидких кристаллов.

Очень интересной и важной проблемой в области создания фотонных кристаллов является синтез материалов с *отрицательным коэффициентом преломления*. При этом эффекте свет движется по «неправильным» траекториям [33], в результате чего могут наблюдаться очень странные, противоречащие интуитивному восприятию эффекты. Например, положительная (собирающая) линза становится рассеивающей, плоские поверхности приобретают способность фокусировать свет и может быть даже реализован *обращенный эффект Доплера*. Вообще говоря, показатель преломления любой среды имеет вид $n = \pm \sqrt{\epsilon\mu}$, причем (поскольку диэлектрическая проницаемость ϵ и магнитная проницаемость μ обычно положительны) из закона сохранения энергии вытекает требование использования положительного знака перед квадратным корнем, что ограничивает рассмотрение материалов только случаем $n > 0$. Однако в системах, где ϵ и μ одновременно являются отрицательными величинами, ситуация осложняется и формально точное решение должно включать в себя и случай $n < 0$ (материалы, в которых только один из указанных параметров < 0 , вообще не рассматриваются, поскольку они не пропускают свет).

К настоящему времени уже создано и испытано довольно большое число материалов на основе фотонных кристаллов. Например, Шелби и др. [34] удалось создать электрическую схему с двумерной периодической микроструктурой, включающую два кольцевых резонатора с щелью (что позволило получить отрицательные значения μ) и одновременно очень тонкие медные провода с $\epsilon < 0$. Авторы работы [35] смогли получить плоский образец вещества с отрицательным коэффициентом преломления, который вел себя подобно линзе и мог фокусировать электромагнитные волны, создавая реальные изображения решетки с цилиндрическими алюминиевыми стержнями. При этом следует учесть, что эффективное значение коэффициента преломления зависит от угла наблюде-

ния, вследствие чего четкие изображения пока удается получить только в очень узком диапазоне частот. Особым преимуществом описываемых материалов на основе фотонных кристаллов является возможность изготовления их образцов разного размера (вплоть до субмикрометрических), что позволяет использовать их в широком диапазоне длин волн (от микроволновой области до видимого света).

В настоящее время производство и использование полупроводниковых лазеров имеет огромное значение для науки технологии, так как они нашли очень широкое применение в радиоэлектронике (включая плееры) и средствах оптической связи. В этой области очень интересным может оказаться использование нуль-размерных нанообъектов (типа квантовых точек), обладающих не непрерывными, а дискретными энергетическими уровнями (см. рис. 4.2). Теоретически такие объекты должны иметь ряд преимуществ перед традиционными объемными лазерами. В частности, их отличает отсутствие температурной зависимости, низкий порог генерации лазерного излучения и более узкое распределение коэффициента усиления по частотам, что было подтверждено последними исследованиями тонкопленочных композитов из нанокристаллов CdSe в матрице окиси титана, получаемых из раствора [36].

Говоря об оптических применениях наноматериалов, можно упомянуть некоторые коммерчески производимые косметические продукты, например защитные кремы, содержащие наночастицы ZnO_2 , которые поглощают УФ-излучение Солнца. К этому же классу продуктов можно отнести ткани из полиамидных волокон с добавлением наночастиц TiO_2 (диаметром около 500 нм), которые также используются для защиты от УФ-излучения.

Важные технические применения могут найти тонкопленочные солнечные батареи из поглощающих свет наноматериалов, в которых солнечная энергия может быть преобразована в электрическую за счет процессов разделения зарядов. Поглощающий слой может быть создан из неорганического полупроводникового материала, положение запрещенной зоны в котором соответствует спектру падающего излучения, причем зона может быть специально «подогнана» под спектр Солнца. С другой стороны, поглощение света может также осуществляться молекулами органического красителя с высоким коэффициентом поглощения (подобно молекулам хлорофилла в листьях растений), но этот процесс также требует какого-то механизма разделения зарядов. Солнечная батарея может быть создана и на основе слоистой структуры, в которой каждый из слоев эффективно поглощает только узкую часть падающего излучения. Технологические проблемы создания таких устройств связаны с разработкой и изготовлением крупных по размеру листов или слоев, которые не должны содержать дефекты (образно говоря, не создавать «коротких замыканий» в структуре), а также с подавлением всех процессов рекомбинации зарядов, что обычно значительно понижает эффективность всех солнечных батарей.

Когда-то великий Томас Эдисон сумел создать электрическую лампу накаливания на основе принципа излучения черного тела, помещая полученные из стволов бамбука углеродные волокна в вакуумные стеклянные сосуды. Углеродные нити из бамбука были очень хрупкими, а сами лампы очень быстро темнели под

воздействием паров углерода, что и вынудило исследователей разработать современные лампы с вольфрамовой нитью. Забавно, но спустя десятилетия мы вновь возвращаемся к углероду, пытаясь создать нити из наноуглеродных трубок с одной или двумя стенками [37]. Эксперименты показали, что на этой основе можно создать источники освещения, превосходящие по экономическим и яркостным параметрам современные лампы накаливания. Например, излучаемый такими источниками свет по спектру представляет сочетание излучения черного тела и электролюминесценции, что (при одинаковой температуре) обеспечивает более эффективное преобразование электрической энергии в видимый свет. Кроме этого, оказалось, что лампы с наноуглеродными нитями являются очень долговечными и удобными при эксплуатации. При испытаниях они легко выдержали более 5000 переключений, а также (при изготовлении нитей после очистки от аморфного углерода и остатков катализатора) смогли проработать более 360 часов при 25 В (~ 1400 К) без заметных признаков испарения и т.п.

11.3. Надежды, опасности и разочарования

11.3.1. Нужна ли нанотехнология вообще?

Правительство и промышленные компании постоянно заверяют нас в необходимости развития нанотехнологий, обещая, что полученная польза оправдывает значительные капиталовложения. Руководители страны и промышленности хотят, как обычно, разумно распорядиться налоговыми поступлениями и заодно повысить общие доходы населения. Но сводится ли проблема развития науки только к денежным расчетам? Вообще говоря, на свете есть множество вещей, которые делаются без всякой мысли о прибыли, доходах и пользе. Есть множество вопросов, которые не имеет смысла задавать себе и другим: полезно ли ходить на футбольные матчи? зачем мы устанавливаем в парках скульптурные фигуры или памятники? приносит ли прибыль прослушивание музыкальных произведений? Все люди понимают, что в жизни есть много предметов, поступков и видов деятельности, которые не приносят пользу и не нужны для физического выживания, но от которых никто не хочет отказываться. Обычно такие объекты и действия относятся к области культуры, к которой в широком смысле может быть отнесена и наука. Наука (подобно искусству, литературе или спорту) скорее может быть связана не с пользой и прибыльностью, а с проблемами определения идентичности человека вообще, то есть мы занимаемся ею не только ради денег, но и в стремлении понять законы жизни и собственное место в мире. Иными словами, качество нашей жизни, вообще говоря, не определяется только полезностью и повышением благосостояния.

С другой стороны, очевидно, что производимые нанотехнологией продукты и услуги в будущем будут играть постоянно возрастающую роль в повседневной жизни. Ниже я попытаюсь очень кратко рассмотреть некоторые показательные примеры, сформулировать свое отношение к отдельным аспектам проблемы, а также показать, какие цели развития нанотехнологий, на мой взгляд, являются реально достижимыми, а какие — просто мечтами и надеждами исследователей.

11.3.2. Проблемы здоровья и состояния окружающей среды

Нанотехнологии приведут к созданию в близком будущем множества новых изделий и материалов. В этом трудно пока усмотреть какую-то общую угрозу, но их появление (как и в случае любых других новых продуктов или материалов) требует разумной и всесторонней оценки. Например, мы не знаем, как будут реагировать на наночастицы биологические клетки и ткани наших организмов (возможно, некоторые из них будут использоваться в связанной форме, чтобы избежать прямого контакта). С другой стороны, некоторые из уже выпускаемых медицинских и косметических товаров также содержат микроскопические частицы, проникающие в организм, что заставляет нас вспомнить, что обычные пылинки и микрочастицы распространенных материалов (кварцевая пыль, асбест, дым и сажа) могут быть опасными в некоторых ситуациях и концентрациях. При этом серьезная и длительная опасность может быть связана именно с теми свойствами наночастиц, которые делают эти частицы привлекательными для исследователей и производителей. Например, наночастицы могут долго сохранять свою высокую химическую активность (что может означать иногда и просто токсичность), а также способность проникать через клеточные мембраны, и это делает их потенциально опасными агентами загрязнения окружающей среды [1]. Интересно, проверял ли кто-нибудь токсикологическое воздействие наночастиц диоксида титана, которые уже применяются в солнечных очках из-за своей способности пропускать видимый свет и отражать ультрафиолетовую компоненту излучения?

Микрочастицы из загрязненной окружающей среды могут затем попадать в организм человека с продуктами питания или водой, не говоря уже о связанных с ними дополнительных проблемах переработки промышленных отходов, мусора и т.п. В качестве предварительной меры защиты от новых материалов можно пока рекомендовать разработку и введение тщательной системы проверки токсичности, возможностей переработки и накопления наночастиц в биологических объектах.

В этой связи можно лишь отметить, что организм человека в течение длительной биологической эволюции неоднократно подвергался воздействию различных наночастиц, так как фотохимические процессы в атмосфере, лесные пожары и многие другие естественные факторы постоянно способствуют выбросу в окружающую среду огромного числа разных типов частиц. В последние годы к этим источникам добавились выхлопные газы, многие изделия косметической и медицинской промышленности, краски и порошки копировальных аппаратов и т.п. Проблема, на мой взгляд, сводится к организации разумного контроля и оценки воздействия новых продуктов.

11.3.3. Этические и социальные проблемы

Большинство этических и социальных проблем, связанных с развитием нанотехнологий, не являются специфическими или уникальными, а скорее отражают то состояние общества с быстро развивающейся наукой и технологией, в котором человечество пребывает уже более столетия. Естественно, что при быстрых и серьезных изменениях в быту и общественной жизни всегда проявляются как положительные, так и отрицательные стороны прогресса. Во многих случаях создание новых производств и

продуктов приводит к безработице в определенных секторах экономики, а также создает новые, непредвиденные проблемы. Энтузиасты и сторонники нанотехнологий утверждают, что последние приведут к появлению новых, более дешевых и качественных товаров, а также будут способствовать значительному прогрессу медицины и здравоохранения. Описываемые ими перспективы позволяют надеяться, что новые технологии принесут существенную пользу бедным слоям населения и развивающимся странам, однако уже накопленный человечеством опыт предупреждает, что в реальной жизни многие научно-технические начинания привели лишь к новым проблемам и увеличивали степень общественного неравенства.

Кроме того, нельзя забывать, что мы практически ничего не можем сделать с возможным применением нанотехнологий для военных целей, тем более что многие из возможных применений возникнут на основе обычных научных проектов. На практике очень трудно провести грань между гражданскими и военными исследованиями и производствами, не говоря уже о том, что новые технологии вполне могут стать достоянием партийных организаций, групп или даже отдельных личностей. В качестве наглядного примера можно указать на попытки и угрозы применения в США биологического оружия, когда преступники рассылали по обычной почте микробы сибирской язвы, похищенные из исследовательских лабораторий. Эффективность оружия такого типа во многом связана с технологиями получения и обработки сверхтонких порошков. К сожалению, возможные нанотехнологические манипуляции с биологическим и химическим оружием не только создают серьезные угрозы, но и очень слабо поддаются проверке и контролю. Эффективность и гибкость многих видов оружия может быть значительно повышена за счет развития методов исследования и обработки получаемой информации. С другой стороны, развитие нанотехнологий уже приводит к появлению дешевых и эффективных датчиков, позволяющих, например, быстро выявлять наличие химического и биологического оружия и предпринимать соответствующие защитные меры. На основе новых технологий создаются новые легкие виды военного обмундирования, не только повышающие боевую оснащенность и скрытность военнослужащих, но и обеспечивающие первую медицинскую помощь, выживаемость и т.д. [1].

Довольно серьезную угрозу существующим социально-общественным отношениям могут представлять постоянно возрастающие возможности сбора и обработки самой разнообразной информации, связанной с разными аспектами общественной и личной жизни. Технический прогресс в информационных технологиях привел к тому, что в настоящее время можно очень легко собрать обширную информацию, касающуюся всех сторон жизни отдельных граждан. Обычно считается, что такой сбор информации позволяет более эффективно бороться с организованной преступностью и терроризмом, однако нельзя забывать, что накопление информации серьезно угрожает традиционному стремлению демократических обществ к сохранению права на неприкосновенность личной жизни. Помимо этого, обладающие важной и всесторонней информацией лица или организации могут начать использовать ее для других целей, что может создать в обществе совершенно новые источники политического и экономического влияния.

Беспокойство общественности относительно бурного развития нанотехнологий во многом объясняется также неожиданным и не очень понятным характе-

ром новой науки, что можно легко проследить по дебатам относительно генных технологий. С одной стороны, считается, что эти технологии стали естественным продолжением той стратегии, которой всегда «придерживалась» сама природа, создавая естественные объекты (например, эффект лотоса). С другой стороны, нельзя не отметить ожесточение, которым сопровождаются многие публичные обсуждения проблем внедрения генетически модифицированных продуктов питания [38, 39]. В такой ситуации наиболее правильным решением будет открытое и реалистическое публичное обсуждение возникающих проблем с участием авторитетных экспертов, а любая раздражительность и возбуждение могут только усложнить проблемы. Было бы очень жалательно также, чтобы ответственные государственные организации регулярно выпускали отчеты, разъясняющие положение дел, правила регулирования разногласий, а также откровенно предупреждали о наличии или возможности существования сложностей и опасностей при реализации планов.

11.3.4. Не является ли нанотехнология миражом?

Некоторые специалисты впадают в крайность и называют развитие нанотехнологий миражом, на что можно ответить только простыми и ясными доводами. Согласимся, многие идеи нанотехнологии кажутся сейчас странными и далекими от реальности, однако никто не может в настоящее время серьезно оценить перспективы будущих технологий столь сложного типа. Только история и реальное развитие техники позволят оценить реальность замыслов и понять истинную ценность конкретных проектов и планов.

Мне кажется, что сейчас не стоит даже спорить о будущем нанотехнологии. Факт состоит в том, что на основе творческого подхода, соизидательности и смелости воображения ученых возникло новое направление науки и технологии, и оно успешно воплощается в жизнь, на что уже потрачено множество усилий и денежных средств. Тысячи ученых сейчас разрабатывают казавшиеся ранее почти невозможными проекты и своим упорным трудом стараются воплотить мечты в реальность. Их коллективный мозг сейчас является основным двигателем прогресса, и, безусловно, конечный результат их общей деятельности будет сильно отличаться от предсказаний самых опытных экспертов. Поэтому нам не стоит смешивать вымыслы и желания с фактами, а следует дать возможность проявиться творческому началу в человеке!

Ключевые моменты

- Наноматериалы обычно термодинамически менее стабильны, чем их объемные аналоги, вследствие чего синтез таких материалов следует проводить при кинетическом контроле процесса и достаточно низких температурах.
- Медицинские применения наноматериалов связаны с их введением в липосомы, направленной доставкой в организме (с использованием магнитных частиц-носителей), использованием в качестве агентов повышения контрастности и гипотермическим разрушением опухолевых тканей.

- В связанных с охраной окружающей среды технологиях наноматериалы применяются для связывания радионуклидов, фильтрации ультратонких частиц, иммобилизации катализаторов, в фотокатализе и при создании разнообразных датчиков.
- Применения наноматериалов во многих случаях опережают развитие и применение самих нанотехнологий.
- Углеродные нанотрубки представляют собой очень перспективный материал для механического упрочнения и создания разнообразных элементов наноэлектроники.
- Большие перспективы имеет развитие спинтроники, то есть электроники, связанной с комбинированным использованием спина и заряда электронов. Специалисты надеются, что на этой основе будут созданы новые электронные устройства очень малых размеров с высоким быстродействием и низким уровнем потребления энергии.
- Фотонные кристаллы представляют собой периодические наноструктуры, погруженные в среду со значительно отличающимся значением коэффициента оптического преломления. При некоторых специально подобранных условиях на основе фотонных кристаллов можно создать материалы, характеризующиеся отрицательным эффективным коэффициентом преломления.
- Известно, что микрочастицы многих веществ (кварц, волокна асбеста, частицы дыма и сажи) являются опасными для здоровья человека. Поэтому при разработке содержащих микрочастицы наноматериалов, которые наносятся на кожу или могут попасть в организм при вдыхании, следует уделять особое внимание проблемам безопасности.
- Нанотехнологии могут заметно изменить окружающий нас мир, в результате чего в обществе могут возникнуть серьезные социальные и этические проблемы.

Литература общего назначения

- Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, *The Royal Society and The Royal Academy of Engineering*, July 2004.
- V. Balzani, M. Venturi and A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Burhman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D.M. Treger, Spin-tronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science*, 2001, **294**, 1488.
- S.-Y. Wang and R. Stanley Williams, (eds), *Appl. Phys. A*, 2005, **80** (issue 6), 1133–1389.

Цитированная литература

1. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, *The Royal Society and The Royal Academy of Engineering*, July 2004.
2. R. Haag, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 280.

3. Q.A. Pankhurst, J. Conolly, S.K. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167.
4. K.E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, New York, 1986.
5. C. Phoenix and E. Drexler, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 869.
6. M.C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker and J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 2003, 1613.
7. J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 2005, 1507.
8. A.M. Fennimore, T.D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, M.S. Fuhrer, J. Cumings and A. Zettl, *Nature*, 2003, **424**, 408.
9. Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, K.F. Kelly and J.M. Tour, *Nano. Lett.*, 2005, **5**, 2330.
10. P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin and C. Zakri, *Nano. Lett.*, 2005, **5**, 212.
11. B.C. Regan, S. Aloni, R.O. Ritchie, U. Dahmen and A. Zettl, *Nature*, 2003, **428**, 924.
12. N. Hirokawa, *Science*, 1998, **279**, 299.
13. R.L. Cross, *Nature*, 2004, **427**, 407.
14. B. Bensaude-Vincent, *HYLE – Internat. J. Philos. Chem.*, 2004, **10**, 65.
15. A.K. Schmid, N.C. Barthlet and R.Q. Hwang, *Science*, 2000, **290**, 1561.
16. G. Moore, *Electronics*, 1965, **38**(8), 19 April.
17. R.P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22; *J. Micromech. Syst.*, 1992, **1**, 60. www.zyvex.com/nanotech/feynman.html.
18. R. Bennowitz, J.N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J.L. McChesney, D.Y. Petrovykh and F.J. Himpsel, *Nanotechnology*, 2002, **13**, 490.
19. S.R. Forrest, *Nature*, 2004, **428**, 911.
20. B. Xu, X. Xiao and N.J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5370.
21. Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan and P. Sheng, *Science*, 2001, **292**, 2462.
22. A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakeshi and C. Dekker, *Science*, 2001, **294**, 1317.
23. J. Kong, N.R. Franklin, Ch. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science*, 2000, **287**, 622.
24. P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, *Science*, 2000, **287**, 1801.
25. Y. Wang, K. Kempa, B. Kimball, J.B. Carlson, G. Benham, W.Z. Li, T. Kempa, J. Rybczynski, A. Herczynski and Z.F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 2607.
26. K.B.T. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, F. Peauger, J.-P. Schnell, L. Gangloff, P. Legangeux, D. Dieumegard, G.A.J. Amaratunga and W.I. Milne, *Nature*, 2005, **437**, 968.
27. K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono, *Nature*, 2005, **433**, 47.
28. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Burhman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D.M. Treger, *Science*, 2001, **294**, 1488.
29. B. van Wees, *Nature*, 2005, **437**, 1249.
30. C.P. Weber, N. Gedik, J.E. Moore, J. Orenstein, J. Stephens and D.D. Awschalom, *Nature*, 2005, **437**, 1330.
31. Y.K. Kato, R.C. Myers, A.C. Gossard and D.D. Awschalom, *Science*, 2004, **306**, 1910.
32. J. Wunderlich, B. Kästner, J. Sinova and T. Jungwirth, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 047204.
33. M.C.K. Wiltshire, *Science*, 2001, **292**, 60.
34. R.A. Shelby, D.R. Smith and S. Shultz, *Science*, 2001, **292**, 77.
35. P.V. Parimi, W.T. Lu, P. Vodo and S. Sridar, *Nature*, 2003, **426**, 404.

- 2003, 36,
hor Books,
mun., 2003,
and A. Zettl,
5, 5, 2330.
oulin and C.
3, 428, 924.
www.zyvex.com/
D.Y. Petrovykh
ang, C.T. Chan
317.
H. Dai, *Science*,
1801.
Li, T. Kempa,
2607.
P. Legangeux,
968.
47.
ar, M.L. Roukes,
schalom, *Nature*,
2004, 306, 1910.
2005, 94, 047204.
36. H.-J. Eisler, V.C. Sundar, M.G. Bawendi, M. Walsh, H.I. Smith and V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 4614.
37. J. Wei, H. Zhu, D. Wu and B. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 4869.
38. *Nature*, 2003, **424**, 237 (Editorial).
39. G. Brumfiel, *Nature*, 2003, **424**, 246.

Дополнительная литература

- 1* *Нанотехнологии. Азбука для всех* / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
2* Ю. Альтман. *Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений* / Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2008. – 424 с.
3* Ю.И. Головин. *Введение в нанотехнику*. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
4* Г.Б. Сергеев. *Нанохимия*. – М.: КДУ, 2007. – 336 с.
5* Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы*. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
6* Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии* / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004 (2006, 2008). – 328 с.

Послесловие

Влияние размерных эффектов и поверхностей раздела на физико-химические свойства консолидированных наноматериалов

Изучение размерных эффектов (то есть влияния характерных размеров зерен, частиц, фазовых составляющих, пор и др. на свойства материалов и веществ) давно в центре внимания химиков, физиков, материаловедов и механиков. Достаточно привести следующие хорошо известные соотношения Лапласа, Томсона (Кельвина), Гиббса—Оствальда, Толмена, Дж. Томсона и Холла—Петча, связывающие соответственно капиллярное давление (P), давление насыщенного пара (p), предельную растворимость (C), поверхностную энергию (σ), проводимость (λ) и твердость (H) соответственно с радиусом пор или включений (r), толщиной пленок (h) и величиной зерен или кристаллитов (L):

$$P = 2\sigma/r, \quad (1)$$

$$p(r) = p_0 \exp(2\sigma\Omega/rRT), \quad (2)$$

$$C(r) = C_0 \exp(2\sigma\Omega/rRT), \quad (3)$$

$$\sigma(r) = \sigma/(1 + 2\xi/r), \quad (4)$$

$$\lambda(h) = 0,5 \lambda_0 f [\ln(1/f) + 1,5], \quad (5)$$

$$H(L) = H_0 + AL^{-0,5}, \quad (6)$$

где p_0 — равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью, C_0 — равновесная растворимость объекта с плоской поверхностью, Ω — атомный (молярный) объем, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, ξ — постоянная Толмена, λ_0 — проводимость крупнокристаллического материала (толстой пленки), $f = h/l_0$, l_0 — длина свободного пробега носителя ($f < 1$), H_0 и A — некоторые постоянные. С развитием работ по нанопроблематике вопрос о применимости этих соотношений для наноинтервала (то есть при характерных размерах менее ~ 100 нм) и вообще о природе размерных эффектов в нанообъектах стал предметом пристального внимания исследователей и нашел отражение в ряде многих статей, обзоров и монографий (см., например, [1–21]). Проблема размерных эффектов представляется одной из основных в современном наноструктурном материаловедении, охватывая практически все разновидности наноматериалов [13, 15, 22].

Интересны также размерные эффекты в консолидированных наноматериалах, где нанозерна (нанокристаллиты) находятся не в изолированном или слабосоединенном состоянии, а образуют компакты, пленки и покрытия. Такие материалы могут быть получены методами порошковой и пленочной технологий, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния и другими приемами. Проявления размерных эффектов в таких материалах характеризуются следующими главными особенностями [13]:

СВОЙСТВА

зерен, частот (частот) давно достаточно (достаточно) (Кельдывающие (р), пре- (λ) и твер- пленок (h)

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)
- (6)

остью, C_0 — мный (мо- ра, ξ — по- риала (тол- , H_0 и A — рос о при- ерных раз- нообъектах ение в ряде ма размер- оструктур- номатериа-

номатериа- м или сла- . Такие ма- ехнологий, изацией из- эффектов нности-

- с уменьшением размера структурных составляющих значительно возрастает роль поверхностей раздела, и нетрудно показать, что доля последних в общем объеме составляет $\sim 6b/L$, где $2b$ — ширина границы (приграничной зоны), обычно принимаемая около 1 нм. При величине кристаллитов L (L — условный верхний предел для наноматериалов) 10^3 , 10^2 и 10 нм доля поверхностей раздела существенно возрастает (от 0,3 до 3% и 30% соответственно);
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут существенно отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических объектов, причем в наноматериалах, кроме обычных границ зерен, надо учитывать и возрастающее количество тройных стыков, а также разнообразие поверхностей раздела в гибридных материалах (типа неорганические–органические объекты и др.);
- с уменьшением размера кристаллитов, частиц и т.д. их размер может быть соизмеримым с характерным размером некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, что начало рассматриваться применительно к тонким пленкам еще в начале прошлого века — соотношение типа (5));
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда, например, размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля λ_n ($\lambda_n = h/\sqrt{2m^*E}$, где h — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона, E — энергия носителей). С учетом известных значений m^* и E квантовые размерные эффекты для металлических наноматериалов могут проявляться в свойствах, связанных, например, с проводимостью, лишь при размере кристаллитов менее ~ 1 нм; для полупроводников (в частности, узкозонных соединений типа InSb) и полуметаллов (Bi) величина λ_n значительно больше (около 100 нм);
- в силу особенностей технологии и неравновесности наноматериалов влияние размерных эффектов часто маскируется другими факторами (остаточные напряжения, пограничные сегрегации, неравновесные фазы, распределение кристаллитов по размерам, текстура, состояние границ и др.), и выделение роли размерных эффектов в чистом виде, по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами, является гораздо более сложной задачей.

Указанные особенности могут оказывать влияние на ход зависимостей типа *свойство — размер зерна*. Изучение влияния размера кристаллитов на свойства наноматериалов во многих случаях выявило наличие на этих зависимостях особых точек типа перегибов, существование которых может быть связано с различными причинами (изменение механизма размерного влияния, прогрессирующее накопление межкристаллитных сегрегаций и др.) и далеко не всегда предсказуемо.

По сравнению с предыдущими работами [1, 2, 7, 13, 15, 22], к настоящему времени накопилось много новых результатов, в том числе и для таких не рассматриваемых ранее объектов, как нанотрубки и нанопроволоки. С учетом многочисленных данных об изолированных наночастицах (см., например, моногра-

фии [10, 18, 20, 21]) в обзоре анализируются и обобщаются новые данные по их термодинамическим характеристикам, включая сведения о фазовых равновесиях. Кроме того, рассматриваются также некоторые особые свойства наноструктурных пленок, трубок, проволок и массивных компактов, изготовленных из металлов, сплавов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и частично полупроводников. Выбор обусловлен научными интересами авторов, а также стремлением продолжить рассмотрение намеченных ранее [1, 2] вопросов, посвященных в основном консолидированным наноматериалам. С другой стороны, некоторые проблемы (например, механические, каталитические и биологические свойства наноматериалов, а также аспекты, связанные с кластерами и полимерами) требуют отдельного детального изложения, здесь не рассматриваются, хотя в некоторых случаях эти сведения отчасти привлекались, в частности, для обсуждения вопроса о поверхностной энергии.

Поверхностная энергия

Эта характеристика, помимо фундаментального значения, важна для многих материаловедческих и технологических приложений (например, расчет диаграмм состояния; оценки разрушения, размола, растворения, смачивания, образования зародышей; коагуляция и коалесценция при самоорганизации и др. Применительно к коллоидной химии подробнее см. [4]). В этой связи выявление характера изменений σ в наноразмерном интервале приобретает особое значение.

Начиная с Толмена (1949 г.), теоретически этот вопрос рассматривался во многих работах с использованием разнообразных химических и физических подходов, хотя во многих случаях это разделение, разумеется, носит условный характер (см., например, [8, 9, 16, 19, 23–28, 31, 32]). Не описывая детали этих расчетов, охарактеризуем в целом эти результаты. По А.И. Русанову [19], зависимость поверхностной энергии наночастицы от радиуса кривизны имеет вид

$$\sigma(r) = -\rho r^2 \omega / 24 [1 - \ln(2r)/r^2 - 1/16r^4], \quad (7a)$$

где ρ – плотность, ω – постоянная Лондона. Выражение (7a) обнаруживает монотонное возрастание σ наночастицы с ее размером. Поправка $g(r)$ к обычному значению σ , нормированная на величину капиллярного давления (1), равна

$$g(r) = [2\ln(2r) - 1 + 1/4r^2] / [2r^2 - 2\ln(2r) - 1/8r^2]. \quad (7b)$$

Для больших частиц эта поправка очень мала и становится заметной (~ 10%) лишь при $r < 5$ нм.

В работах В.М. Самсонова и сотрудников [23, 24] размерная зависимость поверхностной энергии (поверхностного натяжения) наночастиц и нанокристаллов аппроксимируется двумя формулами

$$\sigma(r) = \begin{cases} Kr & \text{при } r < r_0 \\ \sigma_0 & \text{при } r > r_0 \end{cases}, \quad (8)$$

где r_0 — критический радиус, составляющий 2–10 нм, K — коэффициент пропорциональности. Первая из этих формул совпадает с соотношением А.И. Русанова, предложенным еще в 60-х годах прошлого столетия.

По Вайссмюллеру [8, 9], для сферического изолированного нанокристалла диаметром $2r$

$$\sigma(r) = \sigma_0(1 - t/r), \quad (9)$$

где t — толщина приповерхностного слоя, в котором локализована избыточная свободная энергия. Оценки показывают, что при разумных значениях $t \sim 0,35$ нм и $2r = 5$ нм снижение σ_0 составляет $\sim 14\%$, то есть примерно совпадает с оценками по формуле (7а). В серии работ М.Н. Магомедова [25, 26] получены соотношения, связывающие поверхностную энергию с размером и формой n -мерных нанокристаллов с учетом параметра формы и температуры. Так, для ГЦК-структур при количестве атомов 10^3 ($r_{Ag} \sim 1,5$ нм) снижение σ составляет $\sim 4\%$, причем переход к некубическим нанокристаллам несколько повышает разность $\sigma_0 - \sigma$.

В ряде китайских работ (см., например, [27, 28]) также отмечено снижение σ с уменьшением размера нанокристаллов. Так, расчетные зависимости $s = f(r)$ для наночастиц серебра и сульфида свинца свидетельствуют о снижении s начиная со значений D примерно 15 и 10 нм соответственно. Опытные данные [29, 30], полученные при исследовании испарения наночастиц Ag и PbS ($D = 7\text{--}40$ нм) с обработкой результатов по формуле Томсона (2), оказались выше табличных значений ($s_{Ag} \sim 1,15$ Дж/м²; $s_{PbS} = 1\text{--}1,4$ Дж/м²). Это дало основание авторам работ [29, 30] утверждать, что уменьшение радиуса наночастиц сопровождается не уменьшением, а ростом поверхностной энергии (см. также [31, 32]). Однако электрохимические измерения [33] выявили следующие значения σ для наночастиц Ag (средние значения): $\sim 0,2$ Дж/м² ($r = 50$ нм) и $\sim 0,7$ Дж/м² ($r = 150$ нм), так что опытные данные [29, 30], по всей видимости, содержат какую-то систематическую ошибку.

Следует отметить, что эксперименты по выявлению размерных зависимостей поверхностных свойств нанообъектов достаточно сложны в связи с трудностью получения и аттестации свойств исходных образцов или их возможных изменений в процессе измерений. Многие исследователи (см., например, [27]) считают, что высокие значения σ в опытах [29, 30] связаны с влиянием окружающей среды, тем более что эти результаты были получены на наночастицах с размерами, гораздо большими критического значения r_0 , ниже которого, согласно оценкам [8, 9, 16, 19, 23, 24, 27], ощущается снижение σ .

Преимущественно все описанные выше результаты относятся к изолированным наночастицам. К сожалению, данные о поверхностном натяжении на границах зерен наноматериалов, по сравнению с тем, что сообщалось ранее [1, 13], практически не пополнились. По мнению [8, 9], применительно к консолидированным наноматериалам соотношение (9) может быть переписано в виде

$$\sigma(r) = \sigma_0(1 + t/(r - t)), \quad (10)$$

что меняет характер изменения размерной зависимости σ . Кроме того, ситуация осложняется и тем, что необходимо также учитывать прогрессирующее влияние

тройных стыков и снижение роли межзеренных границ в наноструктуре при размере зерен менее ~ 6 нм [13]. Для металлов компьютерное моделирование с учетом вклада тройных стыков показало, что уменьшение величины нанозерен сопровождается снижением избыточной граничной энтальпии, то есть уменьшением граничного поверхностного натяжения [34]. Это качественно подтверждается и опытными данными по измерению граничного поверхностного натяжения сделана в интервале значений $L = 8-23$ нм (ранее аналогичные результаты были получены также применительно к наносплавам $Ni_{30}P_{20}$) [35].

Интересные расчетные результаты межфазной поверхностной энергии для нанометровых пленок в системе Ag-Ni были получены в работе [36]. Межфазная поверхностная энергия выражалась в виде суммы химической компоненты, отражающей энергию связи атомов Ag и Ni на поверхности раздела, и упругой компоненты, обязанной различием в упругих свойствах несовпадению периодов решетки и ориентации. Расчеты показали, что уменьшение толщины пленок приводит к снижению химической компоненты γ и к повышению ее упругой компоненты, а в целом сопровождается снижением суммарной межфазной поверхностной энергии. При уменьшении толщины пленок с ~ 1 до $0,4$ нм эта величина снижается с $0,9$ до $\sim 0,7$ Дж/м².

Проиллюстрировать роль размерных эффектов в поверхностных процессах можно на примере смачивания, которое, как известно, характеризуется краевым углом θ , определяемым из следующего соотношения (закон Юнга)

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{жк}}) / \sigma_{\text{жг}}, \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{т}}$, $\sigma_{\text{жк}}$ и $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностные энергии на межфазных границах твердого тела с газом и жидкостью и поверхностное натяжение жидкости на границе с газом соответственно. В случае нанокapель в уравнение равновесия, на котором основано соотношение (11), нужно вводить дополнительное слагаемое, и выражение для равновесного краевого угла принимает вид

$$\cos \theta^* = \cos \theta - k / \sigma_{\text{жг}} r, \quad (12)$$

где k — линейное натяжение ($10^{-7}-10^{-6}$ мН) [37]. Легко показать, что эта поправка становится значимой при радиусе нанокapель менее ~ 10 нм. Шероховатость поверхности на уровне нановыступов также оказывает влияние на θ [21].

Условием проникновения или возникновения жидких прослоек на границах зерен (фаз) является выполнение соотношения

$$\sigma_{\text{ж}} \geq 2\sigma_{\text{жк}} \cos \Psi/2, \quad (13)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностная энергия соприкасающихся зерен ($i = j$) или фаз ($i \neq j$), Ψ — двугранный (или диэдральный) угол.

Температура плавления. Фазовые превращения. Диаграммы состояния

Уже давно было отмечено существенное понижение температуры плавления для наночастиц и тонких пленок как результат увеличения амплитуды атомных колебаний в поверхностных слоях. Для теоретического описания размерных эффек-

тов при плавлении предложен ряд соотношений (см., например, [13, 14, 18, 20, 21, 37–42]), часть из которых приведена ниже:

$$T_m(r)/T_m = \exp[-2S_m/3R(r/r_0 - 1)], \quad (14)$$

$$S_m(r)/S_m = 1 - 1/(r/r_0 - 1), \quad (15)$$

$$H_m(r)/H_m = \exp[-2S_m/3R(r/r_0)] [1 - 1/(r/r_0 - 1)]^{-1}, \quad (16)$$

$$T_m(h)/T_m \sim 1 + 2(\sigma_x - \sigma_f)/H_m h, \quad (17)$$

где T_m , S_m и H_m — температура, энтропия и энтальпия плавления. Параметры с переменными r и h относятся к частицам радиусом r или к пленкам толщиной h ; R — универсальная газовая постоянная; r_0 — радиус частицы, при котором ее свойства не отличаются от свойств массивного материала (очевидна применимость этих формул лишь для значений $r/r_0 > 1$). Практически для всех предложенных формул характерна зависимость температуры плавления от радиуса или толщины по закону $1/r(h)$. Последние работы расчетного плана были направлены на различные уточнения: влияние формы частиц и их изолированности по отношению к подложке [41], роль фрактальной структуры [42], влияние аморфного состояния [40] и др. Показано, в частности, что зависимости $T_m = f(r)$ могут иметь и немонотонный характер [38, 40], хотя физическая причина таких отклонений и их экспериментальное подтверждение нуждаются в дополнительных исследованиях.

В работе [43] из простых геометрических соображений и с использованием общего выражения типа $T_m(r) = T_m(1 - N/2n)$, где N — число поверхностных атомов нанотела, n — общее число атомов, было оценено изменение T_m для сферической наночастицы, нанопроволоки и нанопленки с одинаковыми характерными размерами. Вышеприведенное выражение основывается на пропорциональности T_m энергии когезии, а последняя рассматривается как сумма объемного и поверхностного вкладов. Величины N/n для сферической частицы, проволоки и пленки равны соответственно $4d/D$, $8d/3l$ и $4d/3h$, где d — диаметр атома, D — диаметр частицы, l — диаметр проволоки и h — толщина пленки, то есть при $D = l = h$ для одного и того же материала самое большое снижение T_m будет в случае наночастиц и несколько меньше соответственно у нанопроволок и нанопленок. Экспериментальные данные для нанопроволок и нанопленок индия в основном подтвердили эти простые оценки.

Для наночастиц (нанопроволок и нанопластинок), расположенных в матрице другого материала, уменьшение характерного размера может проявляться не только в уменьшении температуры плавления, но и в увеличении последней (в английской литературе это явление называется *superheating*). Уменьшение или повышение температуры плавления в матричных объектах определяется ситуацией на поверхностных разделах, то есть определяется уровнем разориентации и напряженного состояния на межфазных границах наноконструкций, зависит от различий в коэффициентах термического расширения, упругих характеристиках и значений плотности в твердом и жидком состояниях; определенную роль могут также играть эффекты капиллярности. Повышение T_m нанообъектов наблюдалось в системах Ag–Ni (матрица) [44], Ge–SiO₂ (матрица) [45], Pb (In)–Al (матрица) [46, 47].

Для изучения особенностей взаимодействия на поверхностных разделах в наноматериалах широко применяются методы просвечивающей электронной микро-

скопии, в том числе и приемы высокого разрешения. Особенно интересны результаты для систем на основе Al, в которых отмечено как понижение T_m (при получении объектов исследования методом высокоэнергетического размола), так и увеличение T_m (для тех же объектов после отжига или полученных спинингованием).

На рис. 1 (см. цв. вклейку) приведено изменение T_m в системе In-Al для слущая индиевых наночастиц, полученных методами высокоэнергетического размола и спинингованием. Отчетлива видна доминирующая роль морфологии включений в характере их плавления. Как свидетельствуют электронно-микроскопические исследования, для наночастиц, полученных размолом, характерно отсутствие фасетирования на поверхности, то есть отсутствие когерентности на межфазных границах и, следовательно, высокие значения межфазной поверхностной энергии и снижение T_m с уменьшением размера частиц. Наличие фасетирования, то есть когерентность на поверхностях раздела, заметно для объектов, полученных спинингованием (или отожженных в случае Pb-Al [46]), и приводит к снижению межфазной поверхностной энергии и повышению T_m с уменьшением d .

В работе [48] предлагается следующее соотношение для T_m нанопроволок и нанопластинок в матрицах

$$T_m(l, h)/T_m = 1 - 3c(2 - p - pq)/8, \quad (18)$$

где $c = N/n$, p – параметр межфазного взаимодействия в системе включение – матрица ($p = 1, 0,5$ и 0 соответственно для когерентных, полуккогерентных и некогерентных поверхностей раздела), $q = E_m/E_1$ – отношение энергий когезии материалов матрицы и включений. Под когерентными границами здесь понимаются поверхности раздела, сопрягающиеся по периодам решетки и другим физико-механическим свойствам; в некогерентных границах сопряжения нет, и, наконец, полуккогерентные границы – это промежуточный (или смешанный) вариант. Легко видеть, что качественно соотношение (18) соответствует результатам [46, 47], то есть температура плавления нанообъектов, когерентных с тугоплавкой матрицей, должна быть выше, чем у некогерентных. Для системы Pb-Al (матрица) получено неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных при рассмотрении снижения величины T_m в свинцовых нанопроволоках [48].

В дебаевском приближении проблема повышения T_m рассматривается также в работе [49], где анализируется изменение амплитуды среднеквадратичных атомных колебаний на поверхности и в объеме наночастиц, и на этой основе предлагается модификация соотношения Толмена (4).

Подробно особенности плавления и перегрева макро- и нанокристаллов обсуждены в обзоре [47].

Особенности поведения медных, железных и никелевых пленок на инертных подложках типа SiO_2 и Al_2O_3 были изучены в работах [39, 50], в которых сделаны попытки рассмотреть зависимость T_m от толщины пленок с учетом изменения энтальпии плавления, поверхностной энергии, а также поверхности раздела при плавлении. Процессы плавления – диспергирования пленок фиксировались путем измерения их электросопротивления и изучения поверхности пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что понижение темпе-

ратуры плавления тонких пленок связано с изменением поверхностной энергии и теплоты плавления при фазовом переходе *твердое – жидкое*, а также с изменением поверхности раздела при диспергировании. Плавление пленок наступает локально, а затем распространяется фронтом и носит активационный характер, завися от температуры. Например, интервал спада проводимости при плавлении тонкой пленки меди (толщина 20 нм) при 803 К в 5 раз меньше, чем при 743 К [50].

Размерные эффекты, помимо температуры плавления, оказывают влияние и на другие фазовые превращения в наноматериалах (табл. 1). Как видно из приведенных данных, наиболее широко изученный объект – это оксид циркония. Изменение температуры фазового перехода тетрагональной модификации в моноклинную для этого оксида, стабилизированного небольшими добавками Y_2O_3 , изучено для порошков и спеченных брикетов с различной величиной наночастиц (80–200 нм) и нанокристаллитов (200–1000 нм) [63]. В рамках термодинамического подхода были получены следующие соотношения, связывающие значения критических значений размеров наночастиц (d_c) и нанокристаллов (L_c) с температурой превращения (T)

$$1/d_c = \Delta H_b(1 - T/T_b)/(6\Delta\sigma), \quad (19)$$

$$1/L_c = \Delta H_b(1 - T/T_b)/(6\Delta\Sigma) + \Delta U_d/6\Delta\Sigma, \quad (20)$$

где ΔH_b и T_b – энтальпия и температура превращения для крупнокристаллического массивного образца, $\Delta\sigma$ и $\Delta\Sigma$ – разности поверхностных и граничных энергий для тетрагональной и моноклинной модификаций, ΔU_d – энергия деформации превращения [51, 63]. Экстраполяция данных [63] на комнатную температуру позволила получить следующие значения критических значений d и L (нм) для разных составов:

	0YSZ	0.5Y CZ	1.0YSZ	1.5YSZ
Частицы (d_c)	15	30	51	71
Спеченные брикеты (L_c)	–	70	100	155

Таблица 1. Некоторые из наноматериалов с нехарактерным фазовым составом [51]

Объект	Тип решетки		Авторы
	Обычный фазовый состав при стандартных условиях	Фазовый состав в наноматериалах	
Co	ГПУ (α -Co)	ГЦК (β -Co)	[52]
Ti	ГПУ (α -Ti)	ОЦК (β -Ti)	[53]
Fe – Ni	Мартенсит	ГЦК (аустенит)	[54]
ZrO ₂	М	Т	[55–58]
TiO ₂	Рутил	Анализ	[59]
Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	[60]
Y ₂ O ₃	К (α -Y ₂ O ₃)	М (γ -Y ₂ O ₃)	[61]
CdSe, CdS	Вюрцит	NaCl	[62]
BaTiO ₃	К	Т	[59]
PbTiO ₃	К	Т	[59]

ГПУ – гексагональная плотноупакованная; ГЦК – гранецентрированная кубическая; ОЦК – объемноцентрированная кубическая; М – моноклинная; Т – тетрагональная; К – кубическая.

Тетрагональная модификация наблюдается в оксиде циркония, допированном оксидом иттрия, при характерных размерах менее указанных выше. Более высокие значения L_c связаны с различиями в значениях поверхностных и граничных энергий, а также влиянием энергии деформации.

Уменьшение размера кристаллитов влияет и на характер мартенситного превращения в сплавах Fe-Ni и Ti-Ni-Co, снижая температуру его начала, подавляя эти переходы в процессе охлаждения при определенных критических значениях L [64]. Если в объектах с размером кристаллитов более критического мартенситный переход протекает по эстафетному механизму, то при $L \sim L_c$ происходит «запирание» перехода, а при $L < L_c$ превращение не реализуется, поскольку размер зародыша превышает размер кристаллита. Объемная доля мартенсита (M) от величины кристаллитов зависит по закону

$$M = M_0 - K_m L^{-0.5}, \quad (21)$$

совпадающим по форме с формулой Холла-Петча (6) (M_0 и K_m — некоторые постоянные).

В тонких пленках наличие неравновесных фаз было замечено давно. Б.Я. Пинес и А.И. Бублик еще более 50 лет назад из термодинамических соображений определили условие фазового перехода при изменении толщины тонких пленок [65]. При толщине менее критической (h_0) в пленках могут возникать нехарактерные фазы, что связано с влиянием вклада избыточной свободной энергии. Величина h_0 определяется из следующего соотношения

$$h_0 = (\sigma_1 - \sigma_2)/(F_2 - F_1), \quad (22)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к равновесной и неравновесной фазам, а σ_i и F_i — поверхностная энергия и свободная энергия этих фаз. Оценки h_0 по формуле (22) приводили к вполне правдоподобным результатам ($h_0 \sim 10$ нм).

Основная идея работы [65], при различных подходах к оценке влияния r (h) наночастиц или тонких пленок на их общую свободную энергию (то есть с учетом вклада поверхности), была использована затем во многих работах для оценки значения критического размера нанообъектов. Например, конкретные расчеты некоторых особенностей диаграмм состояния в ультрадисперсных системах были проведены И.Д. Мороховым, Л.И. Трусовым и др. [66]. Работы [65, 66] сейчас практически забыты и, к сожалению, не цитируются ни в современных отечественных, ни тем более в зарубежных публикациях.

Изучение фазового состава в тонких объектах получило особое распространение в связи с широким применением многослойных пленок (так называемых сверхрешеток), состоящих из сотен слоев в пределах общей толщины порядка нескольких микрон (системы Ti-Al (Nb, Zr), TiN-AlN (NbN), Fe-Cr и др.). На рис. 2 показаны три фазовые области, наблюдаемые в многослойных пленках Zr/Nb в зависимости от объемной концентрации и суммарной толщины индивидуальных слоев ($\lambda_\Sigma = h_{Nb} + h_{Zr}$) [67].

Расчеты интегральной свободной энергии учитывали как различие в межфазной поверхностной энергии метастабильных и стабильных компонентов, так

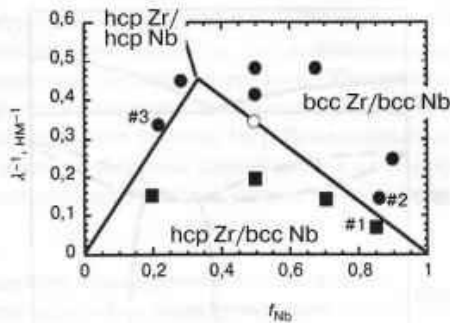


Рис. 2. Диаграмма, иллюстрирующая фазовый состав многослойных пленок Zr/Nb в зависимости от объемной доли ниобия f_{Nb} и «шага» сверхрешетки (суммы толщин индивидуальных слоев $\lambda_s = h_{\text{Nb}} + h_{\text{Zr}}$) [67]. Точками на графиках нанесены опытные данные; линии – результат расчетов, # 1 – область существования фаз ГПУ (hcp) – Zr и ОЦК (bcc) – Nb; # 2 – область существования фаз ОЦК – Zr и ОЦК – Nb; # 3 – область существования фаз ГПУ – Zr и ГПУ – Nb

и энергию деформации, связанную с особенностями упругих свойств и дислокационного строения компонентов (результаты расчетов на рис. 2 нанесены в виде линий). Опытные результаты (точки) были получены на основе рентгеноструктурных и микродифракционных исследований. Как видно, совпадение расчетных и экспериментальных результатов вполне удовлетворительное. Равновесные фазы (ГПУ – Zr и ОЦК – Nb) наблюдались только в области # 1, причем влияние содержания ниобия на величину λ является немонотонным. При концентрации Nb < 30 об% в области малых значений λ_2 наблюдается неравновесная фаза ГПУ – Nb (область # 3), а для Nb > 30 об% выявляется неравновесная фаза ОЦК – Zr (область # 2).

К настоящему времени описано несколько примеров по расчету и экспериментальным данным влияния размерных эффектов на диаграммы состояния в целом или по крайней мере в отдельных частях последних (см., например, ZrO₂–Y₂O₃ [51], Pb–Bi [68], фазовая диаграмма углерода [69–71], TiB₂–TiN [72], TiB₂–B₄C [73], диаграммы состояния металл–водород [74]). На рис. 3 приведена псевдобинарная диаграмма состояния TiB₂–TiN, для которой в равновесном виде при комнатной температуре характерна крайне малая растворимость компонентов друг в друге, что, по рентгенофазовым данным, существенно меняется в наноструктурных пленках (пунктирная диаграмма).

Снижение эвтектической температуры оценено в рамках приближения регулярных растворов, причем в величине свободной энергии твердой фазы был учтен вклад поверхностной избыточной энергии за счет нанокристалличности [75]. Оценочный характер снижения эвтектической температуры связан как с регулярным приближением, так и с отсутствием информации о поверхностной энергии на границах нанозерен. В работе [73] для наноструктурных пленок ($L = 5\text{--}10$ нм) системы TiB₂–B₄C значения σ были приняты в интервале 1–3 Дж/м².

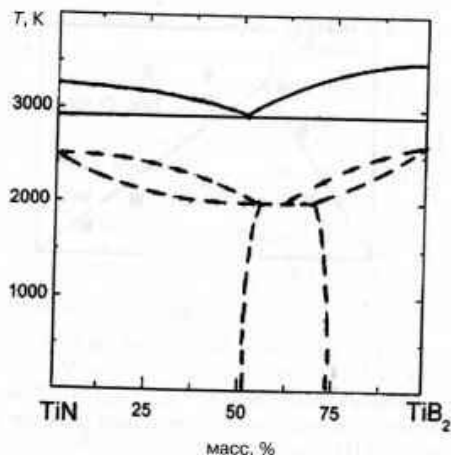


Рис. 3. Диаграмма состояния TiN–TiB₂ для крупнокристаллических (сплошные линии) и пленочных (пунктир) образцов (размер зерна ~ 10 нм). Расчет эвтектической температуры выполнен в приближении регулярных растворов; области растворимости в твердом состоянии приведены на основе данных РФА [72]

Значительное повышение растворимости и сужение двухфазных областей зафиксированы в твердых растворах водорода в нанокристаллических металлах (Pd) и интерметаллидах (TiFe, LaNi₃) [74], причем переход от нанокристаллов к аморфным объектам сопровождался исчезновением двухфазной области. В рамках механики твердого тела предложен расчет влияния напряжений, возникающих в твердых растворах внедрения, на изменение критической температуры распада в нанокристаллических сплавах Pd–H₂ [76].

Теоретическое и экспериментальное изучение фазовой диаграммы нанокристаллического углерода показало, что уменьшение размера частиц сопровождается смещением тройной точки, определяющей равновесие графита, алмаза и жидкой фазы, в сторону более низких температур и более высоких давлений [69–71].

Различные аспекты растворимости компонентов и эволюции диаграмм состояния в наносплавах обсуждаются также в работах [77–79].

Интересные возможности увеличения механических свойств наноматериалов и повышения их термической стабильности могут быть реализованы при осуществлении спинодального распада твердых растворов, в результате чего образуется устойчивая двухфазная наноструктура. Теоретически влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов рассмотрено в работе [80]. Установлено, что в случае образования пограничных сегрегаций степень распада возрастает при уменьшении зерен до критического размера. Особый интерес представляет псевдобинарная система TiN–AlN, образованная металлоподобным нитридом титана (кубическая структура типа NaCl) и ковалентным нитридом алюминия (гексагональная вюрцитная структура типа ZnS). Однофазный твердый раствор (Ti_{1-x}Al_x)N

с куб
сопр
чески
дов п
спин
было
кие о
прин

Иссл
и све
калкс
тров
ких в
кого
ние н
повы
ния т
и тем
нанок
реход
означ
талли
О

Nb, M
танис
как с
только
набл
стали

Таблиц

Соста и хар
Cu ₂ N
Cu ₃ N
Cu ₄ N
Nb (в
Nb (м
Cu (м

с кубической структурой наблюдается при $x \leq 0,7$ и распадается при $T \sim 973$ К. Это сопровождается повышением твердости, что используется при создании термически устойчивых инструментальных материалов. Обнаружено, что вариации вкладов поверхностной и деформационной энергии оказывают влияние на кинетику спинодального распада в этой системе [81]. Показательным в этом отношении было бы изучение влияния толщины тонких пленок на температуру и кинетические особенности спинодального распада, однако такие исследования пока не принимались.

Фононный спектр, электронная теплоемкость, температура перехода в сверхпроводящее состояние, свойства типа проводимости

Исследование влияния размерных эффектов на фононный спектр, электронные и сверхпроводящие свойства нанокompозитов Cu–Nb и Cu–Pb, полученных спекалкой из жидкого состояния, было предпринято в работах [82, 83]. Анализ спектров неупругого рассеяния нейтронов показал, что плотность низкоэнергетических колебаний для нанокompозита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ выше, чем для крупнокристаллического образца, то есть для наноструктурного состояния характерно возникновение низкоэнергетических мод, отражающих изменение колебаний атомов при повышении доли поверхностей раздела. В табл. 2 приведены результаты измерения температуры сверхпроводящего перехода (T_c), электронной теплоемкости (γ) и температуры Дебая (Θ) для композита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$. Для ниобиевых и свинцовых нановключений в композитах $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{90}\text{Pb}_{10}$ характерно размытие перехода в сверхпроводящее состояние и снижение значений T_c , Θ и γ . Изменение γ означает, что плотность электронных состояний на уровне Ферми в нанокристаллическом состоянии снижается.

Особенности влияния размерных эффектов на сверхпроводящие свойства Pb, Nb, MgB_2 , V и Al исследовались и в других работах (например, [84–87]). Рассчитанное теоретически повышение T_c с уменьшением размера наноструктур [84], как свидетельствуют последние экспериментальные данные, подтверждается только в случае наночастиц и тонких пленок Al [85]. Для остальных объектов наблюдается, как и в работах [82, 83], снижение T_c с уменьшением размера кристаллитов.

Таблица 2. Сверхпроводимость, электронные и тепловые свойства композита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$, меди и ниобия [82]

Состав и характеристика	Размер кристаллитов, нм	γ , мДж/(моль · К ²)	T_c , К	Θ , К
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (исходный)	~ 20 (Nb)	1,2	3–7	328
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 477 °С)	~ 30 (Nb)	1,68	7,0	348
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 770 °С)	Крупнозернистый образец	1,4	8,8	319
Nb (в нанокompозите)		3,0	3–7	240
Nb (массивный образец)		8,5	9,2	252
Cu (массивный образец)		0,73	–	334

Таблица 3. Температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), второе критическое поле (H_{c2}) и отношение величин электросопротивления при 300 и 10 К в ниобиевых пленках с различной величиной кристаллитов (L) [87]

L , нм	T_c , К	H_{c2} , Т	ρ (300 К)/ ρ (10 К)
60	9,4	2,8	8,4
45	9,4	2,8	6,4
28	9,2	3,4	4,2
19	7,8	6,6	2,3
17	7,2	5,1	1,88
11	5,9	5,1	1,49
< 8	Не обнаружено вплоть до 1,76 К		

В табл. 3 приведены зависимости T_c и второго критического поля (H_{c2}) от размера кристаллитов в ниобиевых пленках толщиной $\sim 0,5$ мкм [87].

Как видно из этих данных, величины T_c и отношения величин электросопротивления при 300 и 10 К монотонно понижаются с уменьшением L , а повышение значения второго критического поля имеет немонотонный характер. Последнее обстоятельство связано с конкурирующим влиянием двух противоположных факторов, а именно убывания плотности электронных состояний на уровне Ферми (табл. 2 – изменение γ) и ростом влияния рассеяния носителей с уменьшением размера кристаллитов (табл. 3 – отношения значений ρ при 300 и 10 К). Увеличение H_{c2} было отмечено и для других сверхпроводников II рода (нитридов, карбидов и т.д.) [88].

Для выяснения природы межзеренных границ интересны и результаты работы [89], в которой было обнаружено, что границы двойниковых нанопрослоек в меди по своему влиянию на механические свойства аналогичны таким же границам в нанометаллах. С другой стороны, там же было показано, что границы нанодвойников прозрачны для носителей проводимости (электронов), поэтому такие образцы, обладая высокими показателями прочности и пластичности, в отличие от обычных нанокристаллических объектов по характеристикам электропроводности не отличаются от обычной крупнокристаллической и малопрочной меди. Обнаруженное явление открывает интересные возможности для практических приложений: получение высокопрочной и пластичной меди с высокой проводимостью, что важно для изготовления новых высокоизносостойких контактных материалов электротехнического назначения.

Для ряда оксидных объектов выявлено существенное изменение проводимости при переходе от крупнокристаллического состояния к нанокристаллическому (табл. 4). Как видно из этих данных [90–92], наблюдается повышение электропроводности и снижение энергии активации, что связывается с особенностями проводимости по границам раздела. При переходе от проводимости монокристалла и толстых пленок, лимитируемой только объемной диффузией, до расчетной проводимости границы раздела, лимитируемой параметрами граничной диффузии, рост λ составляет несколько порядков [91]. Энергия активации проводимости при этом уменьшается более чем вдвое – от 1,04 до 0,45 эВ, причем экспериментальные результаты для пленки толщиной 15 нм ($Q = 0,62$ эВ) лежат в промежутке между этими данными.

Таблица 4. Электропроводность некоторых оксидных материалов в крупно- и нанокристаллическом состоянии

Оксид	Величина зерна L , нм	T , К	Проводимость λ , $\rho^{-1}\text{см}^{-1}$	Энергия активации Q , эВ
TiO_2 (рутил) [90]	50	713	$4 \cdot 10^{-9}$	0,96
	260	713	$1,4 \cdot 10^{-8}$	1,23
$\text{ZrO}_2 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ [91]	15	873	10^{-1}	0,62
	Монокристалл	873	$6 \cdot 10^{-3}$	1,04
CeO_{2-x} [92]	10	773	$(1-6) \cdot 10^{-9}$	0,99
	5000	773	$2,5 \cdot 10^{-7}$	2,45

Важно обратить внимание и на работу [93], в которой на примере образцов $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ был обнаружен обратный эффект – снижение проводимости примерно на два порядка и повышение энергии активации при переходе от крупнокристаллических объектов к нанокристаллическим, что, видимо, связано со спецификой строения границ и нуждается в дополнительном изучении.

Снижение энергии активации проводимости Q для наноструктурных оксидов предлагается описывать выражением

$$Q = Q_0 - (4\lambda v/L) \operatorname{cth}(4\lambda v/LkT), \quad (23)$$

где Q_0 – энергия активации проводимости в монокристалле, v – объем кислородной вакансии [94]. Формула (23) получена в предположении влияния значительного лапласовского давления, возникающего из-за существенной кривизны нанозерен, на диффузию кислородных вакансий. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов обнаружило вполне удовлетворительное совпадение, причем оказалось, что главный вклад в увеличение проводимости наноструктурных образцов $\text{ZrO}_2 + 16\% \text{Y}_2\text{O}_3$ может быть отнесен за счет поверхностей раздела.

В связи с развитием исследований по изучению свойств нанопроволок интерес к их электрическим свойствам также растет (см., например, [95–97]). Измерение температурной зависимости электросопротивления нанопроволок Vi выявило их полупроводниковый характер [95]. Влияние размерного фактора можно проследить на примере следующих данных:

ширина прямоугольного сечения, нм	70	120	200
электросопротивление при 300 К, млн см	4,05	2,87	2,30

Длина свободного пробега у Vi составляет около 100 нм. Оценки, проведенные авторами, показали, что наблюдаемый рост электросопротивления с уменьшением сечения в большей степени связан с рассеянием носителей на границах зерен, а рассеяние носителей на поверхности нанопроволок имеет второстепенное влияние.

С уменьшением размера кристаллитов за счет рассеяния фононов на межкристаллитных границах уменьшается теплопроводность наноматериалов, что показано на примере алмазных пленок и образцов иттрий-стабилизированного диоксида циркония. Для последнего объекта уменьшение L от 100 до 10 нм сопровождалось снижением теплопроводности в 2–2,5 раза [13, 98].

Возможность регулирования параметров тепло- и электропроводности за счет наноструктуры представляет большой интерес для создания эффективных термоэлектрических материалов, эффективность которых характеризуется доброт-

Таблица 5. Значения параметра ($a^2\lambda$), теплопроводности (χ) и добротности (Z) для многослойных и обычных теллуридных сплавов [99]

Параметр	PbTe–PbSeTe		Bi ₂ Te ₃ –Sb ₂ Te ₃	
	Сверхрешетка	Обычный сплав	Сверхрешетка	Обычный сплав
$(a^2\lambda)$, $\mu\text{Вт см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	32	28	40	50,9
χ , $\text{Вт м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0,6	2,5	0,5	1,26
Z , К^{-1}	5,33	1,12	8	4,04

ностью $Z = (a^2\lambda)/\chi$, где a – термоЭДС, χ – теплопроводность, λ – электропроводность. Переход к наноматериалам приводит к росту добротности, поскольку снижение (или незначительное изменение) числителя в этом выражении ($a^2\lambda$) компенсируется уменьшением χ , что показано в приводимой ниже табл. 5 на примере многослойных композиций (так называемых сверхрешеток) на основе теллуридов PbTe/PbSeTe и Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ [99]. Как видно из этих данных, добротность за счет снижения теплопроводности при переходе от обычных крупнокристаллических образцов к наноструктурам увеличивается в 2–5 раз.

Влияние величины зерна на гальваномагнитные и электрические характеристики наноструктурных пленок TiN было изучено в работе [100]. Как видно из приведенных в табл. 6 данных, уменьшение величины зерна примерно в 3 раза приводит только к значительному уменьшению проводимости (почти в 10 раз), но не сказывается на величине коэффициента Холла. Из этого следует, что концентрация носителей (преимущественно электронов) в пленках с различной величиной кристаллитов практически одинакова, а различие в подвижности носителей обусловлено их рассеянием на межкуристаллитных границах.

Таблица 6. Электрические и гальваномагнитные свойства пленок TiN [100]

Образец	Размер кристаллитов L , нм	Проводимость λ , ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и энергия активации Q (эВ)		Коэффициент Холла, $\text{см}^2/\text{С}$	Концентрация носителей, см^{-3}	Подвижность носителей, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
		$T = 300 \text{ К}$	$-Q$			
Пленка I	29 ± 15	250	0,21 ($> 150\text{К}$)	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{22}$	0,065
Пленка II	$8,8 \pm 2,2$	26,5	0,09 ($< 150\text{К}$)			0,007

В исследованных пленках I и II было значительное содержание примесей кислорода и углерода, то есть существовала вероятность их пограничных сегрегаций в виде TiO и TiC, которые по концентрации носителей значительно отличаются от TiN. Обнаруженное одинаковое значение концентрации носителей для этих пленок является указанием на примерно равномерное распределение кислорода и углерода (то есть в объеме кристаллитов и на их границах) в исследуемом интервале размера L .

Заключение

Как следует из изложенного, роль размерных эффектов и поверхностей раздела в рассмотренных физико-химических свойствах наноматериалов весьма значительна, хотя приведенный выше перечень новых результатов в этой области, конечно, не является исчерпывающим. Кроме того, как отмечалось выше, данные о механических, ка-

талитических и биологических свойствах многих систем, а также кластерные аспекты проблемы в силу ограниченности объема здесь не рассматриваются. Анализ прочности и пластичности металлических и углеродных наноматериалов, а также их каталитических характеристик недавно предпринят в обзорах [101–103] и в статье [104]. Нанополимерные, наноуглеродные и нанобиологические (а тем более гибридные) материалы, характеризующиеся сложной иерархией организации, также остались вне поля зрения. Размерные эффекты в этих наноматериалах, за исключением оценок изменения температуры стеклования в полимерных нитях и пленках [13, 21], практически, насколько известно, не исследовались (см., например, [105]). Следует отметить также, что разобранные нами примеры размерных эффектов относились лишь к сравнительно простым стереологическим случаям (примерно равноосные и однородные по размерам нанокристаллиты, одно- и многослойные пленки и т.д.). Предложенную Плейтером классификацию наноструктур, содержащую 12 типов, отражающих форму и состав нанокристаллитов [106], недавно с учетом нанотрубок и других «строительных блоков» предложено увеличить до 36 разновидностей [107]. Таким образом, развитие представлений о роли размерных эффектов и поверхности раздела в свойствах наноматериалов определяется и адекватной стереологической характеристикой их наноструктурных разновидностей, что пока мало разработано.

Проанализированные в настоящем обзоре результаты в области влияния размера кристаллитов на термодинамические свойства и фазовые равновесия, электронную структуру и проводящие характеристики кажутся весьма интересными, хотя вполне очевидна необходимость их теоретического углубления. Несмотря на обилие исследований, посвященных зависимостям типа $\sigma = f(r)$ и $T_m = f(r)$, пока затруднительно выбрать наиболее адекватную модель для определений, которые могут претендовать пока лишь на оценки. Примерно аналогичная ситуация складывается и в расчетах диаграмм состояния с учетом размерных эффектов (неясно, например, как учесть изменение межфазной поверхностной энергии с уменьшением размера фазовых составляющих, не говоря уже об избыточных термодинамических функциях и уточнении понятия «фаза» для нанообъектов). Расширение теоретических и экспериментальных исследований в области термодинамики наноматериалов крайне необходимо в этом плане.

Для выделения роли размерных эффектов «в чистом виде» необходимы дальнейшие подробные исследования, поскольку истинный вклад различных факторов в свойства наноматериалов часто остается «за кадром». В этой связи крайне важным кажется выяснение природы поверхностей раздела (границ зерен и границ фаз), которые, как подчеркивалось ранее, могут кардинально менять температуру плавления и проводимость наноматериалов, в результате чего влияние размерного фактора становится не столь однозначным. Именно благодаря значительной роли поверхностей раздела для многих систем пока трудно или невозможно точно определить область применимости основных термодинамических соотношений типа (1)–(6) в наноразмерном интервале.

Обзор написан при финансовой поддержке в рамках проектов по программе фундаментальных исследований Президиума РАН (подпрограммы П-18 и П-27) и РФФИ (проект № 08-03-00105).

Р.А. Андриевский, А.В. Хачоян

Литература

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *Физ. металл. металловед.*, 1999, **88**, № 1, 50–73.
2. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *Физ. металл. металловед.*, 2000, **89**, № 1, 91–112.
3. В.И. Ролдугин, *Успехи химии*, 2000, **69**, № 10, 889–922.
4. Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова, *Успехи химии*, 2000, **69**, № 11, 995–1008.
5. Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев, *Успехи химии*, 2001, **70**, № 4, 307–329.
6. О.А. Петрий, Г.А. Цирлина, *Успехи химии*, 2001, **70**, № 4, 330–344.
7. R.A. Andrievski, A.M. Glezer, *Scripta Mater.*, 2001, **44**, 1621–1625.
8. J. Weissmuller, in *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications*, P. Knauth and J. Schonman(eds), Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001. – P. 1–39.
9. J. Weissmuller, in *Proc. of the 22nd Riso International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling*, A.R. Dinesen, M. Eldrup, D.J. Jensen, S. Linderroth, T.B. Pederson, N.H. Pryds, A. Pedersen, and J.A. Wert (eds), Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark: 2001. – P. 155–175.
10. П. Булер, *Нанотермодинамика*. – СПб.: Янус, 2004. – 131 с.
11. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии*. Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
12. А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко, *Теорет. и экспер. химия*, 2005, **41**, № 2, 67–85.
13. А.В. Андриевский, А.В. Рагуля, *Наноструктурные материалы*. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
14. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2005 – 410 с.
15. Р.А. Андриевский, *Наноструктурное материаловедение*, 2005, № 1, 5–13.
16. A.I. Rusanov, *Surf. Sci. Rep.*, 2005, **58**, 111–239.
17. U. Tartaglino, T. Zyкова-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rep.*, 2005, **411**, 291–321.
18. И.П. Суздаев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
19. А.И. Русанов, *Коллоид. журн.*, 2006, **68**, 368–374.
20. Г.Б. Сергеев, *Нанохимия*. – М.: Книжный дом Университет, 2006. – 333 с.
21. E. Roduner, *Nanosopic Materials. Size-dependent Phenomena*. Cambridge: RSC Publishing, 2006. – 285 p.
22. Р.А. Андриевский, *Рос. хим. журн.*, 2002, **46**, № 5, 50–56.
23. А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Н.Ю. Слобняков, *Журн. физ. химии*, 2002, **76**, № 11, 2073–2076.
24. В.М. Самсонов, *Изв. АН. Сер. физ.*, 2005, **69**, 1036–1038.
25. М.Н. Магомедов, *Физика тв. тела*, 2004, **46**, № 5, 924–936.
26. М.Н. Магомедов, *Журн. физ. химии*, 2005, **79**, № 5, 829–835.
27. G. Ouyang, X. Tan, G. Yang, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 195408 (1–5).
28. H.M. Lu, Q. Jiang, *Langmuir*, 2005, **21**, 779–786.
29. K.K. Nanda, F.E. Kruijs, H. Fissan, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 256103 (1–3).
30. K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruijs et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 106102 (1–4).
31. K.K. Nanda, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 021909 (1–3).
32. S.V. Vanithakumari, K.K. Nanda, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 1033–1039.
33. A. Schroeder, J. Fleig, H. Drings et al., *Solid State Ionics*, 2004, **173**, 95–99
34. A. Caro, H. Van Swygenhoven, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 134101 (1–8).

35. K. Lu, N.X. Sun, *Phil. Mag. Lett.*, 1997, **75**, 389–393.
36. G. Ouyang, L.H. Liang, C.X. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 091914 (1–3).
37. Б.Д. Сумм, *Основы коллоидной химии*. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 240 с.
38. В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков, *Журн. физ. химии*, 2004, **78**, № 7, 1203–1210.
39. Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Родичев и др., *Журн. физ. химии*, 2006, **80**, № 10, 1856–1862.
40. S. Xiao, W. Hu, J. Yang, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 184504 (1–5).
41. G. Guisbiers, M. Wautelet, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 2008–2012.
42. С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова, *Письма в ЖТФ*, 2006, **32**, №10, 50–58.
43. W.H. Qi, *Physica B*, 2005, **368**, 46–53.
44. J. Zhong, L.H. Zhang, Z.H. Jin et al., *Acta Mater.*, 2001, **49**, 2897–2904.
45. Q. Xu, I.D. Sharp, C.W. Yuan et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 155701(1–4).
46. H.W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng et al., *Phil. Mag. Lett.*, 1996, **73**, № 4, 179–186.
47. Q.S. Mei, K. Lu, *Progr. Mater. Sci.*, 2007, **52**, 1175–1196.
48. W.H. Qi, *Mod. Phys. Lett.*, 2006, **20**, 1943–1946.
49. С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова, А.М. Кармокова и др., *Письма в ЖТФ*, 2007, **33**, № 2, 1–8.
50. Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.И. Родичев и др., *Физика тв. тела*, 2007, **49**, № 1, 172–178.
51. A. Suresh, M. Mayo, W.D. Porter, *J. Mater. Res.*, 2003, **18**, 2912–2921.
52. H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai et al., *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 1858–1866.
53. W. Shi, J. Kong, H. Shen et al., *Vacuum*, 1992, **42**, 1070–1074.
54. K. Asaka, Y.Y. Hirotsu, T. Tadaki, *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **272–275**, 262–269.
55. M. Winterer, R. Nitsche, S.A.T. Redfern et al., *Nanostruct. Mater.*, 1995, **5**, 679–686.
56. R.C. Garvie, M.C. Goss, *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**, 1253–1263.
57. T. Chraska, A.H. King, C.C. Berndt, *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, **286**, 169–176.
58. Z. Ji, J.A. Haynes, M.K. Ferber et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **135**, 109–116.
59. E.K. Akdogan, W. Mayo, A. Safari et al., *Ferroelectrics*, 1999, **223**, 11–19.
60. J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta et al., *Science*, 1997, **277**, 788–796.
61. H. Hahn, G. Skandan, J.C. Parker, *Scripta Metall. Mater.*, 1991, **25**, 2389–2396.
62. A.P. Alivisatos, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1997, **101**, 1573–1578.
63. A. Suresh, M.J. Majo, W.D. Porter et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**, 360–362.
64. А.М. Плезер, Е.Н. Блинова, В.А. Поздняков, *Изв. АН. Сер. физ.*, 2002, **66**, 1263–1275.
65. А.И. Бублик, Б.Я. Пинес, *Докл. АН*, 1954, **87**, 215–1218.
66. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, Е.И. Кап и др., *Докл. АН*, 1981, **261**, 850–854.
67. G.B. Thompson, R. Banerjee, S.A. Dregia et al., in *Nanostructured Interfaces*, J.M. Plitzko, G. Duscher, Y. Zhu, H. Ichinose (eds), v. 727, Warrendale: Materials Research Society, 2002. – p. R5.8.(1–6).
68. W.A. Jesser, R.Z. Shneck, W.W. Gile, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 144121 (1–13).
69. F. Huang, Y. Tong, Sh. Yun, *Физика тв. тела*, 2004, **46**, 601–605.
70. А.Л. Верещагин, *Физика горения и взрыва*, 2002, **38**, 119–124.
71. В.В. Даниленко, *Физика горения и взрыва*, 2005, **41**, 110–116.
72. Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, *Физика и химия стекла*, 2007, **33**, № 4, 483–489.
73. Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, В.Н. Копылов, D. Louzguine, *Физика тв. тела*, 2008, **50**, № 2, 359–363.

74. Р.А. Андриевский, *Успехи физ. наук*, 2007, **177**, № 7, 721–735.
75. Р.А. Андриевский, *Журн. ВХО им. Менделеева*, 1991, **36**, № 2, 137–144.
76. J. Weissmueller, C. Lemier, *Phil. Mag. Lett.*, 2000, **80**, 411–414.
77. В.М. Кошкин, В.В. Слезов, *Письма в ЖТФ*, 2004, **30**, № 9, 38–43.
78. A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, M. Wautelet, *Acta Mater.*, 2005, **53**, 5025–5032
79. J. Weissmuller, P. Bunzel, G. Wilde, *Scr. Mater.*, 2001, **51**, 813–816.
80. И.К. Разумов, *Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук*, Ин-т физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 2005. – 25 с.
81. P.H. Mayrhofer, F.D. Fischer, H.J. Bohm et al., *Acta Mater.*, 2007, **55**, 1441–1446.
82. М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, Г.В. Сырых, А.А. Шиков, *Физика тв. тела*, 2005, **47**, № 2, 350–353.
83. М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, Г.В. Сырых, А.А. Шиков, *Физика тв. тела*, 2006, **48**, № 1, 128–132.
84. М.Н. Магомедов, *Физика тв. тела*, 2003, **45**, № 9, 1159–1163.
85. X.Y. Lang, Q. Jiang, *Sol. St. Comm.*, 2005, **134**, 797–802.
86. S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 147003 (1–3).
87. S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee et al., *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 224502 (1–8).
88. V.N. Troitskiy, I.A. Domashnev, E.N. Kurkin et al., *J. Nanopart. Res.*, 2003, **5**, 521–526.
89. Y.F. Shen, L. Lu, Q.H. Lu et al., *Scr. Mater.*, 2005, **52**, 989–964.
90. C. Demetry, X. Shi, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 271–279.
91. X. Guo, X. Zhang, *Acta Mater.*, 2003, **51**, 2539–2547.
92. I. Kosacki, Ch.M. Rouleau, P.B. Becher et al., *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1319–1326.
93. Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, D.A. Bloom, *Nanostruct. Mater.*, 1997, **9**, 633–638.
94. М.Д. Клиничук, П.И. Быков, Б. Хилчер, *Физика тв. тела*, 2006, **48**, № 11, 2079–2084.
95. P. Chiu, I. Shih, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 1489–1492.
96. D.V. Fedorov, P. Zahn, L. Mertig, *Thin Solid Films*, 2005, **473**, 346–350.
97. D.F. Urban, J. Burki, C.A. Stafford et al., *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 245414(1–4).
98. H.-S. Yang, G.-R. Bai, L.I. Thompson et al., *Acta Mater.*, 2002, **50**, 2309–2314.
99. G. Chen, A. Narayanaswamy, C. Dames, *Superlattices and Microstr.*, 2004, **35**, 161–167.
100. Р.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин, *Письма в ЖТФ*, 2004, **30**, № 22, 1–7.
101. А.В. Елецкий, *Успехи физ. наук*, 2007, **177**, № 3, 233–274.
102. Г.А. Малыгин, *Физика тв. тела*, 2007, **49**, № 6, 961–982.
103. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *Успехи физ. наук*, 2009, **179**, №5, 337–358.
104. В.Н. Пармон, *Докл. АН*, 2007, **413**, № 1, 53–59.
105. С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, *Высокомал. соед. Б*, 2006, **48**, №8, 1531–1544.
106. H. Gleiter, *Acta Mater.*, 2000, **48**, № 1, 1–29.
107. V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, *Mater. Sci. Eng. C*, 2007, **27**, 990–994.

Производство книг на заказ
Издательство «Техносфера»
тел.: (495) 234-01-10
e-mail: knigt@technosfera.ru

Реклама в книгах:

- модульная
- статьи

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosfera.ru>

Эмиль Роузер
Размерные эффекты в наноматериалах

Компьютерная верстка – В. В. Павлова

Дизайн книжных серий – С. Ю. Бирюча

Дизайн – А. В. Бурага

Корректор – О. Ч. Кохановская

Выпускающий редактор – А. Ю. Филипова

Ответственный за выпуск – С. А. Орлов

Формат 70x100/16. Печать офсетная.

Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.)

Печл. 22. Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.) Зак. № 2206.

Бумага офсет № 1, плотность 65 г/м².

Издательство «Техносфера»

Москва, ул. Краснопролетарская, д. 16, стр. 2

Отпечатано в ООО ПФ «Полиграф-Книга»

160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3

Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75

мир материалов и технологий

Э. РОДУНЕР

Размерные
эффекты
в наноматериалах



ЭМИЛЬ РОДУНЕР (EMIL RODUNER) –
МАГИСТР ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК,
ПРОФЕССОР ИНСТИТУТА
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ШТУТГАРТСКОГО УНИВЕРСИТЕТА,
ГЕРМАНИЯ

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ,
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ,
МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ,
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМО-
ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ



ТЕХНОСФЕРА



ISBN 978-5-94836-265-6



9 785948 362656