

Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства

И.П.Суздалев, П.И.Суздалев

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)137–8318

Проанализированы данные, полученные при изучении строения и свойств нанокластеров и нанокластерных систем. Предложена классификация нанокластеров и наносистем, основанная на способе их получения. Описаны способы организацииnanoструктур из нанокластеров, основные принципы организации и типы наносистем. Отмечено возникновение новых свойств при объединении нанокластеров в наносистему.

Библиография — 274 ссылки.

Оглавление

I. Введение	203
II. Синтез и классификация нанокластеров и нанокластерных структур	204
III. Свойства изолированных нанокластеров	205
IV. Кластерные наносистемы и nanoструктуры	212
V. Заключение	236

I. Введение

Известно, что при переходе от макроструктур к микроструктурам, размер которых лежит в нанометровом диапазоне, свойства вещества существенно изменяются. Так, нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, теплоемкость, температуру плавления и электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы. Кроме того, у них появляются новые оптические, магнитные и электронные характеристики, изменяются реакционные и каталитические свойства.^{1–10} При этом свойства nanoструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации или самоорганизации в нанокластерную структуру, в которой кластеры выступают в роли отдельных атомов. Nanoструктуры, в свою очередь, могут образовывать надмолекулярные структуры.

Способы организации нанокластеров в nanoструктуры зависят не только от свойств изолированных нанокластеров и межкластерных взаимодействий, но и от методов получения нанокластеров. В связи с этим можно выделить не-

сколько основных направлений в изучении нанокластеров и кластерных наносистем:

- методы получения и классификация нанокластеров;
- свойства изолированных нанокластеров;
- способы организации (самоорганизации) кластерных наносистем;
- свойства нанокластерных систем.

За последнее десятилетие в изучении нанокластеров и nanoструктур произошел гигантский скачок. Появилось огромное количество публикаций, посвященных как фундаментальной науке о нанокластерах и nanoструктурах, так и возможностям их применения в нанотехнологиях (создание устройств с магнитной записью, нанодиодов, нанопроволок; устройств одноэлектронного переноса, перестраиваемых за счет изменения размера нанолазера; получение новых наноматериалов с особыми механическими, тепловыми, электронными, оптическими и магнитными свойствами).

В настоящей обзорной статье приведены данные о нанокластерах и nanoструктурах, полученные методами как неорганической, физической химии и химии твердого тела, так и физики конденсированного состояния и физики газов, причем для их изучения использовали разнообразную расчетную и экспериментальную технику. Мы не ставили цели дать всеобъемлющий обзор литературных данных по всем свойствам нанокластеров, а рассмотрели лишь те из них, которые имеют принципиальное значение при формировании кластерных систем. Ряд затронутых в обзоре вопросов, связанных с трактовкой наблюдаемых явлений и особенно с классификацией кластеров и наночастиц, носит дискуссионный характер. Кроме того, не все кластерные эффекты включены в рассмотрение. Тем не менее мы надеемся, что представленный в обзоре материал будет интересен как исследователям, работающим в области химии и нанотехнологий, так и исследователям, работающим в области физики.

И.П.Суздалев. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7101, e-mail: suzdalev@chph.ras.ru

Область научных интересов: физикохимия поверхности и межфазных границ, нанокластеры и nanoструктуры, атомная динамика и фазовые переходы, термодинамика, мёссбауэровская спектроскопия.

П.И.Суздалев. Аспирант того же института. Телефон: (095)930–2101
Область научных интересов: нанокластеры и nanoструктуры, мёссбауэровская спектроскопия.

Дата поступления 9 октября 2000 г.

II. Синтез и классификация нанокластеров и нанокластерных структур

Как уже отмечалось, многие свойства нанокластеров и наносистем зависят от способов их получения. Поэтому мы попытались провести классификацию кластеров, исходя из методов их синтеза. Такой эмпирический подход позволяет представить все многообразие свойств кластеров и кластерных систем, взяв за основу их происхождение. В зависимости от способа получения кластеры можно разделить на шесть групп: молекулярные, газофазные, коллоидные, твердотельные, матричные и пленочные. Изолированные нанокластеры могут быть получены в результате химических реакций (молекулярные кластеры), путем лазерного испарения (газофазные кластеры) или путем матричной изоляции (при твердотельном и коллоидном синтезах). Наносистемы образуются в основном в результате твердотельного и коллоидного синтезов.

1. Молекулярные лигандные кластеры металлов

Молекулярные кластеры металлов — это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит окруженный лигандами остов (ячейка) из атомов металлов (число их должно быть больше двух), непосредственно связанных между собой. Длины связей металл — металл в кластере обычно короче, чем в массивном металле.¹¹ Металлический остов представляет собой цепи различной длины и разветвленности, циклы, полизэры, а также комбинацию из перечисленных структурных элементов. Известны гомо- и гетерометаллические кластеры.

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате протекания различных химических реакций. Синтезу, структуре и свойствам молекулярных кластеров металлов посвящено огромное количество публикаций (см., например, монографию¹¹ и ссылки в ней).

2. Газофазные безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры металлов или оксидов металлов получают, например, путем лазерного испарения металлов с подложки с последующим разделением по размерам (по массе) на время-пролетном масс-спектрометре. Образующиеся в процессе испарения кластеры фиксируют в ловушках (на подложках) и затем изучают их электронные, оптические и другие свойства.¹² Полученные таким путем кластеры содержат от десятков до сотен атомов. Синтез больших нанокластеров (≥ 100 нм) осуществляют путем разогрева и испарения металлов в высокочастотном электромагнитном поле в вакууме или инертном газе с последующим осаждением кластеров на подложке или фильтре.¹³ Применение подложки необходимо, поскольку наночастицы очень активны и при столкновении слипаются, а подложка играет роль стабилизатора.

Еще один способ получения газофазных кластеров металлов — испарение металлов в инертном газе с последующим формированием кластеров металлов в низкотемпературной матрице (криохимический метод).¹⁴

Газофазные методы синтеза применяются и для получения углеродных кластеров (в частности, фуллеренов). Так, лазерным испарением графита в 1985 г.¹⁵ был получен первый фуллерен C_{60} . Синтезированы также фуллерены состава C_{36} , C_{70} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} .¹⁶⁻¹⁹

Среди других газофазных безлигандных кластеров следует отметить ван-дер-ваальсовые кластеры благородных газов и воды.

Метод испарения — конденсации позволяет получать наиболее чистые металлические частицы, поэтому он и в настоящее время не потерял своей актуальности. Однако, применяя данный метод, трудно управлять размерами образующихся металлокластеров. Полученные таким путем кластеры характеризуются широким распределением по размерам.

3. Коллоидные кластеры и наносистемы

Коллоидные растворы, содержащие нанокластеры металлов и их соединений, известны давно, однако в связи с необходимостью получения организованных наноструктур возникла потребность в синтезе монодисперсных коллоидных систем с регулируемым размером кластеров. Для синтеза монодисперсных коллоидных систем обычно используют золь-гель-технологию,²⁰ включающую получение золя и последующий перевод его в гель. Для получения золя применяют диспергационные и конденсационные (физические и химические) методы. Так, при гидролизе солей металлов или алкоксидов металлов образуются золи оксидов и гидроксидов металлов, которые характеризуются большим избытком энергии. Благодаря избыточной энергии в таких системах происходит агрегирование золей, сопровождающееся образованием геля. В результате получаются наноструктуры с размером до 100 нм.

В последнее время для синтеза нанокластеров с узким распределением частиц по размерам стали использовать микроэмulsionные системы (прямые и обратные мицеллы).[†] Таким путем были получены многие кластеры металлов с размерами от 1 до 10 нм.^{21,22}

4. Твердотельные кластеры

Твердотельные кластеры формируются в результате разнообразных превращений твердой фазы: в ходе химических реакций в твердой фазе, в процессе перехода из аморфной фазы в кристаллическую, в ходе механохимических превращений и т.д.²³ Многие химические реакции в твердом теле, например реакции термического разложения солей и комплексов металлов, сопровождаются образованием зародышей металлов или оксидов металлов и последующим их ростом за счет спекания. Размер образующихся при этом нанокластеров изменяется в чрезвычайно широком диапазоне: от одного до сотен нанометров.

Для получения нанокластеров из аморфных сплавов используют кристаллизацию. Условия кристаллизации поддерживаются таковыми, чтобы создать как можно больше центров кристаллизации, при этом скорость роста нанокластеров должна быть медленной.

Твердотельные нанокластеры могут быть получены и в результате фотохимических реакций, например, с участием галогенидов серебра. В этих реакциях также происходит сначала образование зародышей, а затем их укрупнение, сопровождающееся образованием нанокластеров с размерами от десятков до сотен нанометров.⁷

Помимо химических реакций в твердом теле для получения твердотельных кластеров можно использовать механохимические превращения. Так, при механическом измельчении массивного твердого тела можно получить нанокластеры, размер которых не превышает несколько нанометров. При этом за счет активации вновь создаваемой поверхности могут возникать новые нанокластерные соединения, отличные от первоначальных.^{6,8}

† Методы получения ультрадисперсных частиц с использованием золь-гель-технологии и микроэмulsionных систем описаны в недавно опубликованном обзоре Б.Д.Сумма, Н.И.Ивановой. Успехи химии, **69**, 995 (2000).

Еще один способ получения твердотельных нанокластеров состоит в наноструктурировании материала под действием давления со сдвигом.⁶ За счет увеличения давления до 5 ГПа и сдвига до 1000° удается получать нанокластеры с размерами зерен, достигающими нескольких нанометров, и со свойствами, резко отличающимися от свойств исходного материала. Нанокластеры образуются также при иных способах пластической деформации.

5. Матричные кластеры

Методы получения нанокластеров с использованием различного рода неорганических и органических матриц и матричной изоляции приобрели самостоятельное значение, хотя они могут включать элементы газофазного, твердотельного и других методов. Дело в том, что нанокластеры, полученные с использованием матриц, отличаются от кластеров, образующихся, например, в твердотельных химических реакциях, тем, что они могут быть изолированы друг от друга матрицей, поэтому нагревание всей наносистемы не приводит к увеличению размера кластера за счет спекания. Оригинальность данного подхода состоит в возможности ограничения дисперсии нанокластеров по размерам и направленного изменения межкластерных взаимодействий. Так, для получения газофазных кластеров металлов используют метод микрокапсулирования нанокластеров в инертных газах при низкой температуре.

Часто кластеры и кластерные системы получают в результате проведения химических реакций в растворе с последующим осаждением образующихся соединений в порах твердых веществ. Нанокластеры и наносистемы образуются также при пропитывании пористых матриц растворами и проведении химических реакций в поре, как в микро- или нанореакторе. Таким путем синтезируют, например, кластеры металлов и оксидов металлов в цеолитах, при этом размер кластера определяется размером ячеек цеолитов (1–2 нм). В этом случае алюмосиликаты способствуют формированию организованных кластерных структур.

Широкие возможности для варьирования размера и состава кластеров открываются при использовании неорганических и органических сорбентов (например, силикагелей и алюмогелей, ионообменных смол и полисорбов).³ В этом случае изменение размеров кластеров и их организации происходит как за счет изменения размера пор, так и за счет варьирования гидрофильности (или гидрофобности) поверхности, концентрации исходных компонентов, температуры и т.д.

6. Нанопленки

Для нанокластеров, образующихся в нанопленках, характерен иной механизм зарождения и роста, отличный от механизма образования твердотельных кластеров, поскольку их синтез связан с химией поверхности (с формированием двухмерных структур). Для получения эпитаксиальных нанопленок на ориентированной кристаллической поверхности используют лазерное испарение и молекулярные пучки.¹⁷

В последнее время для нанесения нанокластерных нанопленок на поверхность стал широко применяться CVD-метод.²⁴ По этому методу исходные вещества сначала испаряют, затем переносят их через газовую фазу и осаждают в нужной пропорции на выбранную подложку.

Для создания контролируемых по составу и толщине молекулярных слоев используют метод молекулярного наслаждания, суть которого состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и времен-

ным разделением.^{25–27} Таким путем были получены нанопленки, содержащие от одного до десяти монослоев.

Развиваемая в последнее время технология синтеза пленок Ленгмюра–Блоджетт позволяет вводить в формирующуюся на поверхности воды пленку из поверхностно-активных веществ (ПАВ) ионы металлов и их комплексы и получать на их основе нанокластеры. Такой подход позволяет формировать пленки Ленгмюра–Блоджетт с упорядоченным монослоем кластеров, а затем наносить их с помощью специальной техники на твердую подложку. Этую процедуру можно повторять, формируя тем самым многослойные пленки и сверхструктуры.²⁸

III. Свойства изолированных нанокластеров

Кластеры занимают промежуточное положение между отдельными молекулами и макротелами. Поэтому свойства единичного изолированного кластера можно сравнивать как со свойствами отдельных атомов и молекул, так и со свойствами массивного твердого тела.

Понятие «изолированный кластер» весьма абстрактно, поскольку практически невозможно получить кластер, не взаимодействующий с окружающей средой. Кроме того, при изучении свойств изолированных кластеров необходимо учитывать их взаимодействие с измерительным прибором, которое может менять свойства кластера в процессе измерения. Особенно это относится к контактным способам измерения (например, с использованием туннельного микроскопа). Однако эти изменения не велики, и в настоящем обзоре такие взаимодействия рассматриваться не будут. Учитывая, что молекулярные кластеры металлов, ван-дер-ваальсовы кластеры благородных газов и воды, газофазные кластеры металлов и фуллерены обладают слабыми межкластерными взаимодействиями, их можно условно рассматривать как изолированные кластеры.

В настоящем разделе мы рассмотрим структуру, атомную динамику, электронные, оптические и магнитные свойства изолированных кластеров.

1. Молекулярные лигандные кластеры в растворах

Молекулярные кластеры являются важными объектами координационной, неорганической и структурной химии. Вместе с тем необычность их структуры и свойств, связанная с наличием каркаса из атомов металлов, стимулировала развитие самостоятельной науки — кластерной химии — со своими методами расчета, синтеза и исследования. То, что число атомов металла, формирующих каркас кластера, может варьировать от нескольких единиц до сотен и даже тысяч, требует особого подхода к выбору метода исследования каждого конкретного кластера: от методов исследования отдельных атомов (например, с помощью атомно-молекулярной спектроскопии) в случае малых кластеров до методов исследования коллективных и динамических свойств в случае крупных кластеров.

В настоящем разделе рассматриваются специфические квантоворазмерные свойства молекулярных кластеров, которые проявляются при размере металлического ядра кластера от 1 до 3 нм. Свойства более крупных кластеров (размером от 3 до 20 нм) будут рассмотрены в разделе, посвященном коллоидным кластерам.

Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки атомов металлов подобно формированию массивного металла.^{29,30} Число атомов металла в плотноупакованном ядре, построенным в виде правильного 12-вершинного многогранника

(кубооктаэдра, икосаэдра или антикубооктаэдра), вычисляют по формуле

$$N = \frac{1}{3} (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3),$$

где n — число слоев вокруг центрального атома. Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов: один центральный атом и 12 атомов из первого слоя. В результате получается набор «магических» чисел $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д., соответствующих наиболее стабильным ядрам металлических кластеров. Так, известны 13-атомные (однослойные) кластеры $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$ (diphos — $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) (см.³¹) и $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ (см.³²) с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим ядрами соответственно, 55-атомные (двухслойные) кластеры $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$,^{33,34} $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}_{55}(\text{AsBu}_3^l)_{12}$,^{35,36} $\text{Ru}_{55}(\text{PBu}_3^l)_{12}\text{Cl}_{20}$ (см.³⁷) с кубооктаэдрическими ядрами, 309-атомный (четырехслойный) кластер $\text{Pt}_{309}\text{phen}'_{36}\text{O}_{30 \pm 10}$ (phen' — натриевая соль 4,7-бис(сульфофенил)-1,10-фенантролина) с кубооктаэдрическим ядром,³⁸ 561-атомный (пятислойный) кластер $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ (phen — фенантролин) с икосаэдрическим ядром,^{39,40} 1415-атомный (семислойный) $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{60}\text{O}_{\sim 1100}$ и 2057-атомный (восьмислойный) $\text{Pd}_{2057}\text{phen}_{84}\text{O}_{\sim 1600}$ кластеры.¹⁰ Следует отметить, что помимо стабильных кластеров с «магическим» числом атомов металла неизбежно образуются и промежуточные кластеры с другим числом атомов.

Для кластеров Au_{55} и Pd_{561} были измерены электропроводность, теплоемкость и магнитная восприимчивость. Оказалось, что эти характеристики существенно отличаются от аналогичных характеристик массивного металла. Электроны атомов металлов, составляющих ядро кластера, не делокализованы, в отличие от обобщенных электронов атомов тех же металлов в массивном образце, а формируют дискретные энергетические уровни, отличные от молекулярных орбиталей. При переходе от массивного металла к кластеру, а затем к молекуле наблюдается переход от делокализованных s - и d -электронов, формирующих зону проводимости массивного металла, к неделокализованным электронам, формирующими дискретные энергетические уровни в кластере, и затем к молекулярным орбиталям.

Появление дискретных электронных полос в кластерах металлов, размер которых лежит в области 1–4 нм, должно сопровождаться появлением одноэлектронных переходов. Эффективный способ наблюдения подобных эффектов — туннельная микроскопия (ТМ), которая позволяет получать вольтамперные характеристики при фиксации острия микроскопа на молекулярном кластере. При переходе от кластера к острию туннельного микроскопа электрон преодолевает кулоновский барьер, величина которого равна электростатической энергии $\Delta E = e^2/2C$ (C — емкость нанокластера, пропорциональная его размеру). Для кластеров малого размера электростатическая энергия электрона становится больше его кинетической энергии kT , поэтому на вольтамперной кривой $U = f(I)$ появляются ступеньки, отвечающие одноэлектронному переходу. Таким образом, при уменьшении размера кластера и температуры одноэлектронного перехода нарушается линейная зависимость $U = f(I)$, характерная для массивного металла. Ступенчатая зависимость наблюдалась для молекулярного кластера $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ с размером 1.4 нм уже при комнатной температуре.⁴¹ При дальнейшем понижении температуры до 90 К на вольтамперной кривой появлялась уже целая серия кулоновских ступеней (рис. 1, a, b).

Квантоворазмерные эффекты наблюдались при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости молекулярных кластеров $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$, $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{36}\text{O}_{200}$, $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{54}\text{O}_{1000}$ и $\text{Pd}_{2057}\text{phen}_{78}\text{O}_{1600}$ (см.⁴²) при сверхнизких

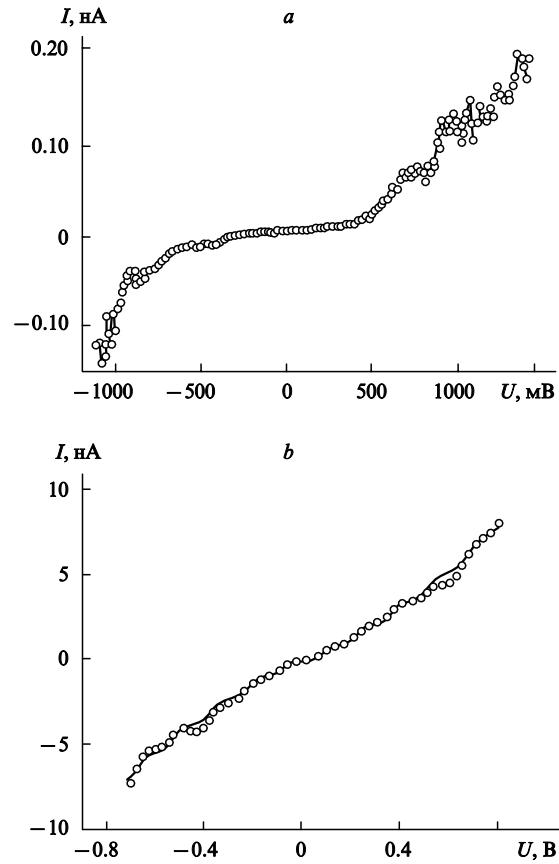


Рис. 1. Вольтамперные характеристики кластера $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ при $T = 300$ (a) и 90 К (b).⁴¹

температурах. Массивный Pd обладает парамагнетизмом Паули, который обеспечивается электронами с энергией E_F вблизи энергии Ферми, поэтому его магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры вплоть до температур жидкого гелия.

Расчеты показывают, что при переходе от Pd_{2057} к Pd_{561} , т.е. при уменьшении размера кластера Pd, происходит уменьшение плотности состояний при E_F , что вызывает изменение магнитной восприимчивости. Расчет предсказывает, что при понижении температуры ($T \rightarrow 0$) должно происходить либо падение восприимчивости до нуля, либо ее рост до бесконечности для четного и нечетного числа электронов соответственно. Поскольку исследовали кластеры, содержащие нечетное число электронов, то действительно наблюдали рост магнитной восприимчивости: значительный для Pd_{561} (с максимумом при $T < 2$ К), слабый для Pd_{1415} и почти полное отсутствие температурной зависимости для Pd_{2057} , что характерно для массивного Pd, хотя сами величины восприимчивости для Pd_{2057} , как уже отмечалось, значительно ниже, чем для массивного Pd.

Не менее интересные закономерности наблюдали и при измерении теплоемкости гигантских молекулярных кластеров Pd. Массивные твердые тела характеризуются линейной температурной зависимостью электронной теплоемкости $C \sim T$. Переход от массивного твердого тела к нанокластерам сопровождается появлением квантоворазмерных эффектов,⁴² проявляющихся в отклонении завиcимости $C = f(T)$ от линейной по мере уменьшения размера кластера. Так, наибольшее отклонение от линейной зависимости наблюдается для Pd_{561} . С учетом поправки на лигандную зависимость ($C \sim T^3$) для нанокластеров при сверхнизких температурах

$T < 1$ К была получена зависимость $C \sim T^2$. Известно, что теплоемкость кластера равна $C = kT/\delta$ (δ — среднее расстояние между энергетическими уровнями, $\delta = E_F/N$, где N — число электронов в кластере). Расчеты величин δ/k , проведенные для кластеров Pd_{561} , Pd_{1415} и Pd_{2057} , а также для коллоидного кластера Pd с размером ~ 15 нм, дали значения 12, 4.5, 3.0 и 0.06 К соответственно. Таким образом, необычная зависимость $C \sim T^2$ в области $T < 1$ К свидетельствует о влиянии квантоворазмерных эффектов. Отметим, что зависимость $C \sim T^2$ характерна и для аморфных тел и связывается с туннельными эффектами.⁴³

Квантоворазмерные эффекты наблюдали также в неметаллических, оксидных и халькогенидных лигандных кластерах металлов.^{44–46} Внутренний металлический каркас в молекулярном кластере $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ (Mn_{12}^*) имеет тетрагональное двухслойное строение: атомы Mn^{4+} внутренней кубановой структуры Mn_4O_4 обладают суммарным спином $S = 3/2$, а восемь внешних атомов Mn^{3+} — спином $S = 2$.⁴⁵ Обменные взаимодействия внутри кластера стабилизируют ферримагнитное основное состояние кластера с коллективным спином $S = 10$ (параллельное и антипараллельное выстраивание отдельных спинов Mn^{4+} и Mn^{3+}). Монокристалл, построенный из кластеров Mn_{12}^* , помещали во внешнее магнитное поле ($H = 5$ Тл) и измеряли его намагниченность при $T = 1.55$ – 3.2 К.⁴⁵

Кластер Mn_{12}^* со спином $S = 10$ образует во внешнем магнитном поле уровни энергии. Переходы электронов между этими уровнями могут осуществляться или под действием тепловых флуктуаций, или благодаря квантовому туннелированию. Термоактивированный переход может происходить за счет суперпарамагнетизма (суперпарамагнитной релаксации), когда суммарный магнитный момент кластера флукутирует как целое. В этом случае кривые намагничивания изменяются плавно. Для монокристалла, построенного из Mn_{12}^* -кластеров, были получены необычные гистерезисные кривые типа «ступенек» (рис. 2), напоминающие кривые одноэлектронной проводимости. Ступени на кривой намагничивания возникают в том случае, когда включается квантовый механизм туннелирования. Этот эффект реализуется при таких значениях напряженности магнитного поля, при которых уровни энергии совпадают. При этих значениях H релаксация по туннельному механизму из одного спинового состояния в другое ускоряется по сравнению с суперпарамагнитной релаксацией. В результате при

низких температурах наблюдаются скачки намагниченности в области значений H от 0 до 2.64 Тл с интервалом $H_{n+1} - H_n = \Delta H = 0.44$ Тл в соответствии с квантованием уровней спина в магнитном поле.

Полупроводниковые молекулярные кластеры также проявляют ряд замечательных свойств. В связи с появлением в кластерах полупроводников дискретных уровней энергии в валентной зоне проводимости и увеличением энергетической щели между ними (по сравнению с массивным образцом) оптические переходы между этими уровнями приобретают большую энергию. При этом, чем меньше размер кластера, тем больше энергия оптического перехода. Это — так называемый эффект голубого сдвига частоты излучения с уменьшением размера кластера. Подобный эффект наблюдали для кластеров $Cd_{32}S_{17}(SC_6H_5)_{36}(DMF)_4$ с полупроводниковым ядром CdS , имеющим размер ~ 1.5 нм.⁴⁶ Возрастание частоты излучения сопровождается возрастанием силы осцилляторов, которая теперь концентрируется на нескольких переходах.

Уменьшение размера кластера приводит также к ограничению длины волны носителей в полупроводниках. Появление дискретных уровней в кластерах характеризует их как квантовые точки с нулевой размерностью.

Примеры полупроводниковых кластеров с особыми оптическими свойствами будут рассмотрены в разделе, посвященном коллоидным кластерам.

Таким образом, молекулярные лигандные кластеры металлов, оксидов и халькогенидов металлов, обладающие квантоворазмерными свойствами, могут послужить основой для создания материалов с новыми электронными, магнитными и оптическими свойствами.

2. Газовые безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры не имеют лигандной оболочки, влияющей на свойства поверхностных атомов ядра, этим они отличаются от молекулярных кластеров. Безлигандные кластеры были получены почти для всех элементов Периодической системы. Можно выделить несколько групп безлигандных кластеров, обладающих характерными свойствами: кластеры щелочных металлов, углеродные кластеры, кластеры инертных газов и ван-дер-ваальсовые кластеры.

а. Кластеры щелочных металлов

Свойства кластеров щелочных металлов хорошо описываются с помощью модели Желе или, что то же самое, капельной оболочечной модели. Согласно этой модели, кластер рассматривают в виде двух подсистем: объединенных в ядро положительно заряженных ионов и делокализованных s -электронов, которые могут образовывать оболочки, подобные электронным оболочкам в атоме. Заполнение электронной оболочки в атоме происходит при числах электронов $n_e = 2, 8, 18, 20, 34, 40$ и т.д., что соответствует заполнению $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, $1f$, $2p$ и т.д. оболочек.^{47,48} Количество атомов металла в кластере, соответствующее количеству электронов в заполненных оболочках, называют «магическим» числом. «Электронные магические» числа[‡] отвечают наиболее устойчивым электронным конфигурациям кластеров с заполненными оболочками. Они были обнаружены экспериментально при определении величины ионизационного потенциала и сродства к электрону.⁴⁹

Проведенные в рамках модели Желе расчеты позволили объяснить оболочечную структуру кластеров. Классическое

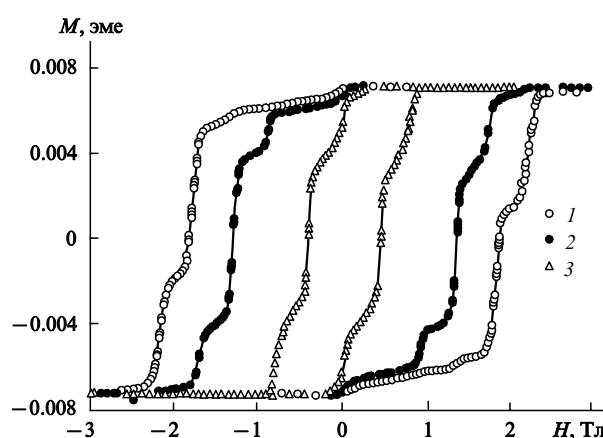


Рис. 2. Кривые намагничивания монокристалла ацетатного кластера Mn_{12}^* при разных температурах.⁴⁵

Температура, К: 1.77 (1), 2.10 (2) и 2.64 (3).

[‡] «Электронные магические» числа, конечно, не совпадают с геометрическими «магическими» числами Кини²⁹ (см. выше).

выражение для работы выхода электрона в модели Желе (капельной модели) кластера⁵⁰

$$W(R,z) = W_\infty + \frac{(z + 3/8)e^2}{R}, \quad (1)$$

(W_∞ — работа выхода электрона для массивного металла, z — заряд кластера (сферы), R — радиус кластера) предсказывает увеличение потенциала ионизации кластера по сравнению с массивным телом. Для нанокластеров наблюдается скачкообразная зависимость потенциала ионизации от числа атомов (со скачками в точках, отвечающих «магическим» числам). Стабильность заряженных кластеров определяется энергией диссоциации. Так, энергия диссоциации для Na_n^+ и K_n^+ имеет максимум при $n = 9$ и 21 , что соответствует заполненным оболочкам с числом электронов 8 и 20 .^{51, 52}

Квантоворазмерные эффекты проявляются и в оптических свойствах кластеров, что выражается в появлении дискретной структуры и уширении линий спектра.⁵³ Интересен эффект гигантского резонанса, связанный с колебаниями и поляризумостью электронов кластера. Подобные эффекты гигантского резонанса наблюдались и для атомного ядра, в котором эти эффекты связаны с коллективными движениями протонов относительно нейтронов. Для расчета оптического поглощения в кластере используют формулу Ми,⁵⁴ полученную для сферического кластера. Согласно Ми, сечение поглощения света (σ) имеет резонансный вид

$$\sigma = \frac{ne^2}{mc\Gamma\epsilon_0} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + (\omega\Gamma)^2}, \quad (2)$$

где n — число электронов, e , m — заряд и масса электрона, c — скорость света, Γ — коэффициент демпфирования при колебании электронов в электромагнитном поле (ширина линии), ϵ_0 — поляризумость в вакууме, ω — частота колебания, $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ — резонансная частота колебания, составляющая часть плазмонной частоты (ω_p) электронных колебаний в массивном металле ($\omega_p = e^2/4\pi\epsilon_0 V$, $V = 4/3\pi r_s^3$, r_s — радиус Вигнера–Зейтца).

Расчет поляризумости кластеров с применением модели Желе свидетельствует о возрастании поляризумости $\alpha = (ne^2/mc\Gamma\epsilon_0)\omega_0^2$ кластера по сравнению с массивным образцом, что и наблюдается для кластеров Na и K с $n \leq 40$.⁵⁵ При этом для эллипсоидальных кластеров характерны две резонансные частоты — продольная и поперечная, что дает возможность оценить форму кластера. На рис. 3 приведены резонансные зависимости сечений поглощения от энергии

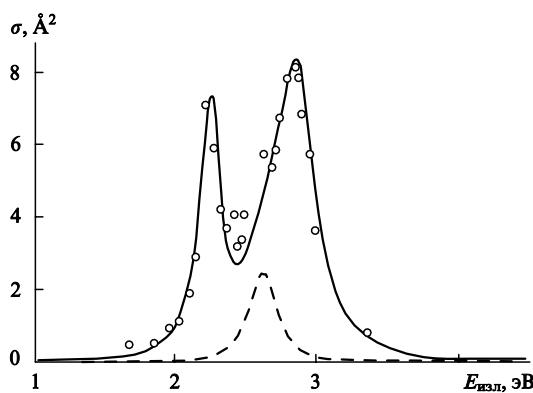


Рис. 3. Гигантский резонанс для эллипсоидальных Na_{11}^+ -кластеров.⁵⁶ Пик с меньшей энергией соответствует колебаниям вдоль оси эллипсоида, с большей — перпендикулярным колебаниям. Штриховая линия соответствует сферическим кластерам Na_9^+ .

излучения для эллипсоидального Na_1^+ и сферического Na_9^+ кластеров.⁵⁶ Два резонансных пика на кривой для эллипсоидального Na_{11}^+ -кластера свидетельствуют о различии частот колебаний вдоль оси (низкие энергии) и поперек оси кластера (высокие энергии).

Оболочечная электронная структура была обнаружена и у кластеров благородных металлов. И хотя валентные зоны у кластеров Cu и Ag почти вдвое шире, чем у кластеров щелочных металлов, их электронная структура аналогична структуре последних. За счет более прочной связи атомов Ag оболочечные эффекты в кластере Ag проявляются более заметно. Оболочечную структуру кластеров Ag_n^- ($n = 3 \div 21$) исследовали с помощью фотоэлектронной спектроскопии.⁵⁷ Наибольшая энергия связи $\text{Ag}-\text{Ag}$ наблюдалась у кластера Ag_7^- , что соответствует заполненной оболочке из 18 электронов. Квантово-механические расчеты, проведенные в этой же работе, показали правомерность использования оболочечной модели практически для всех кластеров Ag_n^- , за исключением кластеров Ag_7^- и Ag_9^- , что, возможно, связано с формой этих анионов.

6. Кластеры переходных металлов

В этом разделе основное внимание уделено стабильности и реакционной способности кластеров переходных металлов и их магнитным свойствам. Ранее отмечалось, что стабильность и реакционная способность кластеров обусловлены двумя рядами «магических» чисел, один из которых связан с геометрическим фактором (плотной упаковкой), как у лигандных кластеров металлов, а другой — с электронным оболочечным строением, как у кластеров щелочных металлов. Свойства большинства безлигандных кластеров переходных металлов определяются как электронной, так и геометрической структурой. Кроме того, для безлигандных кластеров переходных металлов особое значение приобретает способность атомов металлов находиться в разных окислительных состояниях, поэтому их свойства не могут характеризоваться простой оболочечной моделью, как свойства кластеров щелочных металлов. Исключение составляют атомы Cu , Ag и Au , у которых d -оболочка заполнена и сжата, так что в связывании участвуют только s -электроны.

Одна из основных характеристик нанокластеров металлов — энергия ионизации. Согласно капельной модели, она должна возрастать с уменьшением размера кластера по закону $1/R$. Однако рассчитанная с использованием этой модели энергия ионизации кластеров Fe_n , Co_n и Nb_n оказалась существенно ниже величины, полученной в эксперименте. Кроме того, для малых кластеров с $n < 25$ наблюдалась нерегулярность в изменении энергии ионизации от размера: энергия ионизации для кластеров с четным числом атомов больше, чем с нечетным. Отклонение от капельной модели указывает на различие в формирующейся в процессе изменения n (четное или нечетное) электронной d -полосы.^{58, 59}

Проследим на примере кластеров ниобия, как изменяются свойства кластера в зависимости от его размера и строения. Реакционные свойства кластеров Nb_n были изучены в реакциях с N_2 и D_2 .⁶⁰ Среди кластеров ниобия с $n < 21$ наибольшую стабильность проявляли Nb_8 , Nb_{10} и Nb_{16} , что коррелирует с минимумами потенциала ионизации. Было обнаружено, что некоторые кластеры Nb могут существовать в виде нескольких геометрических изомеров, различающихся реакционной способностью.⁶¹ Геометрическая структура наиболее заметно сказывается на реакционной способности кластеров Nb_n с $n = 3 \div 35$.⁶² Тем не менее для кластеров Nb_n с $n = 2 \div 20$ определяющим их реакционную способность фактором остается все же электронное строение. Так, фотоэлектронные спектры кластеров Nb_n^- ($n = 6 \div 17$) с четным числом электронов отличаются от спектров класте-

ров Nb_n^- с нечетным числом электронов,⁶³ что связано с заполнением электронных оболочек. Максимальные энергии переходов были получены для кластеров Nb_8 , Nb_{10} и Nb_{16} .

С помощью лазерного испарения получен ряд сульфидных безлигандных кластеров меди $[\text{Cu}_n\text{S}_m]^-$ с $n = 6-45$ и $m = 4-23$.⁶⁴ Было отмечено различие в реакционной способности кластеров $[\text{Cu}_{10}\text{S}_6]^-$ и $[\text{Cu}_6\text{S}_4]^-$. Первый кластер пассивен в газофазных реакциях с RSH ($\text{R} = \text{H, Pr, Ph}$), а второй образует с ними продукты присоединения.⁶⁴

Стабильность кластеров оценивали также по возможности их распада, деления и запасания энергии. В работе⁶⁵ изучено кулоновское деление (за счет отталкивания двух заряженных кластеров) и испарение кластеров Sb_n^+ и Sb_n^{2+} ($5 \leq n \leq 80$). Для объяснения полученных результатов были привлечены две модели — капельная, учитывавшая испарение фрагментов, и кулоновская. Распад кластера зависел от его заряда. Для кластеров Sb_n^+ с $5 \leq n \leq 8$ наблюдали распад с испарением нейтральных димеров, а для кластеров Sb_n^+ с $n \geq 8$ — с испарением Sb_4 . Фрагментация кластеров Sb_n^{2+} происходила по-другому: для Sb_n^{2+} с $26 \leq n \leq 36$ наблюдали асимметричное деление с выделением Sb_5^+ и Sb_7^+ , а для Sb_n^{2+} с $n > 40$ деление носило более симметричный характер ($\text{Sb}_n^{2+} \rightarrow \text{Sb}_{n-p}^+ + \text{Sb}_p^+$) и массы для продуктов распада различались менее чем на 30%. Скорость деления кластеров Sb_n^{2+} с $n < 36$ зависит от типа распада и изменяется по закону $1/n$, что согласуется с капельной моделью. Для больших кластеров с $n > 40$ уменьшение скорости деления уже не подчиняется закону $1/n$, что свидетельствует об отклонении от капельной модели. В этом случае деление происходит одновременно с испарением фрагментов Sb_4 .

На примере газофазных безлигандных кластеров переходных и редкоземельных металлов удалось проследить, как изменяется магнитный момент вещества при переходе от атома к твердому телу. Значение магнитного момента изолированного атома переходного металла отличается от его значения в массивном образце. Это связано с появлением у массивного металла d -зоны проводимости и обменных взаимодействий между d -электронами в делокализованных состояниях, известных как блуждающие обменные взаимодействия. Так, магнитный момент атома железа в моно- и биядерных соединениях железа составляет $6 \mu_B$, в то время как магнитный момент атома железа в массивном ферромагнетике равен $2.2 \mu_B$. Магнитные моменты атомов металла и магнитные свойства кластера зависят от числа атомов металла в кластере и изменяются в широком интервале. Это может быть связано с возможной перестройкой кристаллической решетки кристалла, построенного из кластеров, которая не совпадает с кристаллической решеткой массивного образца. Формирование магнитных свойств при кластерообразовании может проходить или в соответствии с геометрической моделью плотной упаковки, как в случае молекулярных лигандных кластеров с «магическим» числами 13, 55, 147, 304, 561 и т.д., или в соответствии со строением электронной оболочки, как в случае кластеров щелочных металлов.

Для кластеров Fe , Co и Ni наблюдалось увеличение магнитного момента у атомов металла ядра по сравнению с его значением у тех же атомов в массивном образце.^{66, 67} Так, для атомов Fe магнитный момент возрастал до величины $3.2 \mu_B$, при этом наблюдались биения магнитного момента в зависимости от числа атомов металла в кластере (рис. 4, a), что, вероятно, связано с геометрическим заполнением плотноупакованных слоев. Величина $\mu = 2.2 \mu_B$, характерная для атомов Fe в массивном образце, достигается при увеличении числа атомов (n) в кластере до 500. Для атомов Ni наименьшие магнитные моменты наблюдались в кластерах Ni_{13} и Ni_{55} , что соответствует «магическим» числам плотнейшей упаковки.⁶⁸ Однако при измерении магнитных свойств необходимо принимать во внимание электронные свойства кла-

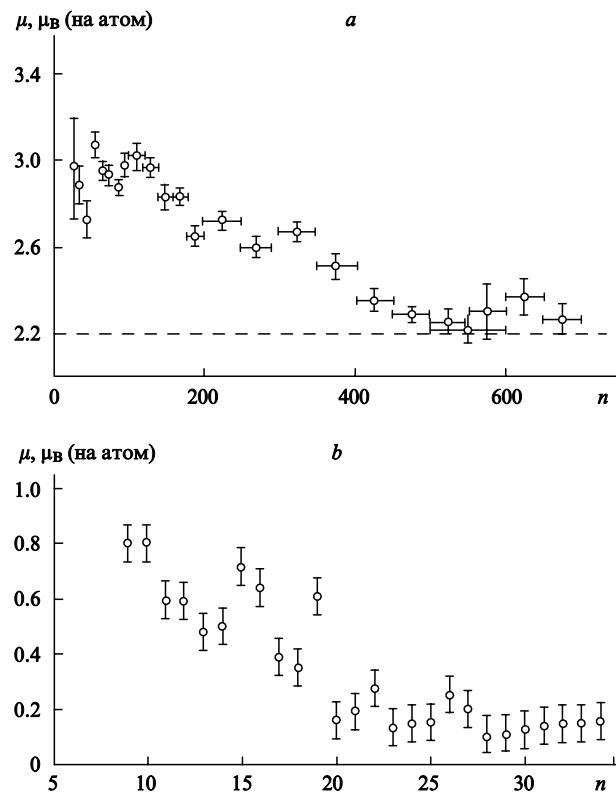


Рис. 4. Магнитные моменты (в расчете на атом) для кластеров Fe (a)⁶⁶ и Rh (b)⁶⁹ различного размера. Штриховая линия соответствует магнитному моменту $\mu = 2.2 \mu_B$ массивного Fe; n — число атомов металла в кластере.

тера и блуждающий магнетизм. Уменьшение размера кластера приводит не только к увеличению магнитного момента составляющих его атомов, но и к возникновению магнитного момента у кластера в целом, что наблюдалось для кластеров немагнитного Rh (рис. 4, b).⁶⁹

в. Кластеры углерода

Атомы углерода легко образуют кластеры. Последние обычно получают путем лазерного испарения графитовой мишени. Их распределение по массам исследуют с помощью масс-спектрометрии. Получаемый при этом масс-спектр имеет бимодальное расхождение. Среди малых кластеров углерода с $n < 24$ устойчивыми являются кластеры с нечетным «магическим» числом (3, 7, 11, 19, 23) атомов углерода, среди больших кластеров (фуллеренов) — с четным числом атомов углерода.

Малые кластеры углерода демонстрируют повышенную стабильность при $n = 7, 11, 15, 19$ и 23, что связано с «магическими» числами, обусловленными плотной упаковкой атомов.^{70, 71} Фрагментирование углеродных кластеров происходит с отделением фрагментов C_3 и C_5 , что доказывает высокую стабильность последних. Причинами образования стабильных углеродных кластеров являются легкая sp -гибридизация атомов углерода и прочность π -связей.

Квантово-механические расчеты молекулярных орбиталей в кластерах углерода свидетельствуют о том, что для кластеров с $n \leq 10$ характерна линейная структура. При увеличении числа атомов углерода линейная структура переходит в кольцевую.⁷² Так, для кластеров C_7^+ были обнаружены как цепочечная, так и кольцевая формы.⁷⁰ Однако в кольцевой структуре имеют место дополнительные напряже-

ния, что повышает суммарную энергию кластера, поэтому кольцевая структура более выгодна для крупных кластеров. Для C_{20} возможна уже и трехмерная структура. Были обнаружены также кластеры со смешанной структурой. Малые положительно заряженные углеродные кластеры вступают во взаимодействие в газовой фазе с различными двухатомными молекулами,^{70,73} а также с малыми углеводородными молекулами, такими как C_2H_2 ($C_n^+ + C_2H_2 \rightarrow C_{n+2}H_2$)⁷⁴ и HCN ($C_n^+ + HCN \rightarrow HC_nCN^+$).⁷⁵

Первые представители больших кластеров углерода — фуллерены C_{60} и C_{70} — были обнаружены в 1985 г. по масс-спектрам,¹⁵ а уже в 1990 г. был открыт метод получения фуллеренов с помощью испарения графитовых электродов в электрической дуге.¹⁶ Этим путем были получены разнообразные фуллерены, после чего началось широкое изучение их физических и химических свойств.

Наиболее хорошо изучен фуллерен C_{60} , имеющий форму усеченного икосаэдра, в котором пентагональные ячейки сочетаются с гексагональными. Этот фуллерен является самым симметричным из всех полученных фуллеренов. Уникальность строения C_{60} заключается в том, что это — единственная структура, в которой все атомы углерода пяти- и шестичленных колец эквивалентны (т.е. напряжения распределены равномерно). Кроме того, в этом фуллерене все пятичленные циклы изолированы друг от друга.

Каким же образом получается столь хорошо организованная и симметричная молекула? Расчеты с использованием простых кинетических моделей,⁷⁶ описывающих зарождение и рост кластеров углерода из атомов углерода, образовавшихся в процессе испарения графитовых электродов под действием лазерного пучка, показали, что энергетически наиболее благоприятно образование линейной цепочки. Эти цепочки взаимодействуют друг с другом в плазме, образуя агрегаты из 20–30 атомов углерода. При агрегации флюктуативно формируются ароматические кольца или графеновые слои. Если плотность углеродных атомов достаточно велика, то кольца начинают закручиваться, давая частицы сажи. Существует, однако, большая вероятность того, что противоположные края колец совпадут, тогда образуется фуллерен.

Симметричное замкнутое строение фуллеренов C_{60} и C_{70} создает впечатление, что они обладают низкой реакционной способностью. Однако известно огромное число соединений фуллеренов. К атомам углерода фуллереновой ячейки можно присоединить различные атомы и молекулы (экзоэдralные фуллерены); посторонние атомы и молекулы можно ввести внутрь фуллереновой ячейки (эндоэдralные фуллерены); атомы углерода в самой ячейке можно заменить на другие атомы (фуллерены замещения).

Известны следующие фуллерены замещения: $C_{59}B$, $C_{69}B$,⁷⁷ $C_{59}N$ и $(C_{59}N)_2$.⁷⁸ В состав ячейки могут входить также атомы кремния и ниobia.^{79–82} Были синтезированы фуллерены, содержащие атомы переходных металлов $C_{59}M$ и $C_{69}M$ ($M = Fe, Co, Ni, Rh, Ir$).⁸³ Их получали смешиванием паров металлов и фуллеренов. Образование фуллеренов $C_{59}M$ и $C_{69}M$ регистрировали по масс-спектрам после фотоионизации кластеров. Фуллерены замещения были получены также при фотоионизации экзоэдralных фуллеренов $C_{60}M_x$ и $C_{70}M_x$ ($x = 0–30$) с атомами металла на поверхности кластера. Было обнаружено, что после превышения порога фотоионизации атомы металла с поверхности кластера (экзоэдralное положение) переходили в фуллереновое ядро (фуллерены замещения).

Из экзоэдralных фуллеренов наибольший интерес представляют соединения фуллеренов со фтором — кластеры $C_{60}F_{60}$.⁸⁴ Предполагают, что эти кластеры и полученные на их основе материалы могут играть роль «молекулярных шарикоподшипников» и сверхсмазок. Широкое применение нашли фуллерены $C_{60}M_x$ и $C_{70}M_x$ с экзоэдralно присоеди-

ненными атомами щелочных металлов. Большой интерес представляют не только структура и реакционная способность этих соединений, но и возникновение у них высокотемпературной сверхпроводимости. Так, были получены фуллерены C_{60} с Cs/Rb -компонентой ($T_c = 33$ К) и с Rb/Tl -компонентой ($T_c = 43$ К).⁸⁵ Предполагают, что фуллерены с I_2 -компонентой будут обладать $T_c = 70$ К.

Первый эндоэдralный фуллерен $La@C_{60}$ был синтезирован одновременно с открытием самих фуллеренов.⁸⁶ Эндоэдralные фуллерены могут быть получены или в процессе синтеза фуллеренов испарением графитовых электродов, содержащих данный металл, или путем внедрения атомов инертных газов внутрь фуллеренового ядра при высоком давлении и температуре.^{87,88} Размер внутренней полости фуллеренов возрастает с увеличением числа атомов углерода, при этом внутри фуллерена может уместиться уже несколько атомов металла. Так, есть доказательства внедрения кластера La_3 внутрь фуллерена C_n с $n \geq 88$.⁸⁹ Исследование фотофрагментации фуллеренов, включающих атомы K и Cs , показало, что минимальные размеры кластеров C_n , в полости которых могут разместиться атомы K и Cs , отвечают составам C_{44} и C_{48} соответственно.^{88,90}

г. Ван-дер-ваальсовые кластеры инертных газов и других малых молекул

Свойства кластеров, образуемых атомами инертных газов, обусловлены слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Стабильность таких кластеров, как и стабильность молекулярных лигандных кластеров металлов, связана с «магическими» числами, характеризующими геометрическую плотнейшую упаковку. Кластеры инертных газов с $n = 3$ имеют форму треугольника, с $n = 4$ — тетраэдра, с $n = 7$ — пентагональной пирамиды, а начиная с $n = 13$ у кластеров возникает икосаэдрическая геометрия. Следующие икосаэдры образуются при $n = 55, 147, 309, 561$ и т.д., т.е. при n , равных «магическим» числам. Для кластеров с $n > 800$ выгодной становится гранецентрированная кубическая упаковка.^{91,92}

Для кластеров инертных газов изучались эффекты, связанные с фотопоглощением, флуоресценцией, порогами фотоионизации и фотофрагментации, а также с образованием и релаксацией экситонов. Для возбуждения флуоресценции использовали синхротронное излучение.

Для кластеров криптона исследовали экситонные переходы. Были изучены самые разнообразные кластеры Kr_n , а также атомарный Kr и его массивный образец (рис. 5).⁹³ Атомный спектр Kr (рис. 5,а) содержит две узкие линии, обусловленные переходом $4p^6 \rightarrow 4p^55s$ (спин-орбитальное расщепление). В спектрах кластеров Kr_n (рис. 5,б–е) появляются линии, отвечающие экситонным переходам. При возбуждении электрона на атоме Kr появляется положительный заряд (дырка). Электрон и дырка образуют серию водородоподобных состояний, которые и проявляются в спектрах флуоресценции в виде уширения, сдвига и дополнительных линий.

Кроме различий в спектрах атомов, кластеров и массивных тел, наблюдались также спектральные различия для атомов на поверхности и внутри кластера. Так, в спектрах кластеров Xe_mAr_n ($n = 1000$) обнаружены линии, отвечающие атомам Xe , находящимся на поверхности внутри кластеров Ar_n , а также встроенным в каркас из атомов Ar .⁹⁴

В заряженных кластерах инертных газов заряд не делокализуется по всему кластеру, как, например, в кластере Na_n^+ , а локализуется на небольшом структурном фрагменте (на димере, тримере или тетрамере), при этом остальной кластер остается нейтральным, как, например, в $(Ar_x^+)Ar_{n-x}$ ($x = 3, 4$).⁹⁵

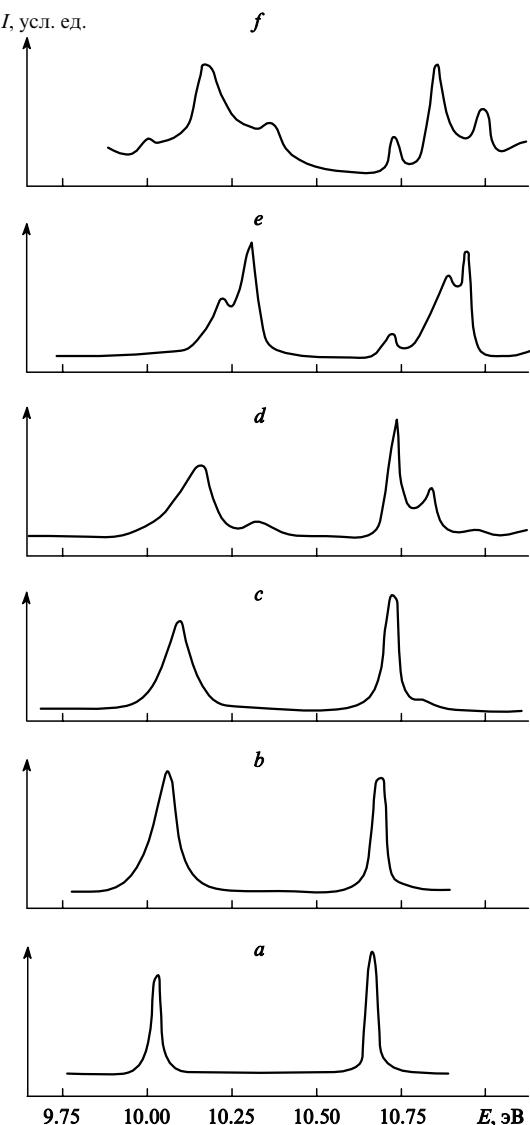


Рис. 5. Флуоресцентные спектры возбуждения атомарного Kr (a), кластеров Kr_n (b–e) с различным числом атомов Kr и массивного образца (f).⁹³

Число атомов криптона в кластере: 3 (b), 8 (c), 200 (d), 10⁴ (e).

Известны также ван-дер-ваальсовые кластеры, построенные из молекул H₂O, CO₂, SF₆ и C₆H₆, способных образовывать слабые ван-дер-ваальсовые поляризационные или водородные связи. Так, для кластеров (CO₂)_n, (SF₆)_n и (C₆H₆)_n энергия ван-дер-ваальсовых связей меньше 0.1 эВ,⁹⁴ для (HF)_n, (H₂O)_n и (CH₃OH)₃ — меньше 0.3 эВ.⁹⁵ Кластеры с небольшим числом молекул $n < 5$ могут иметь кольцевую структуру. Малые кластеры с $5 < n \leq 20$ имеют несимметричную структуру за счет присоединения к кольцевому фрагменту боковых цепей, при этом кластер выглядит как фрагмент аморфной или жидкой структуры. Эта тенденция сохраняется до тех пор, пока размер кластера не достигает $n = 20$. После этого наблюдается переход к упорядоченным структурам, характерным для крупных кластеров. Структура молекулярных кластеров характеризуется быстрыми динамическими переходами между различными конформациями. Изменение ширины и положения полос в ИК-спектрах таких кластеров свидетельствует об изменении числа молекул в них.⁹⁶

Особый интерес представляют кластеры воды, из которых состоит жидкая вода и лед. Они также участвуют в формировании облаков и дождей. Прогресс в области лазерной спектроскопии и методов молекулярной динамики позволил определить ряд свойств кластеров воды, обусловленных их динамической структурой. Была получена информация о геометрической структуре и туннелировании водородных связей в три-, тетра-, пента- и гексамерах воды.⁹⁸ Вычисления^{99,100} предсказывают плоскую структуру для три-, тетра- и пентамеров воды и объемную структуру для гептамера и кластеров больших размеров. Оптимальная конфигурация характеризуется максимальным числом водородных связей и минимальными геометрическими напряжениями. Данные ИК-спектроскопии подтверждают эти предсказания.⁹⁸ Для три-, тетра- и пентамеров были найдены частоты 206, 304 и 658 см⁻¹ соответственно, отвечающие барьерам перестройки конфигурации водородных связей. Кластеры воды образуются также при гидратации газовых и коллоидных кластеров, в частности, при гидратации макромолекул и белков.

3. Коллоидные кластеры

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

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

Лиофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретет положительный или отрицательный заряд. В разделе III.1 рассматривались структура и свойства гигантских кластеров Pd, которые по способу приготовления и размерам (1.4–2.0 нм) могут быть отнесены к коллоидным кластерам.

Обычно коллоидные кластеры металлов для предотвращения слипания пассивируют различными лигандами. В качестве таких лигандов могут выступать, например, тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин.¹⁰¹ Были получены коллоидные кластеры таких полупроводников, как CdS, CdSe, CdTe, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MoS₂, HgS, InAs, GaP, GaAs, BiI₃ и др.^{7,101,102}

Слабое межкластерное взаимодействие в растворах коллоидных кластеров позволяет исследовать их индивидуальные свойства. Наиболее впечатляющие оптические свойства, присущие коллоидным кластерам, — сдвиг частоты поглощения и изменение силы осциллятора при изменении размера кластера. С уменьшением размера нанокластера полосы, отвечающие электронному возбуждению, сдвигаются в область высоких энергий и сила осцилляторов концентрируется на нескольких переходах. Эти эффекты связаны с переходом от полосного спектра, отвечающего переходам между зонами проводимости и валентной зоной массивного образца, к линейчатому спектру кластера. Имеются также данные о том, что с уменьшением размера кластера сокращается время жизни возбужденных состояний.

Выражение для вычисления энергии перехода в виде $E \approx 1/R^2$ (R — радиус кластера) может быть получено из квантоворазмерной зависимости $\Delta p \Delta x \geq h$ (p — импульс, x — координата), если принять $\Delta x = R$. Для полупроводников поглощение и излучение энергии связано с образованием и распадом экситона (водородоподобного связанного состояния электрона проводимости и дырки), так что энергия экситонного возбуждения записывается в виде

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{3R^2 m_{\text{ef}}^*},$$

где n — целое число, R — радиус кластера, m_{ef}^* — эффективная масса экситона. На рис. 6 приведена зависимость коэффициента поглощения света коллоидными кластерами CdS с размерами от 6.4 до 48 нм от длины волн. ¹⁰² Видно, что при уменьшении размера кластера происходит смещение пика поглощения в сторону коротких длин волн («голубой сдвиг»). Подобные сдвиги наблюдались и для кластеров CdSe. ¹⁰³

При люминесценции нанокластеров, вызванной появлением заряда под действием света, также наблюдается коротковолновый сдвиг с уменьшением размера кластера. Люминесценция наблюдалась для кластеров ZnO, ZnS, CdS, CdSe. ¹⁰⁴⁻¹¹⁰ Изменение длины волны в спектрах поглощения и испускания света с изменением размера кластера может быть использовано при создании лазеров с перестраиваемой длиной волны на основе InAs и CdS. ^{111, 112}

К квантоворазмерным эффектам следует отнести также концентрирование силы осцилляторов в нескольких узких полосах или рост нормированной на объем силы осциллятора с уменьшением размера кластера. Это связано с увеличением интеграла перекрывания волновых функций электрона и дырки. Сила осциллятора соответствует радиационному времени жизни возбужденного состояния при низких температурах, а нормированная на объем сила осциллятора — коэффициенту поглощения света. Для массивных полупроводников ширина экситонной зоны равна 0.15–0.3 эВ, однако в кластерах в результате квантового ограничения

ширина переходов уменьшается до 0.1–0.5 мэВ, что вызывает концентрирование интегральной силы осциллятора и приводит к значительному росту экситонного поглощения нанокластеров. ^{103, 113}

Для кластеров наблюдалось также уменьшение радиационного времени жизни флуоресценции с уменьшением размера кластера. ¹¹⁴ Так, для метки Eu²⁺ в кластерах галогенидов щелочных металлов, халькогенидов ^{115, 116} и в ZnS (см. ¹¹⁷) наблюдалось уменьшение времени жизни почти на 5 порядков величины по сравнению с временем жизни Eu²⁺ в массивном материале. В то же время в работе ¹¹⁸ для Eu²⁺ в кластере ZnS размером 4 нм уменьшение времени жизни не наблюдалось. Таким образом, для времени жизни Eu²⁺-метки в кластерах ZnS получены противоречивые данные. Это интересное явление требует дальнейших исследований и накопления экспериментальных данных как для установления количественных соотношений между размером кластера и оптическими характеристиками, так и для получения новых оптических материалов.

IV. Кластерные наносистемы и наноструктуры

В этом разделе будут обсуждены принципы и подходы к формированию наносистем из кластеров, из отдельных кластеров и матриц, а также из массивного материала. Будут рассмотрены такие свойства наноструктур, как внутрикластерная атомная динамика, межкластерная динамика, а также структурно-механические, электропроводящие, оптические и магнитные свойства.

1. Формирование наноструктур. Организация и самоорганизация

Организация и самоорганизация нанокластеров в наноструктуры представляет важную задачу, решение которой позволяет приблизиться к созданию материалов нового поколения с уникальными свойствами. Свойства этих материалов можно менять двумя путями: за счет изменения размеров нанокластеров и за счет изменения межкластерных взаимодействий. Организация наноструктуры из нанокластеров происходит по тем же законам, что и формирование кристаллов из атомов, однако у кластеров имеется одно существенное отличие от атомов — у них существует реальная поверхность и реальные межкластерные границы. [§] Поэтому формирование наносистем из нанокластеров сопровождается возникновением большого количества дефектов и напряжений, что приводит к кардинальному изменению свойств наносистемы.

Наноструктуры и наносистемы могут быть сформированы из кластеров любых типов. Однако прежде чем приступить к рассмотрению процессов формирования наносистем из твердотельных и матричных кластеров необходимо вначале рассмотреть процессы первичной кластерной нуклеации, так как свойства и структура таких кластеров существенно зависят от их взаимодействий с матрицей.

а. Наносистемы на основе твердотельных кластеров

Рассмотрим образование наносистем из твердотельных нанокластеров на примере термического разложения солей железа. Процесс разложения солей железа при температуре выше некоторой критической (или пороговой) начинается с формирования подвижной активной реакционной среды, в которой происходит зарождение нанокластеров оксидов железа. ¹¹⁹ При этом процесс формирования кластеров

[§] Эти же границы возникают и при измельчении массивного образца, например, с помощью мельницы или пластической деформации.

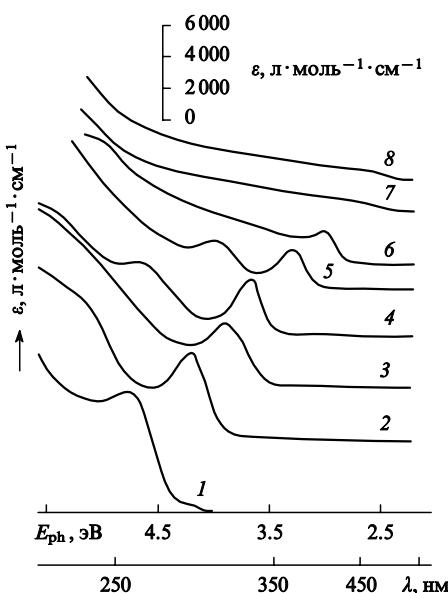


Рис. 6. Зависимость поглощения света кластерами CdS от размера кластера («голубой сдвиг»). ¹⁰²

Размер кластера, нм: 6.4 (1), 7.2 (2), 8.0 (3), 9.3 (4), 11.6 (5), 19.4 (6), 28.0 (7), 48.0 (8). E_{ph} — энергия фонона.

можно сравнить с процессом образования зародышей в растворе или расплаве в ограниченном объеме (объем клетки, поры). В данном случае таким ограничением может служить диффузионное ограничение, которое не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвинуться за время нуклеации (t_n) дальше, чем на расстояние $L \approx (Dt_n)^{1/2}$ (D — коэффициент диффузии). Именно это расстояние определяет размер окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды проникнуть не могут. Для системы неконтактирующих кластеров зависимость свободной энергии Гиббса (ΔG_f) от радиуса кластера (R) для одного кластера описывается формулой[¶]

$$\Delta G_f = 4\pi R^2 \alpha - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta \mu, \quad (3)$$

где α — плотность поверхностной энергии кластера ($\alpha = \text{const}$), ρ — плотность вещества в кластере (число атомов в 1 м^3), $\Delta \mu$ — изменение химического потенциала системы при переходе одного атома железа из среды в кластер. Если кластер и окружающая его среда содержат N атомов любого вида, из которых n_0 — атомы железа (причем n атомов железа входит в состав кластера), то при $N \gg n_0 > n$

$$\Delta \mu = \Delta \mu^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N}. \quad (4)$$

Здесь $\Delta \mu^0$ — измеренное в единицах kT изменение стандартного химического потенциала при переходе одного атома железа из среды в структуру кластера. На начальной стадии кластеры не контактируют друг с другом. Учитывая, что объем такого кластера равен $V_f = (4/3)\pi R^3$, а его поверхность — $S_f = 4\pi R^2$, выражение (3) можно переписать в виде

$$\Delta G_f = \alpha S_f - \left(\Delta \mu^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N} \right) \rho V_f. \quad (5)$$

Функция ΔG_f имеет максимум в точке $R = R_{\text{cr}}$ (R_{cr} — критический радиус зародышей при нуклеации) и минимум в точке $R = R_{\text{max}}$ (R_{max} — радиус кластера, отвечающий устойчивому равновесному состоянию системы) (рис. 7).

Выражение (5) характеризует этапы зарождения и роста кластера в системе слабо взаимодействующих неконтактирующих кластеров. Дальнейший рост кластеров приводит к их касанию и исчезновению границ между ними (спеканию). Начало спекания кластеров отвечает дискретному переходу от изолированных кластеров к слабо взаимодействующим, а затем к сильно взаимодействующим кластерам. Если половина расстояния R_t между центрами кластеров на стадии спекания равна $R_t = \text{const}$, то площадь поверхности (S_s) и объем (V_s) кластера, образовавшего контакты с k соседями, достаточно точно можно вычислить с использованием выражений

$$S_s = 4\pi R^2 + k2\pi R(R_t - R), \quad (6)$$

$$V_s = \frac{4}{3}\pi R^3 + k\frac{1}{3}\pi(-2R^3 + 3R^2R_t - R_t^3).$$

Соответственно изменение свободной энергии Гиббса на стадии спекания, т.е. когда $R > R_t$, составит

$$\Delta G_s = \alpha S_s - \left(\Delta \mu^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N} \right) \rho V_s. \quad (7)$$

¶ Следует отметить, что термодинамический подход применяется при изучении ансамбля атомов или кластеров, включающего достаточно большое число частиц. Тем не менее, этот подход оказался эффективным (как показывает дальнейшее рассмотрение) и для ограниченного числа частиц.

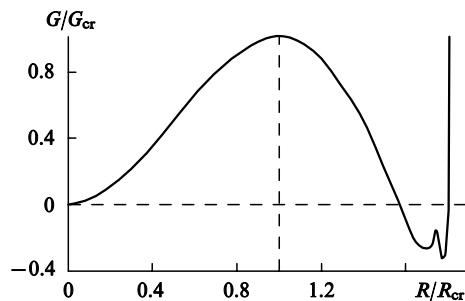


Рис. 7. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} при нуклеации, росте и спекании кластеров согласно формулам (5) и (7) в единицах R/R_{cr} .

Таким образом, профиль изменения свободной энергии системы в расчете на один кластер во всем диапазоне изменений R определяется для $R < R_t$ формулой (5), а для $R > R_t$ — формулой (7). Для примера на рис. 7 приведена зависимость $\Delta G(R/R_{\text{cr}})$ для $R_t = 1.75 R_{\text{cr}}$. Приведенная на рисунке кривая имеет три минимума, разделенных двумя максимумами. Первый минимум в точке $R = 0$ соответствует исходному состоянию маточной среды; второй минимум в точке $R = R_{\text{max}}$ отвечает первому устойчивому состоянию — равновесному состоянию образовавшихся, но не контактирующих кластеров (это возможно, если $R_{\text{max}} < R_t$); третий минимум отвечает системе спекающихся кластеров, каждый из которых имеет k контактов. Соответственно, первый максимум при $R = R_{\text{cr}}$ отвечает потенциальному барьеру нуклеации, а второй — потенциальному барьеру спекания. На рис. 8 представлен вид потенциального барьера спекания для $k = 6$ и различных значений R_t . В плотно заселенной кластерами системе при $R_t \leq 1.7 R_{\text{cr}}$ спекание происходит без барьера, в менее плотно заселенной кластерами системе при $R_t = 1.75 R_{\text{cr}}$ переход к спеканию уже требует преодоления потенциального барьера, а в еще менее плотно заселенной системе при $R_t = 1.8 R_{\text{cr}}$ спекания вовсе не происходит, поскольку в этом случае процесс спекания сопряжен с увеличением свободной энергии.

На кривых дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термической гравиметрии (ДТГ), полученных в процессе термического разложения оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ на воздухе, присутствуют два минимума при $T_d = 200$ и 260°C .¹²⁰ Первый минимум на обеих кривых отвечает дегидратации комплекса железа и его частичному распаду с выделением CO и CO_2 . При $T_d > 200^\circ\text{C}$

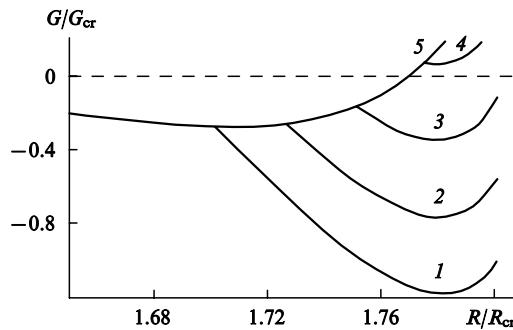


Рис. 8. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} в области начала спекания кластеров в зависимости от R/R_{cr} при разных значениях R_t , представляющих собой половину расстояния между центрами кластеров.

$R_t = 1.7 R_{\text{cr}}$ (1), $1.73 R_{\text{cr}}$ (2), $1.75 R_{\text{cr}}$ (3), $1.77 R_{\text{cr}}$ (4), $1.78 R_{\text{cr}}$ (5).

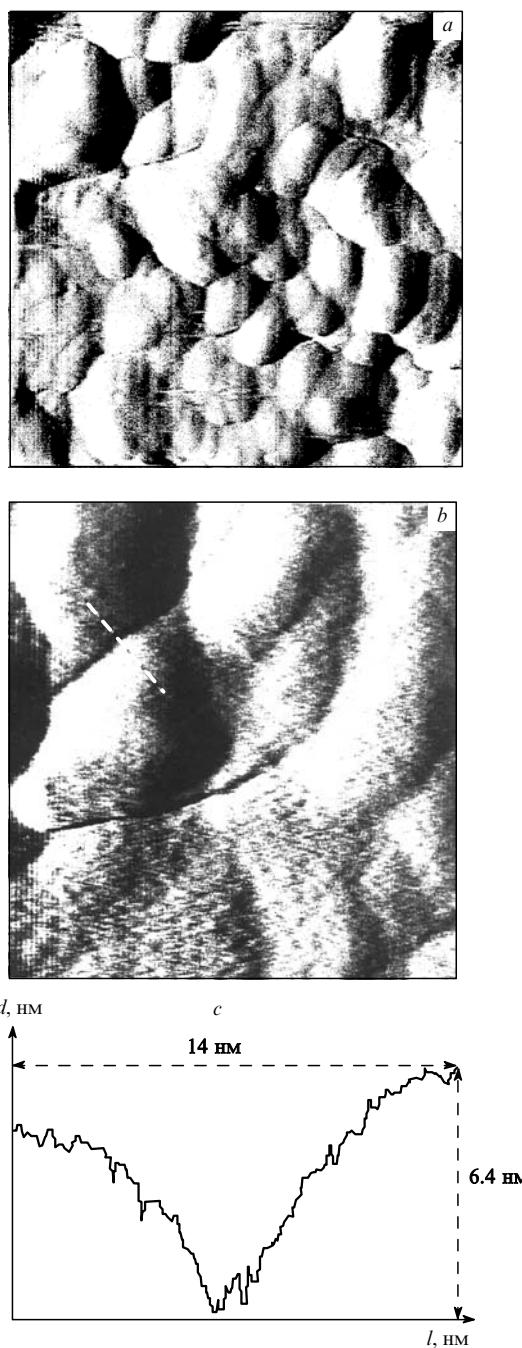


Рис. 9. Компьютерные изображения нанокластерной системы из сильно взаимодействующих кластеров оксидов железа, полученные с помощью атомно-силового микроскопа с разрешением 500 (a) и 150 нм (b), и рельеф поверхности (c) вдоль штриховой линии, изображенной в левой верхней части рис. 9,б. Длина линии — 14 нм, максимальная глубина рельефа — 6.4 нм

начинает формироваться подвижная среда, в которой происходит нуклеация и рост кластеров оксида железа. Второй минимум, по-видимому, связан с дальнейшим удалением CO и CO₂ и началом спекания кластеров оксида железа. Размер кластеров можно оценить по величине удельной поверхности (BET), а также исходя из данных рентгеноструктурного анализа (PCA), атомно-силовой микроскопии (ACM) и мёссбауэрской спектроскопии. Полученные с помощью ACM изображения кластерных систем на основе оксидов железа,

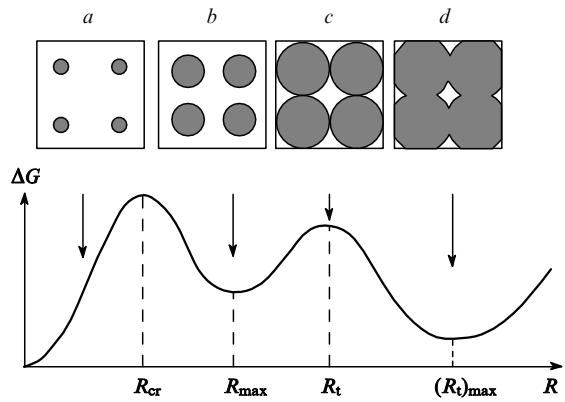


Рис. 10. Схема образования, роста и спекания кластеров.

a — образование зародышей, b — максимальный размер (5–6 нм) устойчивого кластера в слабо взаимодействующей системе кластеров, c — начало спекания, d — образование системы сильно взаимодействующих кластеров. Стрелками показано соответствие стадий a–d кривой изменения свободной энергии Гиббса, полученной при термическом разложении оксалата железа.

образовавшихся при $T_d = 265^\circ\text{C}$, приведены на рис. 9,а,б. На рис. 9,а хорошо видны взаимодействующие, спекающиеся кластеры.

На рис. 10 можно увидеть, как термодинамическая модель нуклеации, роста и спекания кластеров (верхняя часть рисунка) объясняет экспериментальные данные о термическом разложении оксалата железа (нижняя часть рисунка). Докритическая область размеров кластера ($R < R_{\text{cr}}$) соответствует стадии флюктуационного зарождения кластеров, в этой области происходит рост функции $\Delta G(R)$ (рис. 10,а). В области $R > R_{\text{cr}}$ процесс укрупнения кластеров сопровождается уменьшением свободной энергии, идет спонтанно и заканчивается образованием устойчивого кластера с размером $R_{\text{max}} = 5–6$ нм и наносистемы из слабо взаимодействующих кластеров (рис. 10,б). Когда расстояние между центрами соседних кластеров ($2R_t$) приближается к величине $2R$, начинается спекание (рис. 10,с). При этом в области $R_{\text{max}} < R < R_t$ функция $\Delta G(R)$ возрастает, образуя потенциальный барьер спекания с максимумом в точке $R = R_t$. При дальнейшем росте R ($R > R_t$) процесс спекания идет спонтанно и сопровождается уменьшением свободной энергии. Вторая потенциальная яма на кривой $\Delta G(R)$ отвечает уже системе из сильно взаимодействующих кластеров (рис. 10,д). При $R > (R_t)_{\text{max}}$ потенциальная яма исчезает и дальнейшее спекание становится невозможным, поскольку оно должно сопровождаться увеличением свободной энергии ($\Delta G > 0$). Так как значения R_{max} и R_t определяются условиями опыта, результат топохимической реакции зависит от температуры реактора, продолжительности спекания и предыстории образца.

Таким образом, процесс образования наносистемы проходит две основные стадии: сначала образуется наносистема из слабо взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается с зарождения кластеров и заканчивается их спеканием), а затем наносистема из сильно взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается со спекания кластеров). Рисунок 9,а отвечает наносистеме, образованной сильно взаимодействующими кластерами[†] с размерами 20–50 нм. Возникновение сильного межклластерного взаимодействия и

[†] Изменение характера межклластерного взаимодействия меняет многие свойства наносистемы, о чем пойдет речь в разделе о свойствах наноструктур.

спекания сопровождается появлением значительных межфазных напряжений. Эти напряжения (p) генерируются образовавшейся за счет поверхностного натяжения промежуточной шейкой (область соприкосновения кластеров):¹²¹ $p = 2\alpha/x$ (α — поверхностное натяжение, x — радиус шейки, образующейся при спекании кластеров). Полагая для оксида железа $\alpha = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (см. работу¹²²) и $x \approx 1 \text{ нм}$ получаем $p \approx 10^9 - 10^{10} \text{ Па}$.

Избыточное давление развивается также за счет наличия дефектов и дислокаций на межфазной границе и достигает для кластеров размером $\sim 10 \text{ нм}$ величин 10^9 Па .^{6, 123-125} Напряжение и давление, развиваемые в системе сильно взаимодействующих нанокластеров, являются важными факторами, обусловливающими формированиеnanoструктуры и ее свойства.

Система из сильно взаимодействующих твердотельных кластеров может образоваться также при механической обработке массивных образцов. Так, в результате пластической деформации массивных образцов Ni и Cu были получены наносистемы из кластеров Ni и Cu со средним размером 100 и 50 нм соответственно.¹²⁶⁻¹²⁸ Нанокластеры Ti с размерами до 30–40 нм¹²⁹ были получены воздействием давления со сдвигом на карбид титана TiC_{0.62}.

Большой интерес представляет кристаллизация многокомпонентных сплавов. Так, при кристаллизации аморфных сплавов Fe–Cu–Nb–Si–В при 700–900 К образуется кластерная система, состоящая из аморфной матрицы и равномерно распределенных в ней кластеров α -Fe с размером 10 нм и кластеров меди с размером $\sim 1 \text{ нм}$.^{130, 131} Условия кристаллизации можно изменить, предварительно обработав сплав. В этом случае удалось получить кластеры α -Fe с размером до 5 нм.^{130, 131} В процессе кристаллизации быстро затвердевающих аморфных сплавов Al–Cr–Ce–M (M = Fe, Co, Ni, Cu) с концентрацией Al более 90% получаются икосаэдрические нанокластеры Al, которые находятся в аморфной матрице.

6. Нанокластеры, полученные с участием матриц

В этом разделе мы рассмотрим, как влияет матрица на свойства образующихся в ней нанокластеров. Образование зародышей нанокластеров из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в бесконечном объеме широко исследовалось и обсуждалось, в том числе в термодинамическом аспекте.¹³²⁻¹³⁴

Для расчета свободной энергии Гиббса такого процесса используют уравнение,¹³²⁻¹³⁴ подобное уравнению (3), введенному для твердотельных реакций

$$\Delta G = 4\pi\alpha R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta\mu. \quad (8)$$

Для раствора с конечной концентрацией $c = n_0/N$ (n_0 — число атомов растворенного вещества (например, железа), N — число атомов растворителя) значение $\Delta\mu$ вычисляется по формуле

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln \frac{n_0}{N} = \Delta\mu_0. \quad (9)$$

В работе¹³⁵ приведены термодинамические оценки влияния поры на особенности образования в ней нанокластеров. Для замкнутой поры, в которой образуется кластер из n атомов,

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N}, \quad (10)$$

где $\Delta\mu^0 = \mu_l - \mu_s$ — разность химических потенциалов жидкого и твердого стандартных состояний. Таким образом, свободная энергия Гиббса образования кластера в замкнутой поре будет иметь вид

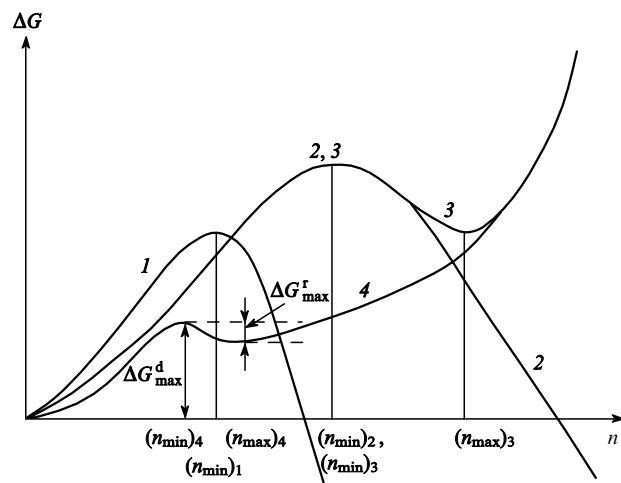


Рис. 11. Вид функции $\Delta G = f(n)$, характеризующей рост кластера с увеличением n .

1 — в пересыщенном растворе макрообъема, 2 — в растворе с конечной концентрацией c , 3 — в поре, 4 — в поре с учетом фактора гетерогенности K .

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \left[\frac{3\alpha}{\rho R} - \left(\Delta\mu_0 + \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right]. \quad (11)$$

Вид зависимостей $\Delta G(n)$, описывающих образование кластера в бесконечном объеме и в замкнутой поре, показан на рис. 11. Кривые, описывающие изменение свободной энергии Гиббса образования нанокластеров в бесконечном объеме имеют максимум в точках n_{\min} , отвечающих критическому объему образования стабильного зародыша кластера (рис. 11, кривые 1, 2). Для пересыщенного раствора (рис. 11, кривая 1) или переохлажденного расплава величина n_{\min} определяется из уравнения (8). При уменьшении исходной концентрации n_0/N значение n_{\min} сдвигается в сторону больших n ($(n_{\min})_2$ на кривой 2).

Образование кластера в замкнутой поре иллюстрируется кривыми 3 и 4 (рис. 11). Ограниченнная концентрация растворенного вещества внутри поры приводит к существованию предельного объема кластера n_{\max} , после достижения которого процесс роста кластеров становится энергетически невыгодным, т.е. рост кластера прекращается. Вторым важным обстоятельством, влияющим на образование и рост кластеров в поре, является ее гетерогенность. Гетерогенность поры меняет условия образования кластеров, снижая энергетический барьер образования стабильного зародыша кластера критического объема.¹³⁵

Рассмотрим, как меняются значения ΔG_{\max} в зависимости от размера кластера (n). В области $n \ll n_0$

$$n_{\min} = \frac{32\alpha^3}{3\rho^2 \Delta\mu_0^3}. \quad (12)$$

Из выражения (11) следует, что с увеличением концентрации n_0/N критический объем (размер) кластера уменьшается. При этом высота энергетического барьера образования устойчивого кластера составляет

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\alpha^3}{3\rho^2 \Delta\mu_0^2}. \quad (13)$$

В то же время в области $n_{\min} \ll n < n_0$

$$n_{\max} = n_0 \frac{\Delta\mu_0}{2 + \Delta\mu_0}. \quad (14)$$

Таким образом, максимальный размер кластеров (n_{\max}) в поре всегда меньше n_0 и при постоянной концентрации

возрастает с увеличением размера поры. При оценке n_{\max} следует учитывать влияние гетерогенности поры, а также тот факт, что с увеличением размера поры от 10 до 100 нм и более возрастает вероятность образования в одной поре нескольких кластеров, что приводит, естественно, к уменьшению n_{\max} (в крупных порах $n_{\max} \ll n_0$).

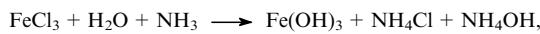
Как отмечалось выше, гетерогенность поры приводит к снижению энергетического барьера образования кластера. При этом можно рассматривать как свободную энергию Гиббса образования кластеров (ΔG_{\max}^d), так и их распада (ΔG_{\max}^r). С учетом фактора гетерогенности K ($K < 1$), зависящего от контактного угла между кластером и поверхностью поры

$$\Delta G_{\max}^d = \frac{16\pi\alpha^3 K}{3\rho^2\Delta\mu_0^2}. \quad (15)$$

Пора влияет и на значение ΔG_{\max}^r , понижая его. В результате при уменьшении n_{\max} (особенно для пор ~ 10 нм) $\Delta G_{\max}^r < \Delta G_{\max}^d$.

Поверхность и объем поры влияют также и на скорость образования кластеров, увеличивая ее за счет понижения энергетического барьера и фактора гетерогенности.^{134, 135}

В работах^{135, 136} исследовали нуклеацию и образование кластеров гидроксида железа в органических сорбентах — сополимерах стирола и дивинилбензола (полисорбах) с удельной поверхностью до 1000 м²·г⁻¹ и размером пор от 7 до 50–100 нм. Поверхности пор в таких полисорбах не содержат функциональных групп, поэтому влиянием хемосорбции на образование кластеров можно пренебречь. Полисорбы пропитывали растворами хлорного железа с различной концентрацией и продували воздухом, содержащим примесь аммиака (0.008–0.08%). В результате в поре полисорба проходила необратимая химическая реакция типа



сопровождающаяся образованием гидроксида железа. Это изменяло pH среды и вызывало рост нерастворимых кластеров железа в поре.

По изменению интенсивности (ε) спектральных линий в мессбауэровских спектрах кластеров гидроксида железа судили о влиянии различных параметров (размера поры, концентрации аммиака в воздухе, концентрации $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на размер образующихся кластеров. На рис. 12 представлена зависимость ε от размера пор (d) полисорба при различных концентрациях аммиака в воздухе.¹³⁵ Найдено, что уменьшение размера поры приводит к соответствующему уменьшению размера кластера (например, по

уравнению (14)), а следовательно, и к уменьшению интенсивности линий спектра. Для крупных пор наблюдалось также уменьшение ε с увеличением концентрации хлорида железа, что может быть объяснено образованием нескольких кластеров меньшего размера в одной поре. Отмечено существенное увеличение скорости образования кластеров в поре по сравнению с макрообъемом, что согласуется с фактором гетерогенности и уравнением (15).

Еще одной широко используемой для получения нанокластеров активной матрицей является пористый активированный уголь. Нанесение солей металлов, например оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, на подложку из активированного угля и последующее их прокаливание и восстановление в атмосфере водорода приводят к формированию смешанной гетерогенной системы кластеров Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и металлического железа на угольной подложке. В зависимости от времени восстановления водородом оксидные кластеры имеют размеры 7–12 нм, а кластеры железа ($\alpha\text{-Fe}$) — 3–7 нм.¹³⁷ Необходимо отметить, что наносистема из таких кластеров обладает самоформирующим свойством: во время восстановления водородом происходит гидрогенизация (выжигание углерода), сопровождающаяся увеличением размера пор. Большое влияние на размер и состав нанокластеров оказывает природа поверхности угля.^{138, 139}

в. Коллоидные наносистемы

Наноструктуры, полученные из коллоидных растворов и золей с применением золь-гель-технологии, можно использовать в проводящих системах, в оптике и катализе. Весьма перспективны системы, состоящие из алкоголятов циркония, титана или алюминия ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Al}(\text{OPr})_3$) и комплексов железа или кобальта.¹⁴⁰ На их основе были получены нанокластерные системы-катализаторы на носителях, например, FeO/ZrO_2 , FeO/TiO_2 , $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Размер кластеров варьировали путем изменения концентрации компонентов и температуры прогрева. Однако из полученных с помощью золь-гель-технологии кластеров нельзя создавать организованные наноструктуры вследствие большого разброса нанокластеров по размерам. Более перспективен способ организации наноструктур из кластеров, полученных с применением прямых и обратных мицелл.^{21, 22, 141, 142} Такие кластеры отличаются узким распределением по размерам.

Поскольку обратные микроэмulsionи обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела между фазами, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе для получения кластеров металлов, сульфидов металлов и др. В микроэмulsionной среде из-за броуновского движения капли постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым.

Так, для получения кластеров Ag_2S используют смеси двух типов обратных мицелл, водные фазы которых содержат Na_2S и Ag-ПАВ соответственно. Благодаря столкновению таких мицелл происходит их коалесценция, сопровождающаяся обменом содержимым водной среды. В результате такого обмена образуются твердые частицы Ag_2S . Размер частицы новой фазы ограничен размером капли. Было отмечено, что размер кластеров Ag_2S увеличивается с ростом капелек воды от 3.0 до 5.8 нм.²¹ Здесь также выполняется модель нуклеации для поры, рассмотренная в разделе IV.1.6. Для освобождения нанокластеров из мицеллы последнюю разрушают тиолами, растворяют образовавшиеся нанокластеры в подходящих растворителях, фильтруют раствор и затем выпаривают. Таким путем можно получить нанокластеры размером до 10 нм, пассивированные тиолами (например, додекантиолом). Из этих кластеров

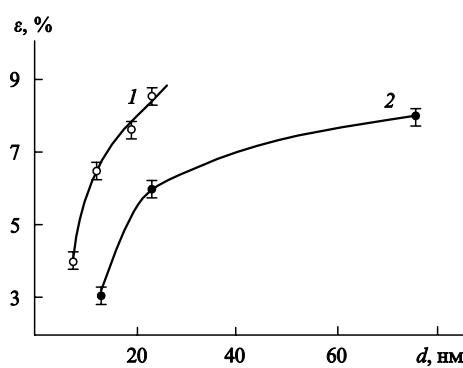


Рис. 12. Зависимость интенсивности линий мессбауэровского спектра кластеров гидроксида железа, образовавшихся в порах полисорба, от диаметра пор при концентрации аммиака в воздухе 0.08 (1) и 0.008% (2).

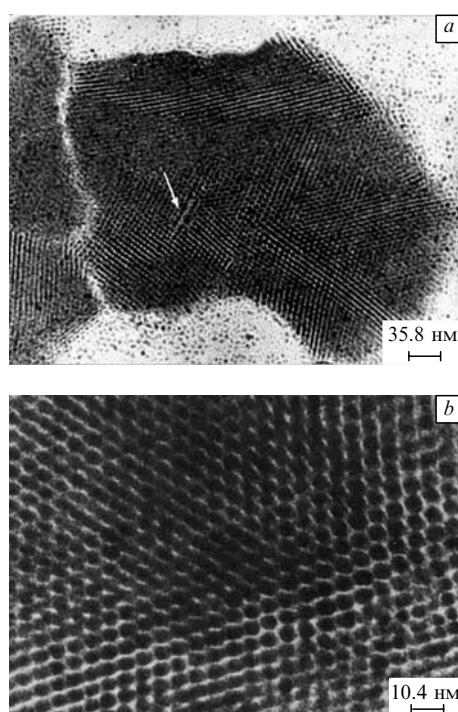


Рис. 13. Микрофотографии нанокластерных структур Ag_2S , сделанные с разрешением 35.8 (a) и 10.4 нм (b). Белой стрелкой отмечен дефект «кристалличности» наноструктуры.²¹

затем на различных подложках формируют двумерные и трехмерные наноструктуры.

Особенности образования наноструктур из Ag_2S -кластеров описаны в работах^{141, 142}. Авторы наблюдали самоорганизацию кластеров с образованием упорядоченных дву- и трехмерных структур. Организованные наноструктуры были получены также на основе металлических Ag, Co, Au и полупроводниковых нанокластеров.^{143–147} В качестве пассиваторов поверхности нанокластеров использовали алкантиолы, алкилсфосфины и дитиолы.

На рис. 13 представлены две микрофотографии наноструктуры Ag_2S , полученной из пассивированных нанокластеров с размером 5.8 нм. Микрофотография 13, b наглядно демонстрирует, что нанокластеры расположены не хаотично, а строго организованы в наноструктуру. В ней, как и в обычном кристалле, могут быть дислокации и дефекты (на снимке 13, a, полученному с меньшим увеличением, они показаны стрелкой).

Двумерные наноструктуры (2D-структуры) представляют собой плотноупакованные монослои, а трехмерные структуры характеризуются гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК).

Методика получения монодисперсных нанокластеров с помощью микрозмульсионных систем позволяет варьировать размер исходных нанокластеров — своеобразных «атомов». На рис. 14 представлены три микрофотографии наноструктур, полученных с использованием нанокластеров Ag_2S размером 3.0 (a, b), 4.0 (c, d) и 5.8 нм (e, f). Несмотря на различие во внешней форме наноструктур-агрегатов (рис. 14, a, c, e), их организация одинакова и соответствует объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке (рис. 14, b, d, f).

В данном случае организация и самоорганизация нанокластеров в кристаллическую ОЦК-решетку осуществляется, по-видимому, под влиянием ван-дер-ваальсовых сил, дей-

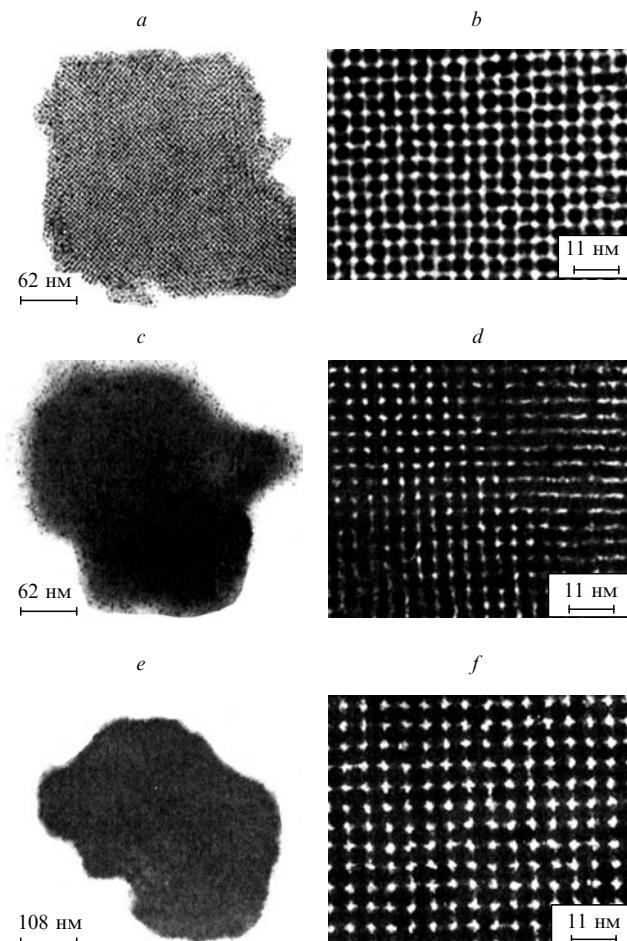


Рис. 14. Микрофотографии нанокластерных структур, сформированных из кластеров Ag_2S разного размера: 3.0 (a, b), 4.0 (c, d) и 5.8 нм (e, f).²¹

ствующих между отдельными нанокластерами с формой, близкой к сферической.

г. Организация фуллеренов, фуллеридов, фуллереноподобных структур и нанотрубок

Фуллерены являются весьма удобным строительным материалом для формирования наноструктур, поскольку они обладают идеальной монодисперсностью и сферической формой. Организация и самоорганизация коллоидных и газофазных фуллеренов в наноструктуры (фуллериды) осуществляется путем прогрева, прессования и т.д. В водном растворе звездообразные гексаэдрические производные $\text{C}_{60}[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3]_6^-$ образуют сферические агрегаты, включающие четыре молекулы.¹⁴⁸ Форма, размер и структура агрегатов исследовались с помощью малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Была обнаружена удивительная стабильность таких агрегатов: их объем и форма не зависели от концентрации фуллеренов и от межагрегатного взаимодействия.

Более крупные агрегаты были сформированы из коллоидных растворов фуллерена C_{60} в бензонитриле при концентрациях C_{60} более 100 мкмоль · л⁻¹ (при меньшей концентрации C_{60} в растворе присутствуют только отдельные молекулы фуллерена).¹⁴⁹ В этом случае средний размер агрегата достигал ~250 нм. Эти агрегаты, представляющие собой

динамичную систему,[‡] зафиксированы с помощью пикосекундного фотолиза. В бензоле и декалине подобные агрегаты не образуются вплоть до концентраций 500 мкмоль·л⁻¹. По-видимому, на формирование агрегатов влияют полярность растворителя и симметрия молекул, объединяющихся в агрегаты. Так, несимметричная молекула C_{70} не образует агрегатов ни в полярном бензонитриле, ни в неполярных бензоле и декалине.

Значительный интерес представляет получение и исследование нанокристаллов фторидов фуллеренов $C_{60}F_x$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$.^{84, 150, 151} Найдено, что при комнатной температуре кристаллы $C_{60}F_{36}$ имеют ОЦК-решетку, а $C_{60}F_{48}$ — объемноцентрированную тетрагональную. Данные высокотемпературной ($T = 353$ К) рентгеновской дифракции *in situ* свидетельствуют о фазовом переходе в нанокристалле $C_{60}F_{48}$: решетка из объемноцентрированной тетрагональной превращается в гранецентрированную кубическую.

Определяющими параметрами при формирования фуллереновыхnanoструктур (кристаллов) являются давление и температура. Так, при кристаллизации фуллерена C_{60} при давлении 1.56 ГПа и температуре 423 К формируется кристаллическая решетка, структурными элементами которой являются димеры гантельного типа $C_{60}-C_{60}$.¹⁵² (Эта реакция аналогична механохимической реакции C_{60} с KCN .¹⁵³) Увеличение температуры приводит к распаду димеров и формированию орторомбической полимерной структуры из молекул C_{60} , которая при $T \approx 723$ К превращается в полимерную тетрагональную структуру.

Углеродные нанотрубки (НТ) также используют для формирования nanoструктур. Нанотрубка представляет собой скрученный в полый цилиндр графеновый лист. Хиральность и диаметр такой трубы могут быть охарактеризованы вектором $\mathbf{c} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$, (**a**, **b** — единичные векторы гексагональной ячейки, а *n* и *m* — целые числа). В зависимости от способа скручивания нанотрубка может иметь ахиральную зигзагообразную (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси НТ, *m* = 0), кресельную (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси НТ, *n* = *m*) или хиральную спиралевидную (каждая пара сторон шестиугольников расположена к оси НТ под углом, отличным от 0 и 90°) форму. Форма нанотрубок оказывает существенное влияние на свойства nanoструктур (металлические или полупроводниковые). Варьируя и соединяя два типа нанотрубок, например с «зигзагообразной» и «кресельной» формой, можно создавать одноэлектронные устройства с разной проводимостью, например диоды.¹⁵⁴ Размер (длина) нанотрубок также влияет на свойства образующихся из них nanoструктур. В зависимости от размера нанотрубок свойства наносистем меняются от полупроводниковых с реальной величиной запрещенной зоны для квантовых точек (0D) до металлических для одномерной системы (квантовой проволоки, 1D). По данным квантово-механических расчетов переход от (0D)- к (1D)-структуркам происходит при увеличении длины нанотрубки свыше 10 нм.

д. Нанопленки

Нанопленки представляют собой двумерные структуры. Существуют многочисленные приемы нанесения или выращивания пленок на металлических, оксидных, халькогенидных и других подложках. Наиболее распространенным способом получения организованных пленок является нанесение из газовой фазы атомов или молекул на поверхность моно-

кристалла и создание на их основе эпитаксиальных или поликристаллических атомных или молекулярных слоев.

Значительные успехи достигнуты в синтезе пленок из фуллеренов на подложках из различных материалов — металлов,^{155, 156} полупроводников,^{157–159} слоистых материалов,^{160, 161} изоляторов¹⁶² и др. Однако до сих пор не решен вопрос о том, что влияет на тип формирующейся структуры (гранецентрированной, гексагональной или плотноупакованной). Можно лишь сделать выводы, что слабое взаимодействие молекул фуллерена с подложкой способствует формированию упорядоченного слоя из молекул C_{60} , в то время как сильная хемосорбция молекул C_{60} на поверхности подложки приводит к формированию дезорганизованной, неупорядоченной структуры. В работе¹⁶³ изучено строение тонкой пленки из молекул фуллерена, образующейся на поверхности графита. С помощью компьютерного моделирования было показано, что пленка C_{60} , нанесенная на графит, имеет гексагональную структуру.

Пленки на поверхности подложки могут иметь также неравномерную, островковую организацию. Формирование пленок из газофазных кластеров на подложке зависит от времени, температуры и скорости их осаждения. Конечное состояние пленки определяется средним размером островков-кластеров и их плотностью: при этом чем больше размер островков, тем меньше их плотность.

Известно, что при низких температурах скорость атомной диффузии мала, поэтому формируются небольшие по размеру кластеры с большой плотностью. Эти же рассуждения можно перенести и на случай формирования пленок из кластеров. В работе¹⁶⁴ рассмотрены особенности формирования nanoструктур из кластеров сурьмы на аморфной поверхности угля в зависимости от числа атомов Sb в кластере (*n* = 4–2200). (Кластеры сурьмы получали конденсацией паров сурьмы в гелиевой ячейке, охлажденной жидким азотом.) Зависимость среднего размера (*N*) кластерных островковых структур от среднего размера (*n*) первичного кластера сурьмы проходит через минимум при $n = 350 \pm 50$. Этот эффект авторы объясняют сужением распределения островковых структур по размерам по мере приближения размера кластера к оптимальному ($n = 350 \pm 50$). С увеличением размера первичного кластера сурьмы скорость его диффузии на поверхности подложки уменьшается, а следовательно, уменьшается и вероятность коалесценции первичных кластеров в островковую nanoструктуру. Каждый большой первичный кластер (от *n* > 400 до *n* = 2200 ≈ *N*) адсорбируется на поверхности и сохраняется на ней в неизменном виде при некоторых значениях плотности первичного пучка. Из малых кластеров с *n* < 350 за счет больших скоростей диффузии удается создавать островковые структуры с большими *N* (> 3000).

Одним из эффективных способов формирования нанопленок из кластеров является их осаждение из плазмы, а также химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD).^{8, 165} При осаждении из плазмы толщина пленки и размер кристаллитов в ней регулируются изменением давления газа и параметров разряда. Авторы работ^{166, 167} получили пленки хрома на подложке из меди со средним размером кластеров-кристаллитов ~ 20 нм. Увеличение толщины пленки до 500 нм привело к ее кристаллизации. Ионоплазменное осаждение нитрида и карбида титана также приводит к формированию нанокристаллических пленок.¹⁶⁵ Магнетронное распыление исходных веществ позволяет снизить температуру подложки на 100–200°C, что расширяет возможности получения нанопленок. Таким путем были получены Ni_3Al -пленки с размером кристаллитов 20 нм.¹⁶⁸

Получение нанопленок из коллоидных растворов было рассмотрено в предыдущем разделе на примере формирования nanoструктур на основе сульфида серебра.²¹ Авторы

[‡] Агрегаты C_{60} нестабильны и подвержены постоянной сборке и деструкции типа $nC_{60} \rightleftharpoons (C_{60})_n$.

работы²¹ отмечают, что уже в пределах монослоя наблюдается гексагональная организация кластеров (3–5 нм). В целом для получения организованных нанопленок из коллоидных растворов необходимо иметь монодисперсные нанокластеры, которые за счет слабых межкластерных вандер-ваальсовых взаимодействий самоорганизуются в пленку.

В последние годы разработана технология, позволяющая формировать пленки на поверхности жидкости (пленки Ленгмюра–Блоджетт), а затем переносить их на поверхность твердого тела. Данный метод позволяет получать сверхрешетки и нанометровые слои органических молекул с заданным порядком чередования слоев.

Организация нанопленок методами химической сборки и молекулярного наслаждания описана в работе²⁷. В синтезе высокоорганизованных структур заданного состава методом химической сборки основную роль играют химические процессы, протекающие между функциональными группами, находящимися на поверхности твердого тела (подложки), и адсорбирующими молекулами заданного состава. Таким способом наносят, например, организованные слои из кластеров оксидов металлов.

е. Компактированные наносистемы

Компактирование газофазных, коллоидных или молекулярных кластеров с помощью прессования и последующего высокотемпературного спекания нанокластеров приводит к образованию наносистем.^{169, 170} Наиболее плотно организованные nanoструктуры получаются из наиболее мелких и монодисперсных кластеров. Так, nanoструктуру на основе нитрида титана получали прессованием нанокластеров с размером 8–25 нм с последующим спеканием.¹⁷¹ Для сохранения малого размера кристаллитов в наносистемах необходимы низкие температуры спекания и легирующие добавки, препятствующие росту кристаллов. Примером служат нанокристаллические твердые сплавы WC–Co, которые состоят из нанокластеров WC (50 нм), растворенных в матрице Co.^{172, 173} Карбид вольфрама (в количестве до 1 мас.%) добавляют для торможения роста кристаллов.

Для компактирования наносистем применяют также магнитно-импульсный метод.¹⁷⁴ В этом случае прессование осуществляется под действием импульсных волн сжатия и сопровождается локальным разогревом за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Магнитно-импульсное прессование позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности компактирования по сравнению с плотностью, достигаемой статическим прессованием. Причина этого, вероятно, в генерировании межкластерных давлений, способствующих усилению межкластерных взаимодействий. Магнитно-импульсный метод применяли, например, для прессования наночастиц Al₂O₃ (см.¹⁷⁵) и TiN.¹⁷⁶ Найдено, что повышение температуры при магнитно-импульсном прессовании более эффективно, чем увеличение давления (холодное прессование). При импульсном давлении 4.1 ГПа и температуре 870 К получены наносистемы с размером зерен 80 нм и плотностью 83% от теоретической. Снижение температуры до 720 К приводило к уменьшению плотности до 81%.

2. Свойства нанокластерных систем

Как уже отмечалось, изолированные нанокластеры обладают уникальными свойствами, связанными с нанометровым диапазоном их размеров. Однако в большинстве случаев нанокластеры находятся во взаимодействии друг с другом, что не только может привести к количественному изменению

их свойств, но и вызвать возникновение новых свойств. Организация и самоорганизация кластеров в нанокластерные системы приводят к изменению многих свойств кластеров. Наиболее яркие свойства наносистем, такие как структурные фазовые переходы (в частности, в сегнетоэлектриках и фуллеренах), оптические, электрические и магнитные (гигантское магнетосопротивление, квантовое магнитное туннелирование, магнитные фазовые переходы), связаны с атомной и кластерной динамикой.

При этом целесообразно рассмотреть как внутрикластерную атомную динамику, так и межкластерную динамику в наносистеме, где кластер движется, как единое целое.

а. Внутрикластерная атомная динамика

Для изучения внутрикластерной атомной подвижности (на примере динамики плавления) применяют микроскопический и квантово-статистический методы, а также методы, основанные на использовании термодинамических моделей и компьютерного моделирования движений (метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло). Наиболее важными и характерными параметрами движения являются среднеквадратичное смещение атомов в кластере

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle \quad (16)$$

($\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение вдоль оси x , где смещение усредняется по времени) и коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{6} \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt}.$$

При больших временах $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$.

Прежде чем перейти к рассмотрению микроскопического подхода, надо обсудить два момента: 1) можно ли использовать для кластеров понятие фонон, определяющих динамику твердого тела, и 2) какие изменения в колебательном и вращательном спектрах будут происходить при уменьшении размера нанокластера. Дело в том, что в кристаллах, построенных из нанокластеров, в отличие от молекулярных кристаллов, решетка уже не является строго периодической (так как для кластеров необходимо учитывать существенное влияние поверхности), а потому нельзя рассматривать фононы как плоские волны с энергией E и импульсом q . Однако кластер можно считать единой гигантской молекулой с $3N$ степенями свободы (N — число атомов в кластере). Можно найти все собственные частоты ω , соответствующие колебаниям такой «молекулы» и собственные векторы. Таким образом, нумеровать колебательные состояния можно не по импульсам, а по частотам ω_i . Среднеквадратичное смещение атома можно найти по формуле¹¹⁹

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum_i \frac{\bar{n}_i + 1/2}{\omega_i}, \quad (17)$$

где M — масса атомов, \bar{n}_i — усредненное число колебаний.

Для больших кластеров нужно ввести плотность фононных состояний $\rho(\omega)$ и заменить суммирование по частотам интегрированием. В этом случае получаем

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right) \frac{\rho(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (18)$$

Вид функции $\rho(\omega)$ зависит от фононного спектра и от выбора модели атомной кластерной подвижности. В случае дебаевской модели

$$\rho(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3}$$

$$и \quad \langle r^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{4Mk\theta_D} \left(1 + \frac{4T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{udu}{\exp(u-1)} \right), \quad (19)$$

где θ_D — дебаевская температура, $u = \hbar\omega/kT$. При высоких температурах $T \gg \theta_D$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{9kT}{M\omega^2}, \quad (20)$$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{3kT}{M\omega^2}.$$

Для эйнштейновской модели

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

(δ — δ -функция, ω_E — эйнштейновская частота) и

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_i} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT} \right). \quad (21)$$

Прежде чем перейти к рассмотрению фононных спектров малых частиц, необходимо рассчитать функцию плотности состояния колебаний $\rho(\omega)$ в кластерах. Особенности спектров кластеров обусловлены наличием большого количества поверхностных атомов. Известно, что атомы на поверхности кластера слабее связаны с решеткой и, следовательно, частоты их колебаний меньше. Поэтому в колебательном спектре кластера имеется большое число низкоэнергетических колебаний, что приводит, согласно уравнениям (18)–(21), к увеличению $\langle r^2 \rangle$. Вместе с тем кластеры характеризуются предельными длинами волн фононов, обусловленными размером кластера, т.е. фононный спектр лишается части низкочастотных колебаний и $\langle r^2 \rangle$ уменьшается. Таким образом, фононный спектр кластера становится дискретным. Однако влияние обрезания фононного спектра, если предположить дебаевскую зависимость вклада плотности фононных состояний ($\rho(\omega) \sim \omega^2$), будет незначительным, и общий эффект для изолированных кластеров будет связан все же с увеличением $\langle r^2 \rangle$.

Даже простая модель атомной кластерной подвижности предсказывает необычные свойства кластера. Если рассматривать кластер в виде сферы, состоящей из двух частей — поверхностного слоя и внутреннего ядра, — то каждой из частей можно присвоить характерную эйнштейновскую частоту и среднеквадратичное смещение атомов: $(\omega_E)_s$ и $\langle x^2 \rangle_s$ для поверхности, $(\omega_E)_i$ и $\langle x^2 \rangle_i$ для внутреннего ядра. В этом случае

$$\langle x^2 \rangle_s = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_s} \operatorname{cth} \left[\frac{\hbar(\omega_E)_s}{2kT} \right]$$

и

$$\langle x^2 \rangle_i = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_i} \operatorname{cth} \left[\frac{\hbar(\omega_E)_i}{2kT} \right].$$

Согласно критерию Линдеманна, плавление вещества наступает при $\langle x^2 \rangle_m \simeq 0.1a^2$ (a — среднее расстояние между атомами), при этом необходимо учитывать различие в плавлении поверхностного слоя кластера и внутреннего ядра, поскольку $\langle x^2 \rangle_s$ превосходит $\langle x^2 \rangle_i$ благодаря уменьшению числа атомных связей у поверхностных атомов.¹⁷⁷ На рис. 15 приведены температурные зависимости $\langle x^2 \rangle_s$ (кривая 1) и $\langle x^2 \rangle_i$ (кривая 2). В связи с различием в значениях $\langle x^2 \rangle_s$ и $\langle x^2 \rangle_i$ значение $\langle x^2 \rangle_m$, при котором начинается плавление, будет соответствовать разным температурам плавления для поверхностных ($T_m)_s$ и внутренних ($T_m)_i$ атомов. Кроме того, помимо областей, отвечающих твердому и жидкому состояниям системы, появляется некоторая промежуточная об-

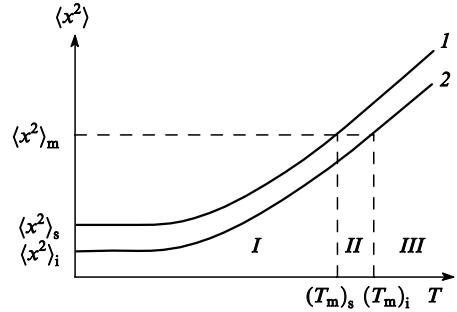


Рис. 15. Температурная зависимость $\langle x^2 \rangle$ для атомов, находящихся на поверхности (1) и внутри ядра (2) кластера. Индексы s и i обозначают поверхность и ядро кластера, $\langle x^2 \rangle_m$ — среднеквадратичные смещения, отвечающие критерию Линдеманна, $(T_m)_s$ и $(T_m)_i$ — температуры плавления поверхностного слоя и ядра кластера. I — область, отвечающая твердому телу, II — область, отвечающая переходному состоянию твердое тело–жидкость, III — область, отвечающая жидкости.

ласть, отвечающая существованию одновременно и твердого, и жидкого состояний (см. рис. 15).

Теперь перейдем к квантово-статистическому методу изучения атомной подвижности.

Изменение термодинамического состояния кластера можно описать функцией свободной энергии $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$ (E — внутренняя энергия состояний кластера, S — энтропия). Энтропию кластера можно рассчитать по формуле

$$S = -kT \ln Z,$$

где $Z = \sum g_i \exp(E_i/kT)$ — функция распределения состояний (здесь g_i и E_i — вырождение и энергия i -го уровня). Расчету величины Z с помощью квантово-статистических методов посвящено множество работ (см., например, работы^{178–180}). Энергетическое распределение состояний для твердого кластера существенно отличается от такового для жидкости. При низких температурах плотность состояний больше для твердого тела, чем для жидкого, однако при высоких температурах ситуация меняется, в результате чего появляется температура равновесного перехода (T_{eq}) из твердого состояния в жидкое. Таким образом, при низких температурах изменение энергии ΔE определяется колебательными и вращательными уровнями энергии твердого тела. С повышением температуры определяющую роль начинает играть энтропийный фактор, т.е. разупорядоченность движений, что характерно для жидкости. Величина T_{eq} (или температура плавления кластера) зависит от выбора модели расчета состояний твердого тела и жидкости и от числа состояний, т.е. от размера кластера. При $T = T_{eq}$ в системе присутствуют обе фазы — твердая и жидкая.

Степень разупорядоченности твердого или жидкого состояния можно охарактеризовать, например, параметром нехестости (γ).¹⁸¹ Изменение свободной энергии Гиббса $G(T, \gamma)$ кластерной системы в зависимости от γ , показало, что точка замерзания (T_f) и точка плавления (T_m) кластерной системы не совпадают, т.е. существует область существования твердого и жидкого состояний.

Еще один подход к изучению динамики плавления кластеров основан на компьютерном моделировании процесса плавления методами Монте-Карло или молекулярной динамики.^{182–184} Для определения параметров $\langle r^2 \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$ необходимо решить систему уравнений движения кластеров в поле заданного потенциала притяжения между атомами или молекулами. Расчеты могут быть выполнены для постоянной энергии или температуры. Помимо параметров $\langle r^2 \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$ этот подход дает усредненную во времени среднюю кинети-

ческую энергию (температуру) по всем степеням свободы атомов кластера

$$T = \frac{2\bar{E}}{(3N-6)k}$$

и относительное усредненное изменение длины связи (δ)

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{ij} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle}.$$

Анализируя эти величины, можно сделать заключение о динамике кластеров, в частности, о фазовом переходе плавление – замерзание. На рис. 16 приведены данные компьютерного моделирования для кластера Ar_{13} .¹⁸⁵ На рисунке отчетливо видно, при какой температуре происходит резкое возрастание δ , что в соответствии с критерием Линдеманна трактуется как плавление кластера. Зависимость $\langle T \rangle$ от энергии системы в твердом и жидкоком состояниях свидетельствует о том, что энергии плавления E_m и замерзания E_f кластера Ar_{13} различаются. Результаты расчета $\langle r^2 \rangle$ для Ar_{13} также свидетельствуют о существенном различии твердого и жидкого состояний. Для твердого состояния $\langle r^2 \rangle$ через 100 временных интервалов моделирования выходит на постоянное плато, в то время как для жидкого состояния $\langle r^2 \rangle$ увеличивается в соответствии с диффузионным уравнением.

В работе¹⁶³ методом компьютерного моделирования исследована организация структуры $(C_{60})_n$ на графитовой подложке и фазовые переходы в ней. Наносистема в основном состоянии представляет собой гексагональные монолои, параллельные поверхности подложки. Наиболее стабильные структуры образовывались при $n = 7, 19, 37, 61$. Увеличение температуры приводило к сублимации C_{60} , прежде чем система переходила в состояние, где одновременно сосуществовали твердая и жидкая фазы. Изучение термической стабильности наносистемы $(C_{60})_{55}$ вблизи графитовой подложки показало, что ввиду низкой подвижности кластеров C_{60} , эта система не претерпевала заметных структурных изменений перед началом сублимации.

Плавление кластеров может быть рассмотрено в рамках термодинамических представлений.^{177, 186–191} Состояние кластеров, образующихся в процессе твердотельных реакций или из растворов и расплавов, определяется свободной энергией $G = f(\alpha, \mu, R)$ (см. уравнения (3) и (8)). Разность свободных энергий кластера в жидкоком и твердом состояниях составляет

$$\Delta G = 4\pi R^2 \Delta\alpha + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta\mu, \quad (22)$$

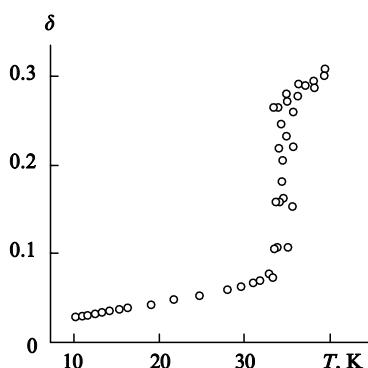


Рис. 16. Температурная зависимость среднеквадратичного изменения расстояния (δ) между ближайшими соседями в кластере Ar_{13} .¹⁸⁵

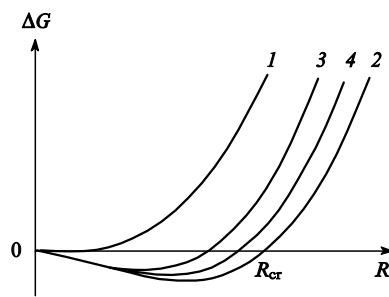


Рис. 17. Изменение свободной энергии Гиббса для ансамбля отдельных атомов в твердом теле (1), для изолированного кластера (2) и для системы взаимодействующих кластеров (3, 4), находящихся в твердом и жидкоком состояниях, в зависимости от размера кластера. 3 — взаимодействующие друг с другом кластеры, 4 — кластеры после действия сурфактантов (ПАВ).

где $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_s$ — разность поверхностных энергий, $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$ — разность химических потенциалов для жидкого и твердого состояний кластера. Очевидно, что при плавлении $\Delta\alpha < 0$, а $\Delta\mu > 0$. Зависимость $\Delta G(R)$ представлена на рис. 17. Критический размер кластера, отвечающий переходу из твердого состояния в жидкое ($\Delta G = 0$), вычисляют по формуле

$$R_{cr} = \frac{3\Delta\alpha}{\rho\Delta\mu}. \quad (23)$$

При $R < R_{cr}$ кластер находится в жидкоком состоянии. Из уравнения (23) следует, что переходное состояние твердое тело – жидкость не может реализоваться для отдельных атомов в матрице (при $\Delta\alpha = 0$), когда кластер еще не образовался. В то же время величина $\Delta\alpha$ должна быть максимальной для свободного кластера. Любые межкластерные взаимодействия будут приводить к уменьшению этой величины, а следовательно, и величины R_{cr} , определяющей область возможных флуктуаций твердого и жидкого состояний.

Стабильность кластера можно охарактеризовать соответствующим данной разности химического потенциала $\Delta\mu = f(p, T)$ изменением давления $\delta p = p_0 - p$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, которое приводит фазы в равновесие при заданном размере кластера (p_0 и T_0 — давление в среде и температура плавления массивного тела).

Если заменить функцию $\Delta\mu = f(p, T)$ ее разложением в ряд по δp в точке p_0 , то с учетом того, что $\partial\mu/\partial p = V_1$, $\partial\mu/\partial p = V_s$ (V_1 и V_s — молекулярные объемы кластера в жидкоком и твердом состояниях),¹⁹² получим

$$\Delta\mu \approx -(V_1 - V_s)\delta p. \quad (24)$$

Воспользовавшись формулой Клайперона – Клаузиуса

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{q}{T_0} (V_1 - V_s),$$

где q — скрытая теплота фазового перехода, получаем

$$\Delta\mu \approx -\frac{q\delta T}{T_0}. \quad (25)$$

Подстановка уравнения (25) в уравнение (23) дает гиперболическую зависимость изменения температуры фазового перехода в кластере от его радиуса

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx -\frac{3\Delta\alpha}{\rho q R}. \quad (26)$$

Зависимость (26) свидетельствует о понижении температуры плавления при уменьшении размера кластера. Пред-

ставленная на рис. 17 зависимость (22) позволяет заключить, что при заданных температуре и давлении среды исходно стабильная структура кластера ($\Delta\mu > 0$) становится метастабильной по отношению к жидкой фазе при $R < R_{\text{cr}}$.

Анализ экспериментальных данных по атомной динамике кластеров свидетельствует в основном о возрастании среднеквадратичных смещений в кластерах металлов и оксидов по сравнению со смещениями в массивных образцах.¹¹⁹ Так, в кластерах W, β -Sn, Fe и α - Fe_2O_3 наблюдалось уменьшение вероятности проявления эффекта Мёссбауэра и возрастание среднеквадратичного смещения атомов $\langle r^2 \rangle$.¹¹⁹ Исключение составляют кластеры Au с размером 6–20 нм, для которых с уменьшением размера кластера золота наблюдалось возрастание вероятности мёссбауэрского эффекта и уменьшение $\langle r^2 \rangle$, что объяснялось длинноволновым ограничением фононного спектра. Исследование тонких оксидных пленок на поверхности кластеров β -Sn и Fe также свидетельствует о возрастании $\langle x^2 \rangle$ для атомов, находящихся на поверхности.¹¹⁹ Кроме возрастания величин $\langle x^2 \rangle$ важным свойством динамики атомов на поверхности является анизотропия атомных колебаний. Такую анизотропию атомных колебаний вдоль поверхности и перпендикулярно ей наблюдали для атомов железа и олова, осажденных на развитую поверхность η - Al_2O_3 , силикагелей и цеолитов.

Понижение температуры плавления (вплоть до комнатной) с уменьшением размера кластеров наблюдалось для нанокластеров золота, олова и CdS.^{193–195} Для пленок олова¹⁹⁴ с помощью электронной микроскопии было обнаружено также разделение точек плавления и замерзания и существование особого состояния твердое тело \rightleftharpoons жидкость, в котором кластеры обладают повышенной подвижностью в промежуточном диапазоне температур.

В работах^{135, 190, 191} изучали плавление нанокластеров оксида железа. Отмечается, что при плавлении таких кластеров происходит возрастание среднеквадратичных смещений атомов. На рис. 12 и 18 приведены данные мёссбауэровской спектроскопии для кластеров гидроксида железа, образовавшихся в полисорбах с диаметром пор от 7.5 до 0.75 нм, и для наносистемы, сформированной из кластеров оксида железа, полученных после термического разложения оксалата железа. Для кластеров гидроксида железа (см. рис. 12) наблюдалось резкое уменьшение интенсивности спектральной линии с уменьшением размера пор полисорба. По условиям нуклеации¹³⁵ (см. уравнения (13)–(15)) уменьшение размера пор ведет к уменьшению размера кластера в поре. Зависимость, представленная на рис. 12, отвечает началу

плавления кластеров, что связывают с возрастанием внутрикластерной атомной подвижности. Для нанокластерной системы γ - Fe_2O_3 зависимость спектральной площади A от температуры термического разложения оксалата железа (T_d) имеет минимум при $T_d \approx 488$ К (рис. 18). По данным мёссбауэровской спектроскопии величина T_d связана со средним размером кластера γ - Fe_2O_3 , получаемого при разложении оксалата железа. Было найдено, что размер кластера увеличивается от 2 до 4 нм при повышении температуры T_d от 488 до 508 К. Правая ветвь кривой на рис. 18 связана с уменьшением величины A (при уменьшении T_d) и возрастанием атомной подвижности в кластере γ - Fe_2O_3 , подобно наблюдаемому уменьшению A в кластерах гидроксида железа, образовавшихся в порах полисорба. Следует отметить, что в спектрах Мёссбауэра кластеров гидроксида железа и оксида железа отсутствует «широкая компонента», отвечающая движению кластера как целого, что связано с ограниченной диффузией кластеров в порах. Об этом пойдет речь в разделе «межкластерная динамика». Таким образом, изменения спектральной площади связаны с изменением подвижности атомов внутри кластера.

Левая возрастающая ветвь на кривой зависимости $A = f(T_d)$ (рис. 18) связана с дальнейшим уменьшением T_d и, соответственно, с уменьшением размера кластеров, вплоть до их исчезновения и появления отдельных атомов, димеров и тримеров Fe^{3+} (см. рис. 17, кривая 1). Таким образом, минимум на кривой зависимости $A = f(T_d)$ при $T_d = 488$ К связан, вероятно, с началом образования кластера оксида железа.

Как уже отмечалось ранее, на атомную кластерную подвижность сильное влияние оказывают межкластерные взаимодействия. Они приводят к уменьшению поверхностной энергии. Однако межкластерные взаимодействия и напряжения могут быть ослаблены за счет действия ПАВ и механохимической обработки. Из рис. 18 видно, что спектральная площадь значительно уменьшается после действия ПАВ. Таким образом, ослабление межкластерных взаимодействий приводит к увеличению внутрикластерной атомной подвижности и к понижению температуры плавления. Формула (26) позволяет оценить величину R_{cr} , отвечающую началу плавления кластеров γ - Fe_2O_3 , и сравнить ее с экспериментально наблюдаемой из мёссбауэровских спектров величиной $R(V)$. Используя для γ - Fe_2O_3 значения $\rho = 5.18 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ (см.¹⁹⁶), $\Delta\alpha \approx 1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.¹⁹⁷) и $q \approx 2 \cdot 10^{-19}$ (см.¹³⁶), получаем

$$R = \frac{aT_0}{\delta T},$$

где $a = 0.1 \div 1.0$ нм. В результате при $T_m = 300$ К получаем $R \approx 0.1 \div 1.2$ нм, что хорошо согласуется со значением $d = 2$ нм, найденным из мёссбауэровского спектра.

Отметим также, что возникновение особого переходного состояния твердое тело – жидкость, в котором атомы обладают повышенной подвижностью, может служить объяснением эффекта адсорбционного понижения прочности вещества (эффект Ребиндера)¹⁹⁸ на атомно-молекулярном уровне за счет смачивания и деформации его поверхности под воздействием ПАВ.

Для наносистем, полученных компактированием, были отмечены изменения $\langle r^2 \rangle$ и теплоемкости. Так, низкотемпературная теплоемкость в области T от 0.06 до 10 К для компактированной наносистемы из кластеров меди с размерами нанокластеров 6.0 и 8.5 нм, была в 5–10 раз выше теплоемкости массивной меди. Увеличение теплоемкости наноструктурной меди¹⁹⁹ связывают с возрастанием $\langle r^2 \rangle$ на поверхности нанокластеров.

Исследование фононного спектра компактированной системы из кластеров Ni с размером 10 нм, полученного с

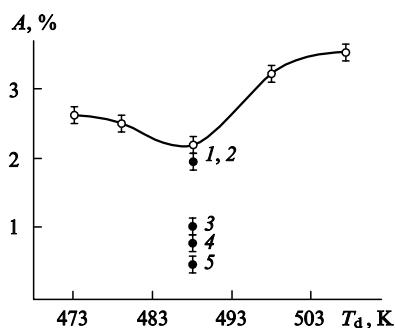


Рис. 18. Изменение спектральной площади мёссбауэровского спектра наносистемы, сформированной из кластеров оксида железа, образующихся при разложении оксалата железа, в зависимости от температуры термического разложения T_d .

Светлые точки — экспериментальные данные. Темные точки соответствуют действию сурфактантов: 1 — этанола, 2 — изопропанола, 3 — ПАВ – Twin-65, 4 — бутанола, 5 — SDS.

помощью рассеяния нейтронов, показало увеличение плотности фононных состояний в области низких частот (ниже 14 МэВ)²⁰⁰ по сравнению с крупнокристаллическим Ni. Расчет теплоемкости на основании этих данных свидетельствует о ее увеличении (в 1.5–2 раза) в случае наносистемы по сравнению с массивным материалом. Наносистема Ni, сформированная из кластеров с размером 70 нм (см.^{130, 201}), также обладает более высокой теплоемкостью (на 10–25%) вплоть до 600 К, что связывают с понижением температуры Дебая.

Модельный расчет наносистем с размерами кластеров 1.1; 2.0 и 2.8 нм с использованием потенциала Ленард-Джонса показал²⁰² расплывание фононного спектра как в высокочастотную, так и в низкочастотную область, причем большинство дополнительных колебательных мод локализовано на границах зерен. Полученные данные свидетельствуют о существенном возрастании теплоемкости с уменьшением размера кластеров в области $T \approx 100$ К, что связано с преимущественным вкладом низкочастотных колебаний на границах зерен.

Таким образом, объединение нанокластеров в наносистему лишь частично сглаживает динамические характеристики нанокластеров.

6. Межкластерная динамика

Удобными наносистемами для изучения движения кластера как целого являются ионообменные катиониты, например сополимеры стирола и дивинилбензола с разной степенью сшивки (1, 2 и 12% — образцы А, В и С соответственно) и разным набором нанопор, в которых находятся нанокластеры гидроксида железа с размерами 3 нм.^{203–205} За счет сшивок, которые ограничивают диффузию нанокластеров гидроксида железа в сополимере, нанокластеры оказываются помещенными в ячейки варьируемых размеров. Мёссбауэровские спектры кластеров гидроксида железа в полимерных системах с разной степенью сшивки представлены на рис. 19.

Эти спектры в скоростном интервале ± 100 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ характеризуются узкой и широкой компонентами.

Для описания движения гидроксидных кластеров железа можно использовать модель ограниченной диффузии частиц в поле некоторого потенциала. Форму потенциала и скорость диффузии можно найти из температурной зависимости площади узкой компоненты, а также из формы широкой компоненты.²⁰⁶ Мёссбауэровский спектр состоит из лорентцевых компонент с неуширенными (узкими) линиями, имеющими интенсивность

$$A_0 = z^{-2} \left| \int \exp(i\mathbf{k}^* \mathbf{R}) \exp\left(-\frac{U(\mathbf{R})}{kT}\right) d^3 \mathbf{R} \right|^2.$$

Здесь $z = \int \exp(U(\mathbf{R})/kT) d^3 \mathbf{R}$, \mathbf{k}^* — волновой вектор излучения, \mathbf{R} — радиус кластера.

Анализ функции $A = f(T)$ дает возможность воспроизвести потенциал движения $U(\mathbf{R})$. Изучение температурной зависимости $A_0 = f(T)$ для образца с 2% сшивки (образец В) дает $A_0 = 0.06$ ($T = 264$ –243 К) и форму потенциала в виде квадратной (сферической ямы) с упругими стенками (рис. 20). Если предположить, что в сферической ячейке радиуса b только коэффициент диффузии зависит от температуры, то

$$A_0 = \frac{g(\sin kb - kb \cos kb)^2}{(kb)^6}.$$

Для $kb = 3.6$ радиус потенциальной ямы равен 0.5 Å. Спектр, рассчитанный по таким параметрам, хорошо согласуется с экспериментальным.^{203–205} Увеличение размера ячейки (образец А) приводит к увеличению радиуса ямы до 0.62 Å, а уменьшение (образец С) — к полному ограничению движения кластера. Таким образом, максимальный зазор между кластером и сеткой равен 0.62 Å. Подобные движения с ограниченной диффузией наблюдаются для кластеров оксигидро-

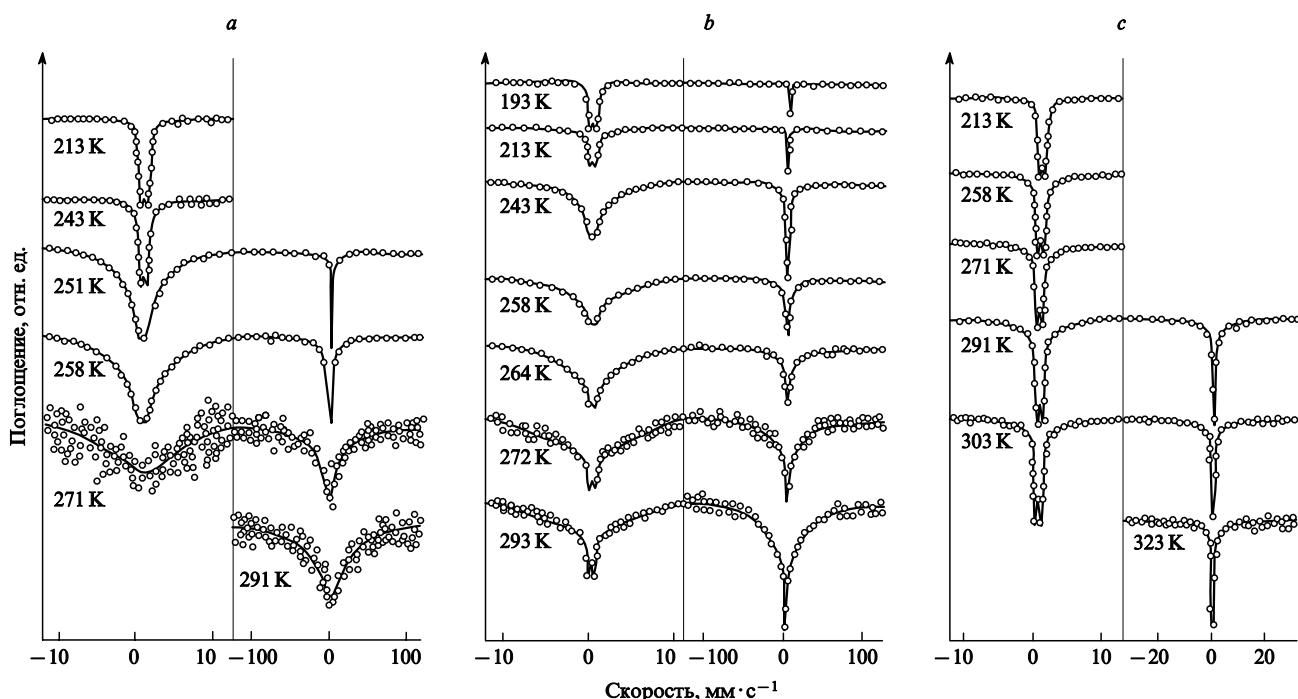


Рис. 19. Мёссбауэровские спектры гидроксида железа в ионообменной сульфосмоле при разных температурах.
а — 1% (образец А), б — 2% (образец В), в — 12% сшивки (образец С).

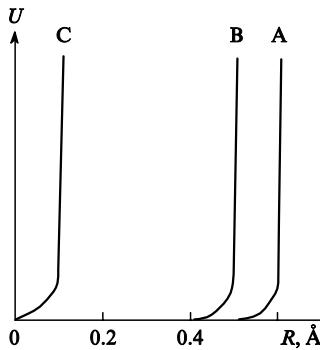


Рис. 20. Форма потенциальной ямы, описывающей движение кластеров гидроксида железа в образцах А, В и С (см. обозначения к рис. 19).

оксида железа FeO(OH) в железонакопительном белке — ферритине.²⁰⁶

в. Структурные особенности наносистем. Роль дефектов и напряжений

Объединение кластеров в наносистему приводит к появлению многочисленных межфазных границ и дислокаций и связанных с ними межкластерных напряжений. Роль межфазных границ является определяющей при рассмотрении многих механических свойств, теплопроводности, электропроводности и магнитных характеристик наноструктур. Наличие размерных эффектов и межкластерных взаимодействий влияет также на структурные фазовые переходы. В предыдущем разделе были рассмотрены фазовые переходы, связанные с движением атомов в кластере. Здесь же будут рассмотрены структурные изменения в наносистеме, происходящие под влиянием изменения размеров кластеров, межкластерных взаимодействий, дефектов и дислокаций.

Межкластерные взаимодействия создают напряжения, избыточную энергию и избыточное давление на границах кластеров. Избыточную энергию, приходящуюся на одну дислокацию, вычисляют по формуле²⁰⁷

$$E_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-v)} \ln \frac{r}{r_0}, \quad (27)$$

где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, характеризующий размер смещения краевой дислокации, $b = a_0/\sqrt{2}$ (a_0 — постоянная решетки), v — коэффициент Пуассона (обычно 0.3), r — максимальное расстояние, на котором еще сохраняется влияние дислокаций, r_0 — минимальный размер дислокации. Если считать, что концентрация дислокаций в кластере определяется отношением площади поверхности кластера к его объему, то плотность избыточной энергии кластера ε_d равна

$$\varepsilon_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-v)} \frac{1}{R} \ln \frac{r}{r_0}. \quad (28)$$

Таким образом, плотность избыточной энергии убывает с увеличением размера кластера R и для массивного материала стремится к нулю. Следует отметить, что применимость данного подхода для нанокластеров малых размеров ограничивается толщиной поверхностного слоя кластера (a), т.е. уравнение (28) может быть использовано только для расчета избыточной энергии кластеров с $R > a$.

При рассмотрении влияния дефектов и дислокаций на свойства наносистем, построенных из нанокластеров про-

извольных размеров, необходимо исходить из термодинамической концентрации дефектов и дислокаций, учитывающей химический потенциал и избыточную энергию поверхности кластера. Избыточная энергия приводит к возникновению избыточного давления, которое для кластеров размером 1 нм равно $\sim 10^9$ Па. Если не учитывать разность давлений внутри кластера и на его поверхности, то концентрацию дефектов в кластере (c_s) можно рассчитать по формуле

$$c_s = \frac{a(3R^2 - 3aR + a^2)}{R^3}, \quad (29)$$

где a — толщина поверхностного слоя. Можно предположить, что в отсутствие разности давлений, т.е. когда влияние дефектов внутри кластера уравновешивается влиянием дефектов на его поверхности, разность химических потенциалов в кластере и на его поверхности равна нулю:

$$\Delta\mu^0(0) + kT \ln \frac{c_s}{c_0} = 0, \quad (30)$$

где c_0 — концентрация дефектов на поверхности.

Естественно, учет разности давлений сдвигает равновесие на величину

$$\Delta\mu^0(\delta p) = \Delta\mu^0(0) + V\delta p, \quad (31)$$

где V — объем дефекта, $\delta p = 2\alpha/R$ (α — поверхностное натяжение). В этом случае новое равновесие системы определяется выражением

$$\Delta\mu^0(0) + V\delta p + kT \ln \frac{c}{c_0} = 0. \quad (32)$$

Решая систему уравнений (30) и (32), получаем

$$c = c_s \exp \left(-\frac{2\alpha V / R}{kT} \right). \quad (33)$$

Зависимость c от размера кластера в единицах R/a представлена на рис. 21. Максимум на кривой $c = f(R/a)$ наблюдается при $R/a = 25$, что соответствует значениям $R = 10-50$ нм. Именно кластеры размером 10–50 нм, обладающие максимальной концентрацией дефектов и максимальной избыточной энергией, участвуют в формировании наносистем. Это имеет важное значение для понимания причин возникновения новых свойств у наносистем.

В наноструктурах, построенных из молекулярных кластеров CO_2 , N_2 и SF_6 , наблюдается увеличение напряжений с увеличением размера кластеров.²⁰⁸ Многочисленные исследования наносистем с помощью рентгеновской дифракции свидетельствуют о влиянии размера кластеров и межфазных напряжений на структуру наносистемы.²⁰⁹ Анализ нанокристаллических систем Al , Ru , Cu , AlRu ^{210,211} показал, что

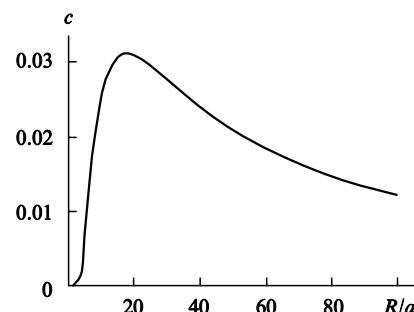


Рис. 21. Плотность дефектов c в кластере в зависимости от размера кластера (в единицах R/a).

среднеквадратичная деформация таких систем составляет 1–3%, что заметно больше, чем деформация крупнозернистых металлов. В то же время с помощью моделирования рентгеновской дифракции на кластерах разного размера²¹² показано, что кластеры малых размеров не вносят вклада в упругие искажения кристаллической решетки, обусловленные дислокациями на границах раздела. Основной вклад вносят более крупные нанокластеры. Таким образом, существует промежуточная область размеров нанокластеров, в которой влияние напряжений на границах раздела максимально, что соответствует выводам, сделанным на основании термодинамической модели влияния дефектов (см. формулы (29), (33)).

Воздействие избыточных напряжений приводит к изменению постоянной кристаллической решетки. В большинстве случаев наблюдается уменьшение параметров решетки, что связывают с появлением дополнительной энергии на межфазных границах, с изменением удельного объема и появлением избыточного давления.^{213–215}

Наносистемы характеризуются необычными механическими свойствами: микротвердостью и сверхпластичностью. При комнатной температуре микротвердость наносистем в 2–7 раз выше, чем микротвердость соответствующих массивных материалов. Согласно данным²¹⁶, микротвердость кластера по Виккерсу

$$H_v \approx H_0 + k_0 d^{-1/2}$$

возрастает с уменьшением его размера. В работе²¹⁷ приведены результаты измерения микротвердости наносистем, построенных из кластеров металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni. Установлено, что уменьшение размера кластеров сопровождается увеличением твердости наносистемы. Кроме того, микротвердость наносистемы зависит от условий ее обработки. Эти условия влияют как на структуру границ раздела и взаимодействие кластеров, так и на размер кластеров. Например, релаксация и отжиг дефектов на межфазных границах при неизменном размере кластеров $Al_{98.5}Mg_{1.5}$ ($d \approx 150$ нм) (см.²¹⁸) приводят к снижению микротвердости от 1.7 до 1.45 ГПа. Однако в гораздо большей степени отжиг влияет на размер кластеров. Так, отжиг наносистемы, построенной из кластеров Pd, при 475–600 К приводит к увеличению размера кластеров и, соответственно, к уменьшению микротвердости системы почти в 3 раза. При отжиге наносистем из кластеров Ag ($d \approx 10$ нм) и MgO ($d \approx 10$ нм) их микротвердость изменялась по-разному: микротвердость для металлической наносистемы уменьшалась²¹⁹ (по-видимому, за счет увеличения размеров кластеров Ag), а микротвердость оксидной системы оставалась неизменной вплоть до 870 К.²²⁰

Другой замечательной особенностью наносистем является их сверхпластичность: при растяжении размеры образцов могут увеличиваться в десятки раз без их разрушения. Так, для наносистем Ni и Ni_3Al наблюдалась низкотемпературная сверхпластичность при $T_s = 470$ и 450°C соответственно (эти температуры почти втрое меньше температур плавления).²²¹ Большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения представляет сверхпластичность оксидов и керамики. Данные²²² свидетельствуют о том, что сверхпластичность наносистем проявляется в области размеров кластеров от 1 нм до 1 мкм, причем размер кластеров не должен изменяться при температурной обработке. Например, в двухфазных системах рост кластеров одной фазы, вызванный температурной обработкой, подавляется за счет присутствия другой. Считается также, что на сверхпластичность системы влияет наличие аморфной фазы.²²³

Высокую прочность и сверхпластичность наносистем можно объяснить, используя полученную нами экстремальную зависимость плотности дефектов и избыточной энергии

от размера нанокластера. Действительно, у наносистем, построенных из малых нанокластеров с размером $d < 10$ нм, дефекты и дислокации немногочисленны, и такие системы демонстрируют рекордную твердость. В то же время у наносистем, построенных из кластеров промежуточных размеров ($10 < d < 100$ нм), число дислокаций максимально, что обеспечивает их рекордную пластичность.

Таким образом, для получения сверхтвердых материалов надо использовать наносистемы, построенные из нанокластеров с $d < 10$ нм, а для получения сверхпластичных — наносистемы из нанокластеров с $10 < d < 100$ нм.

Напряжения, возникающие на межфазных границах, имеют еще одно важное значение — они играют роль стимуляторов роста организованных наносистем. В работе²²⁴ рассматриваются самоорганизация и рост сверхрешеток сплава $Si_{0.84}Ge_{0.16}$ под действием напряжений за счет попаременной адсорбции слоев из атомов кремния и германия на плоскости $Si(001)$ при 380°C. Компьютерное моделирование с помощью упругого поля сил напряжений, возникающих на поверхности слоев, показало, что эти напряжения различаются для слоев, построенных из разных по величине атомов. Образовавшаяся под действием напряжений сверхрешетка $Si_{0.84}Ge_{0.16}$ характеризовалась одинаковыми расстояниями между слоями (т.е. имело место четкое чередование слоев), и постоянной последовательностью атомов в слое. Период сверхрешетки $Si_{0.84}Ge_{0.16}$ составил 3 нм.

Большой интерес вызывают также фазовые структурные превращения в наносистемах. Найдено, что нанометровые размеры приводят к стабилизации многих неравновесных структур. Так, известны нанокластеры с размером в несколько нанометров, построенные из нестабильных фаз $Fe(C)$ и γ -Fe. Они устойчивы даже при комнатной температуре, тогда как в массивных материалах эти фазы устойчивы лишь при температурах 800 и 1000°C соответственно.²²⁵ Известны также стабильные нанокластеры CdS со структурой каменной соли, в то время, как массивный CdS стабилизируется лишь при высоком давлении.²²⁶ Стабилизация неравновесных при данной температуре структур за счет образования небольших кластеров с $d < 10$ нм может быть объяснена действием поверхностной энергии и давления, создаваемого поверхностным натяжением, которое для кластеров размером 1–2 нм достигает величины в несколько гигапаскалей.

Стабилизировать неравновесные состояния кластерной системы можно также действием внешнего давления. В работе¹⁵² проведено исследование фазовых переходов в кристаллах C_{60} (фуллерита), осуществляемых под действием давления (1.5 ГПа), которые отсутствуют при нормальном давлении. Было обнаружено, что кристаллизация C_{60} при комнатной температуре приводит к формированию кристаллической решетки, в узлах которой находятся гантелеобразные димеры $(C_{60})_2$.[§] Повышение температуры (>423 К) ведет к образованию орторомбической структуры C_{60} , которая переходит в тетрагональную при 723 К.

Рассмотрим еще один пример фазовых переходов в нанокристаллических сегнетоэлектриках. Сегнетоэлектрический переход, сопровождаемый структурным фазовым переходом первого рода, наблюдали в кристаллах $BaTiO_3$ (см.²²⁷) и $PbTiO_3$.²²⁸ Этот переход характеризуется критической температурой T_C (подобно точке Кюри для ферромагнетиков), выше которой вещество переходит в параэлектрическое состояние. Спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках происходит в результате фазовых переходов первого рода за счет тетрагонального искажения кристаллической решетки (за счет изменения соотношения $c:a$). При температуре

[§] Такие же димеры образуются при механохимической реакции.¹⁵³

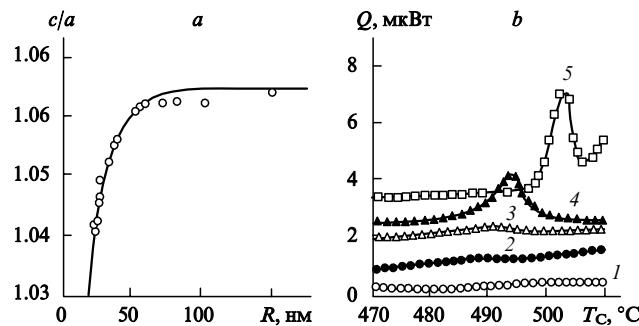


Рис. 22. Зависимость отношения c/a (тетрагональное искажение) (а) и температуры фазового перехода (б) в кристалле сегнетоэлектрика PbTiO_3 от размера кластеров.²²⁸
а — данные рентгеновской дифракции; б — данные дифференциальной сканирующей калориметрии (сканирование 5 град/мин), полученные для кластеров с $R = 26$ (1), 31 (2), 39 (3), 57 (4) и 81 нм (5).

выше T_C тетрагональная кристаллическая решетка переходит в кубическую, при этом $c:a \rightarrow 1$.[¶]

Влияние размера кластера на сегнетоэлектрический переход исследовали на примере наносистемы PbTiO_3 . Данную систему получали осаждением из раствора кластеров с размерами 20–100 нм. Для кристалла PbTiO_3 методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние размера кластеров на температуру и характер фазового перехода. С помощью рентгеновской дифракции (рис. 22,а) обнаружено изменение соотношения $c:a$ при фазовом переходе. Установлено, что с уменьшением размера кластера отношение $c:a$ уменьшается, однако даже для самых маленьких из исследованных кластеров ($c = 23$ нм) величина $c:a$ не достигает единицы. Экстраполяция $c:a \rightarrow 1$ дает величину $d_{\text{кр}}$, т.е. размер кластера, при котором пропадает спонтанная поляризумость, симметрия решетки становится кубической, а наносистема переходит в паразелектрическое состояние. Данные ДСК свидетельствуют о том, что температура фазового перехода (T_C) понижается по мере уменьшения размеров кластеров в диапазоне от 80 до 30 нм (рис. 22,б), сам фазовый переход постепенно размывается, и для кластеров с $d = 26$ нм фазовый переход не наблюдается. Понижение T_C составило 20°. Несмотря на отсутствие явных признаков перехода, для кристалла, построенного из кластеров с $d = 26$ нм, все же следует предположить присутствие остаточного размытого сегнетоэлектрического перехода, который не наблюдается, по-видимому, из-за разброса частиц по размерам и диффузного характера самого перехода.[†] Следует отметить, что на величину T_C влияет также межкластерное взаимодействие, которое не только определяет саму величину T_C , но и ее разброс.

Структурно-магнитные свойства нанокластерных систем в значительной степени зависят от наличия дефектов и дислокаций. Как уже отмечалось, при формировании наносистемы возникают границы раздела (или межфазные границы). Эти межфазные границы могут при некоторых условиях участвовать в нуклеации нанокластеров. Так, с

¶ Как уже отмечалось выше, наносистемы, построенные из кластеров с $d < 10$ нм, обладают меньшим числом дефектов и дислокаций. Минимизация энергии кристаллической решетки с уменьшением размера кластера приводит к переходу от кристаллической решетки с меньшей симметрией к решетке с большей симметрией.²²⁹

† Остаточный размытый сегнетоэлектрический переход, по-видимому, присутствует и у кристаллов, построенных из кластеров меньшего, чем 26 нм, размера, вплоть до 7 нм.

помощью мёссбауэровской спектроскопии исследовались магнитные свойства кластерных нитридных фаз, возникающих при азотировании железного катализатора в токе аммиака при 200–350°C. При концентрации азота в кластерном катализаторе, равной 1–2 вес. %, в нем образуются фазы дефектного ϵ -нитрида железа. При низкотемпературном отжиге (200°C) на воздухе происходит сегрегация атомов азота на межфазных границах, приводящая к снижению T_C нитридной фазы. Концентрирование азота осуществляется на дефектах. При повышении температуры отжига до 400°C происходит обычная градиентная концентрационная диффузия атомов азота по кластеру, приводящая к их равномерному распределению и повышению T_C . Равновесная сегрегация атомов азота вблизи границ раздела фаз приводит к снижению магнитной устойчивости дефектных областей и служит своеобразным методом «магнитного декорирования» полей напряжения дефектами.²³⁰

Рассмотрим еще один пример влияния межфазных границ и дефектов на магнитные свойстваnanoструктуры меди с примесью атомов железа. В результате пластической деформации образцов меди с растворенным в них железом²³¹ получены кластеры меди размером 130–150 нм и кластеры железа[‡] размером ~ 3 нм. Отжиг такой системы при температуре < 1000 К приводит к диффузии атомов железа вдоль границ зерен и к укрупнению кластеров железа, при этом магнитные свойства системы изменяются. С повышением температуры (> 1000 К) растворимость железа в меди увеличивается, и начинается обычная концентрационная диффузия, которая приводит к исчезновению кластеров и равномерному растворению атомов железа в меди.

На величину магнитной восприимчивости парамагнетиков влияет наличие вакансий в кристаллической решетке. Так, для нанокристаллического Pd, полученного путем пластической деформации (давление со сдвигом),⁶ наблюдалось увеличение магнитной восприимчивости, что связывают с увеличением плотности электронных состояний на уровне Ферми. Такое увеличение возможно благодаря наличию вакансий в решетке, построенной из кластеров палладия.

г. Оптические и электрические свойства нанокластерных систем

Особые оптические и электрические свойства возникают у нанокластерных систем благодаря эффектам, связанным с ограничением длины свободного пробега электрона (квантовые ограничения) и с появлением дискретных энергетических полос в валентной зоне и зоне проводимости, что меняет правила отбора для оптических переходов. Возможно создание одноэлектронных нанокластерных систем, в которых по мере уменьшения размера кластера растет число дискретных энергетических полос и увеличивается энергия перехода электрона с одного электронного уровня на другой согласно формуле $e^2/2c$ ($c \approx d$). Эта энергия может стать больше кинетической энергии электрона (kT) и стимулировать туннельные переходы. Создание таких систем открывает новые возможности для получения выпрямительных устройств, диодов и т.д.

Выше уже говорилось о наличии «голубого сдвига» частот у нанокластерных полупроводников CdS, CdSe и InP. Так, для CdSe наблюдалось изменение энергии перехода электрона от 1.7 эВ (красная область) до 2.4 эВ (зеленая область) при уменьшении размера кластера от 20 до 2 нм.

В работах^{232, 233} описано получение светоперестраивающих диодов на основе нанокластеров CdSe. В работе²³² нанокластеры CdSe были организованы в тонком слое на поверхности люминесцирующего полимера (поли-*n*-фени-

‡ Кластеры железа могут находиться, например, на стыках зерен.

ленвинилена — ПФВ). Полимер был выращен на слое из оксида индия и олова, способном пропускать носители в виде дырок. С другой стороны нанокристаллический слой CdSe покрывали пленкой Mg и Ag для инжекции электронов. При приложении напряжения к такой системе наблюдалась электролюминесценция. Длину волны электролюминесцентного излучения можно менять, изменения размер нанокластеров.

Увеличение силы осцилляторов, а также уменьшение времени высвечивания, характерные для некоторых нанокластеров, могут привести к созданию нелинейных оптических наносистем, например оптических переключателей, модулирующих лазерный пучок мощного лазера с помощью слабых, нерезонансных импульсов.

Появлением новых оптических переходов объясняют поглощение и излучение света пористым кремнием. В массивном кремнии электронные переходы между возбужденным состоянием зоны проводимости и основным состоянием валентной зоны запрещены. Возможны только нерадиационные переходы с участием фононов. В нанокристаллическом кремнии нерадиационные переходы также сохраняются, но их вклад незначителен. Для него более характерны радиационные электронные переходы.^{234, 235}

Кроме «голубого сдвига» в наносистемах наблюдается также «красный сдвиг». Последний появляется у полупроводников с большой запрещенной зоной. Например, для нанокластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с $d \sim 8.5$ нм, находящихся в порах полимерной ионообменной сульфосмолы,²³⁶ наблюдалось уменьшение энергии края поглощения на 0.2 эВ («красный сдвиг»). Наиболее вероятной причиной появления «красного сдвига» является возникновение напряжений и нагрузок на поверхности кластеров (вследствие поверхностного натяжения), из которых построена решетка твердого тела. Так, в кластере $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером 5 нм внутреннее давление ($p = 2\alpha/R$) составляет 0.4 ГПа.

Исследования, проведенные с использованием рентгеновской дифракции, показали уменьшение объема постоянной решетки для нанокластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на 0.35%. Если принять модуль сжатия для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равным модулю сжатия для Fe_3O_4 , то 0.35%-ное сжатие решетки у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к появлению внутреннего давления 0.35 ГПа, что находится в соответствии с расчетной величиной 0.46 ГПа, полученной из оценок действия поверхностного натяжения. Известно, что при действии давления происходит фазовый переход полупроводника в проводящее состояние. Так, действие на магнетит Fe_3O_4 давления в 5 ГПа приводит к переходу последнего в проводящее состояние. Поскольку величина запрещенной зоны (E_g) для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равна 2.1 эВ, а для Fe_3O_4 — 2 эВ, то уменьшение величины запрещенной зоны у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приложении давления составит 0.15 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными в оптическом эксперименте.

Оптические свойства наносистемы зависят от ее организации и межкластерного взаимодействия. В работе¹⁴² исследовалось поглощение света нанокластерами серебра, полученными с использованием обратных мицелл. Таким путем можно получать нанокластеры с очень узким распределением по размерам (от 2 до 8 нм), стабилизировать их поверхность тиолами, а затем на их основе формировать на подложке двумерные и трехмерные организованные структуры. Были получены наносистемы, включающие нанокластеры серебра с размерами 4.5, 5.2 и 6.1 нм. Двумерную и трехмерную системы формировали на графитовой подложке путем нанесения капли или нескольких капель коллоидного раствора наночастиц серебра в гексане. Найдено, что покрытие поверхности нанокластеров серебра додекантиолами сказывается на их оптических свойствах: полоса поглощения плазмонного пика сдвигается в сторону низких энергий (от 2.85 до 2.73 эВ), а ее ширина увеличивается (от 0.9 до 1.3 эВ). Эти данные интерпретировали на основе предложенной в

работе⁵⁴ модели поглощения света кластерами. Сдвиг полосы поглощения связывали с электронным плазмонным поглощением внутри кластера, а уширение полосы — с изменением диэлектрической проницаемости среды (межкластерным поглощением). Моделирование спектров поглощения двумерной наносистемы показало, что уменьшение размера кластера в изолированной среде (в обратной мицеле) приводит к значительному возрастанию ширины полосы поглощения за счет ограничения длины свободного пробега электрона, а помещение кластеров в среды с разной диэлектрической проницаемостью ϵ_m стимулирует сдвиг полосы поглощения, причем возрастание ϵ_m приводит к значительному уменьшению энергии поглощения. Таким образом, наблюдаемый для нанокластеров серебра сдвиг полосы поглощения можно объяснить возрастанием диэлектрической проницаемости при организации двумерной гексагональной сетки из кластеров серебра.

Оптические исследования (рис. 23) образовавшихся наносистем свидетельствуют о том, что их свойства зависят от совершенства структуры и способа приготовления. Нанесение на подложку одной капли коллоидного раствора приводит к образованию двумерной наносистемы с гексагональной сеткой из кластеров серебра (рис. 23, кривая 2). Спектр поглощения нанокластеров в такой системе отличается от их спектра поглощения в растворе: положение плазмонной полосы поглощения сдвигается на 0.27 эВ, а ее ширина увеличивается от 0.8 эВ (в растворе) до 1.0 эВ (в наносистеме).

Увеличение концентрации нанокластеров в коллоидном растворе, а также нанесение нескольких капель коллоидного раствора на графитовую подложку приводят к образованию более совершенной трехмерной гранецентрированной кубической структуры.

Для трехмерной структуры (рис. 23, кривая 3) наблюдается дальнейший сдвиг (на 0.47 эВ по сравнению с раствором) полосы поглощения в сторону меньших энергий, однако ширина плазмонного пика сужается до 0.7 эВ. Сужение полосы поглощения является следствием увеличения длины свободного пробега электрона. Это предполагает прохождение электрона через барьер между нанокластерами (через покрытие толщиной ~ 2 нм). Возможность туннелирования электрона между металлическими поверхностями на такое большое расстояние²³⁷ играет важную роль при создании новых материалов для лазеров, оптики и электроники.

Ограничение длины свободного пробега электрона в кластерах небольшого размера, а также наличие межкластерных границ определяют новые электрические свойства нано-

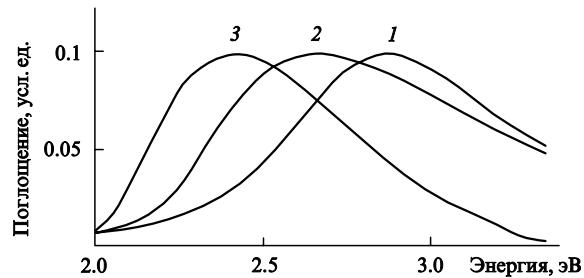


Рис. 23. Изменения ширины и сдвига пика плазмонного поглощения в коллоидном растворе и в наносистемах, содержащих кластеры серебра размером 4.5 нм, на угольной подложке.¹⁴² 1 — исходный коллоидный раствор с концентрацией $[\text{Ag}_n] = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 2 — двумерная кластерная система, образовавшаяся на подложке после нанесения одной капли коллоидного раствора; 3 — трехмерная кластерная система, образовавшаяся после нанесения трех капель коллоидного раствора.

систем, полученных на основе нанокластеров. Например, наблюдается переход металлов или полупроводников в непроводящее состояние. Такой переход связан, во-первых, с понижением плотности носителей из-за ограничения длины волны электрона и появления электронных дискретных уровней, а во-вторых, с уменьшением проводимости из-за рассеяния электронов на межфазных границах и возникновения диэлектрических зарядов. Так, для нанокристаллической меди в области $T < 275$ К наблюдали возрастание электросопротивления в 7–20 раз.²³⁸ Согласно данным²³⁹, большое удельное сопротивление пленок кобальта (толщиной от 2 до 50 нм) объясняется главным образом эффектами локализации электрона. Влияние границ раздела между нанокластерами на электрические свойства наносистем может быть связано с влиянием дальнодействующих полей напряжений и с динамическим состоянием атомов.

В последнее время достигнуты значительные успехи в области получения трех-, дву- и одномерных электронных наносистем (см., например, работу⁴¹), используемых для создания одноэлектронных переходов, одномерных нанопроволок и т.д. Наиболее очевидна трехмерная организация нанокластеров. Для получения трехмерных наносистем используют кристаллизацию кластеров (вместо атомов). Таким путем была получена, например, нанокристаллическая медь. Однако удалось кристаллизовать только крупные кластеры меди (~40 нм), пассивированные тиолами.¹⁴³ Осуществлена также кристаллизация медно-селенидных кластеров $\text{Cu}_{146}\text{Se}_{75}(\text{PPh}_3)_{10}$.²⁴⁰ Полученные кристаллы могут быть использованы в полупроводниковых устройствах. Плодотворной оказалась идея получения организованной трехмерной кластерной структуры из кластеров, связанных молекулами-спейсерами, которые позволяют регулировать расстояние между кластерами; при этом может протекать спонтанная кристаллизация. Преимущество данного подхода состоит в возможности изменения энергетического барьера прохождения электрона через кластер. На рис. 24 показано изменение кулоновского барьера между кластерами Au_{55}^* в зависимости от длины и природы спейсера.⁴¹

Для организации двумерных кластерных структур обычно применяют молекулярные, стабилизированные лигандами, кластеры. В работе²⁴¹ были получены совершен-

ные слои из кластеров золота с алкилиловыми покрытиями, которые практически не взаимодействовали с подложкой и самоорганизовывались за счет ван-дер-ваальсовых сил. Если взаимодействие между кластерами и подложкой усиливается, то совершенство организации пропадает. Однако без должной фиксации на подложке двумерные кластерные структуры не могут быть использованы в проводящих устройствах или туннельном микроскопе. Исследования кластеров Au и Pd на различных подложках (золото, слюда, стекло, кремний) показали, что если химическая фиксация кластеров на подложке достигается легко, то совершенная организация двумерной структуры — с трудом.⁴¹ Дело в том, что процесс самоорганизации требует мобильности и свободы строительных блоков, однако из-за связывания кластеров с поверхностью подложки мобильность уменьшается. Для ослабления связей между адсорбируемым кластером и подложкой последнюю обрабатывают ПАВ. Так, нанесение кластеров золота $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$ на модифицированную аминотиолами монокристаллическую поверхность Au(111) привело к улучшению организации двумерного слоя.

Организация двумерных слоев для электронных устройств осуществляется в присутствии молекул-спейсеров, позволяющих регулировать расстояния между кластерами. Такиеnanoструктуры получают растворением кластеров с соответствующим спейсером в пленках Ленгмюра – Блоджетт, при этом кластерные лиганды и молекулы спейсера должны обладать комплементарностью.

Большой практический интерес представляют одномерные кластерные структуры — нанопроволоки. Они образуются в виде усов на атомных ступеньках поверхностей. Для получения нанопроволок из кластеров золота использовали пористые мембранны на основе оксида алюминия, обладающие каналами размером 7 нм, в которые помещали кластеры, включающие ядра Au_{55} , стабилизированные лигандами.²⁴²

Нанопроволоки получают также из углеродных нанотрубок. Проводимость нанотрубок можно менять (от металлической к полупроводниковой) за счет изменения их спиральности.¹⁵⁴ Электронные устройства организуют за счет объединения нанотрубок с различной структурой. В работе¹⁵⁴ рассматривалось объединение углеродных нанотрубок в пары «кресельного» («К») и «зигзагообразного» («З») типов. Расчет перехода от металлической проводимости (состояние «К») к полупроводниковой (состояние «З») показал асимметрию вдоль оси трубы, что дает выпрямляющий эффект. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными²⁴³ о выпрямляющем действии нанотрубок.

д. Магнитные свойства

На магнитные свойства нанокластерных систем влияют как размерные эффекты, так и межкластерные взаимодействия и кластерная организация. К числу наиболее известных и изученных явлений относится суперпарамагнетизм — изменение направления магнитного момента кластера как целого за счет тепловых флуктуаций без потери магнитного упорядочения. Образование магнитных доменов в кластерных системах зависит как от индивидуальных свойств кластеров (магнитной анизотропии), так и от межкластерных взаимодействий. Поэтому процессы намагничивания в таких системах сильно зависят от дефектности структуры кластеров и от межфазных границ.

Представляют также интерес эффекты магнитного квантового туннелирования и гигантского магнетосопротивления. К новым эффектам следует отнести магнитные фазовые переходы первого рода в нанокластерах и нанокластерных системах, когда магнитное упорядочение и намагниченность

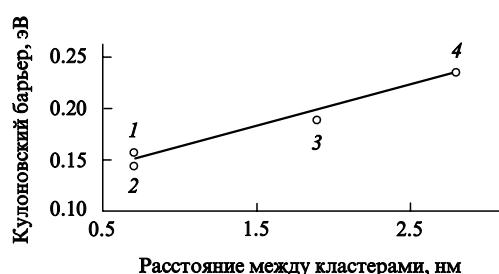
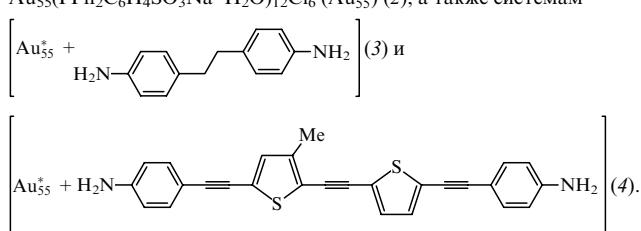


Рис. 24. Зависимость кулоновского барьера от расстояний между кластерами.⁴¹

Точки на прямой отвечают кластерам $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (Au_{55}) (1) и $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_6$ (Au_{55}^*) (2), а также системам



исчезают скачком при повышении температуры или уменьшении размера кластера.

Суперпарамагнетизм. Явление суперпарамагнетизма состоит в возникновении измеримых тепловых флуктуаций магнитного момента кластера при уменьшении размера кластера до 1–10 нм. Время флуктуаций ($\tau = 10^{-9}–10^{-10}$ с) может быть рассчитано с использованием простейшего уравнения

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{kT}\right), \quad (34)$$

Наблюдение суперпарамагнетизма зависит от времени измерения ($\tau_{\text{изм}}$) магнитных характеристик — намагниченности и магнитной восприимчивости. Если $\tau < \tau_{\text{изм}}$, то система будет характеризоваться как суперпарамагнитная. Если $\tau > \tau_{\text{изм}}$, то обнаружить суперпарамагнитное состояние не удается. В этой связи уникальным методом для исследования суперпарамагнетизма стала мёссбауэровская спектроскопия с характеристическим временем измерения $\tau_{\text{изм}} = 10^{-8}$ с (время лармировской прецессии спина ядра ^{57}Fe в магнитном поле). Суперпарамагнитная релаксация магнитного момента с $\tau \approx 10^{-8}–10^{-10}$ с вызывает уширение линий мёссбауэровского спектра и исчезновение магнитной сверхтонкой структуры. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет оценивать времена релаксации в диапазоне $10^{-8}–10^{-10}$ с и размеры кластеров в диапазоне от единиц до десятка нанометров.

Второй важной характеристикой наносистемы является константа магнитной анизотропии. Эта величина связана с магнитной структурой кластера и его формой. Кроме того, она характеризует состояние поверхности, дефекты и межкластерные взаимодействия. Для нанокластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшихся в порах сульфосмолы с размерами ~ 7 нм, величина магнитной анизотропии²³⁶ равна $4.4 \cdot 10^5$ Дж·м⁻³, что существенно превышает величину $K_a = 4.7 \cdot 10^3$ Дж·м⁻³ для массивного образца.

Известно, что ниже критической температуры ферромагнетики имеют магнитную доменную структуру. В отсутствие внешнего магнитного поля система, сформированная из ферромагнитных кластеров, характеризуется минимумом магнитной энергии (E_m), которая слагается из обменной и дипольной энергий и энергии магнитной анизотропии:

$$E_m = E_{\text{обм}} + E_d + E_{\text{ан}}.$$

Обменное взаимодействие ($E_{\text{обм}}$) выстраивает магнитные моменты параллельно друг другу и ответственно за однородную намагниченность доменов, а дипольное взаимодействие (E_d) ориентирует антипараллельно векторы намагниченности соседних доменов, снижая тем самым E_m .

При уменьшении размера кластера ниже некоторого критического размера разбиение кластера на домены становится энергетически невыгодным; в этом случае образуется система из однодоменных кластеров с однофазной намагниченностью. Переход ферромагнитного кластера из однодоменного состояния с однофазной намагниченностью в многодоменное состояние приводит к изменению суперпарамагнитных свойств.^{244, 245} При увеличении размера кластеров ($R > R_{\text{cr}}$) энергия анизотропии $E_{\text{ан}} = U = K_a V$ уменьшается до нуля, что сопровождается соответствующим уменьшением времени релаксации τ и изменением суперпарамагнитных свойств.

Кластер, имеющий критический размер R_{cr} , находится в состоянии однородного намагничивания, и его магнитный момент постоянен по всему объему $\mathcal{M}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{M}_0$ (r — радиальная координата, θ и φ — полярный и азимутальный углы). При $R > R_{\text{cr}}$ состояние однородного намагничивания перестает быть наиболее энергетически выгодным и происходит перестройка \mathcal{M} по всему объему частицы. В работах^{244, 245} найдено, что

$$R_{\text{cr}} \simeq 2.085 \sqrt{\frac{3I}{4\pi}},$$

где I — обменный интеграл.

Величину потенциального барьера вычисляли²⁴⁴ по формуле

$$U = \frac{K_a}{2} \int \left(\cos^4 \omega - 3 \cos^2 \omega \sin^2 \omega + \frac{3}{8} \sin^4 \omega \right) dV, \quad (35)$$

где ω — функция $\omega(R, \theta)$, характеризующая отклонение магнитного момента кластера от состояния однородного намагничивания. Для наносистемы кубической симметрии ($\omega \ll 1$)

$$U_{\text{куб}} = \frac{K_a}{2} \int (1 - 5\omega^2) dV. \quad (36)$$

Если сравнить выражения (35) и (36) с формулой для вычисления полного момента кластера

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 \int \cos \omega dV \approx \mathcal{M}_0 \int \left(1 - \frac{\omega^2}{2} \right) dV, \quad (37)$$

то получается, что небольшое отклонение значения \mathcal{M} от \mathcal{M}_0 (на $\omega^2/2$) дает на порядок большее изменение энергии анизотропии потенциального барьера. Заметим, что для кластеров с одноосной симметрией при отклонении состояния намагниченности от однородного не наблюдается резкого уменьшения U с размером кластера

$$U_{\text{одн}} = \frac{K_a}{2} \int \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \omega \right) dV. \quad (38)$$

Суперпарамагнитное поведение нанокластерной системы, построенной из кластеров Fe–Ni и Fe с размером 10–25 нм, исследовано в работах^{244, 245}. Для разделения кластеров и ослабления магнитного дипольного взаимодействия между ними исследовались кластеры с наполнителем, при содержании кластеров железа 10%. Данные мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют об уменьшении времени суперпарамагнитной релаксации для кластеров с размером 11.5 нм по сравнению со временем релаксации для кластеров с размером 10.5 нм с последующим возрастанием τ пропорционально $K_a V$, что соответствует началу отклонения от однородной намагниченности.

Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование. Состояние поверхности кластера, его форма и межкластерное взаимодействие оказывают значительное влияние на кривые намагничивания наносистемы и коэрцитивную силу. Расчеты времени релаксации при переходе системы в состояние с однородной намагниченностью показывают увеличение энергии анизотропии и связанной с ней коэрцитивной силы с уменьшением размера кластера.²⁴⁴ Кривые магнитного гистерезиса нанокристаллических Ni и Co (см.²⁴⁶) свидетельствуют о том, что коэрцитивная сила H_c в кластерных наносистемах, подвергавшихся пластической деформации, в несколько раз больше H_c массивных материалов. Низкотемпературный отжиг приводит к уменьшению H_c при неизменном размере кластера за счет отжига дефектов, а высокотемпературный отжиг — к снижению H_c и укрупнению кластеров. Таким образом, повышенная коэрцитивная сила нанокристаллических металлов и сплавов связана с напряжениями и дефектами на межкластерных границах и однодоменным состоянием кластеров.

Влияние организации нанокластеров Co на кривые намагничивания изучалось в работе²². Коллоидные кластеры Co с размерами 5.8–8.0 нм были организованы в двумерную гексагональную решетку на графитовой подложке. Исследо-

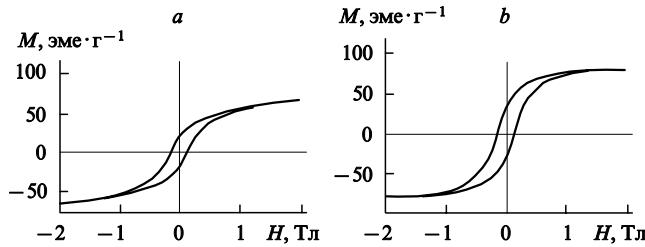


Рис. 25. Кривые намагничивания для нанокластеров Со с $d = 5.8$ нм. *a* — коллоидный раствор в пиридине ($T = 3$ К), *b* — наносистема, организованная на поверхности графита.²²

вания суперпарамагнитных свойств этой системы показали сдвиг температуры блокирования⁸ организованной структуры ($T_b = 63$ К) в сторону более высоких значений по сравнению с T_b для коллоидного раствора ($T_b = 58$ К). Увеличение T_b связано с увеличением энергетического барьера K_aV за счет межкластерного взаимодействия. Найдено также уменьшение суммарной намагнченности насыщения у нанокристаллической системы до $M_s = 80$ эму·г⁻¹ по сравнению с массивным кобальтом ($M_s = 162$ эму·г⁻¹). Уменьшение величины M_s связано с наличием лигандного стабилизирующего слоя вокруг кластеров Со, который уменьшает суммарный магнитный момент кластера за счет исключения электронов атомов Со, находящихся на поверхности. Обращают на себя внимание различия в кривых намагничивания и петлях гистерезиса для коллоидного раствора кластеров и организованных наносистем (рис. 25). Магнитное насыщение достигается для полей $H = \sim 2$ Тл только в случае организованной наносистемы, что предполагает коллективный поворот магнитных моментов у нанокластеров.

До сих пор суперпарамагнитное поведение нанокластеров рассматривалось как термоактивированный процесс с энергетическим барьером порядка K_aV . Однако в организованных наносистемах могут осуществляться также квантовотуннелированные переходы, сопровождающиеся дискретным изменением намагнченности целой нанокластерной системы. Такие эффекты наблюдались для монокристалла $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, который был построен из одинаковых по размеру ацетилакетонатных нанокластеров марганца (Mn_{12}^{*}).⁴⁵ Для такой наносистемы характерны необычные кривые намагничивания и магнитного гистерезиса (см. рис. 2). Петля гистерезиса носит ступенчатый характер и состоит из вертикальных и плоских участков. На плоских участках гистерезисной петли время релаксации магнитного момента больше времени измерения ($\tau_{\text{изм}} \approx 600$ с). На наклонных участках время релаксации близко ко времени измерения, что приводит к ряду минимумов на кривой зависимости τ от величины внешнего магнитного поля (рис. 26, *a*). Зависимость $\Delta M / \Delta H$ от H дает точные значения полей, при которых времена релаксации имеют минимум. Время релаксации осциллирует по отношению к приложенному полюс с минимумом, соответствующим ступеням на петле гистерезиса. На рис. 26, *b* приведены экспериментальные значения τ , полученные при разных температурах для значений H_0 , отвечающих минимумам на кривой $\tau = f(H)$ (рис. 26, *a*): H_0 меняется от 0 до 2.64 Тл с шагом $H_{n+1} - H_n = \Delta H = 0.44$ Тл. В этих точках происходит скачкообразное изменение τ . Они соответствуют последовательности пересечения электронных уровней со спином $S = 10$. Расчет по формуле $\Delta H = D/g\mu_B = 0.44$ Тл (D — расщепление уровня в кристаллическом поле, g — гиromагнитное отношение)

⁸ Температура блокирования — температура, при которой не наблюдаются тепловые флуктуации за время измерения намагнченности.

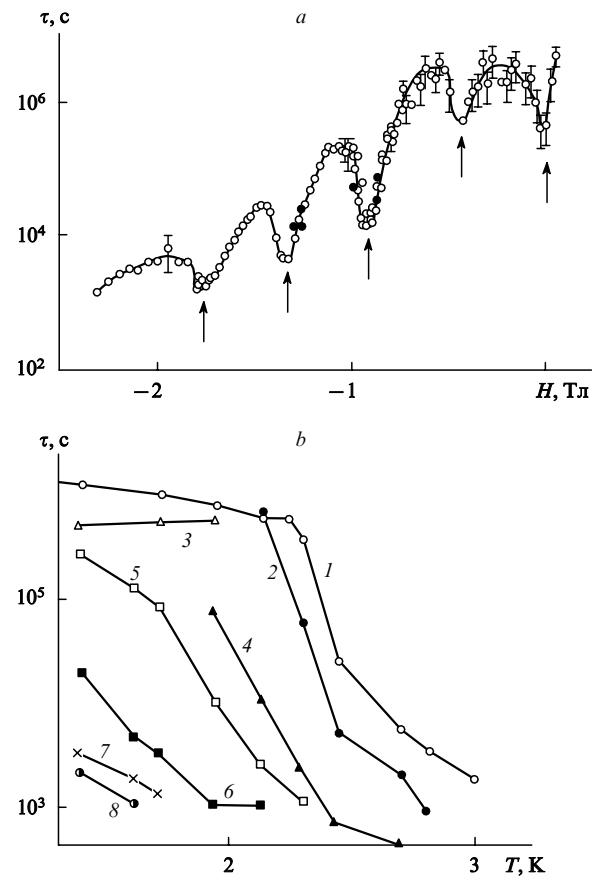


Рис. 26. Зависимости времени релаксации магнитного момента кластера Mn_{12}^{*} от величины внешнего магнитного поля (*a*) и от температуры при разных значениях H_0 (*b*).⁴⁵ Измерения проводили при $T = 2.1$ К.

a — стрелками показаны значения H_0 , при которых происходят скачки при совпадении электронных уровней; *b* — значения H_0 (в Тл): 1 — 0, 2 — 0.44, 3 — 0.60, 4 — 0.88, 5 — 1.32, 6 — 1.76, 7 — 2.20, 8 — 2.64.

ние) дает значение $D = 0.60$ К, что совпадает со значением $D = 0.61$ К, приведенным в работе²⁴⁷. Таким образом, релаксация магнитного момента ускоряется, когда настройка магнитным полем приводит к совпадению электронных уровней. Это является свидетельством квантового туннелирования в магнитной кластерной системе, которое возможно только при строгом совпадении уровней всех кластеров, входящих в молекулярный кристалл. Уменьшение времени релаксации с повышением температуры (рис. 26, *b*) связано, вероятно, с туннелированием электрона через возбужденные уровни с меньшим Больцмановским заселением. Вероятность туннелирования зависит от ширины и высоты барьера. Каждый минимум времени релаксации соответствует резонансному туннелированию с данного уровня с временем порядка времени измерения.

Авторы работы²⁴⁸ предприняли попытку установить, имеет ли место квантовое туннелирование в больших кластерах, например в оксидигидроксидных кластерах железа, составляющих ядро белка ферритина. Явление суперпарамагнетизма в таком сравнительно большом кластере (максимальный размер 6 нм) наблюдается обычно при температурах выше 10 К (в зависимости от размера ядра ферритина). Тем не менее при низких температурах (5 и 12 К) на кривой гистерезиса при намагничивании этого кластера в поле $H = 0$ также наблюдается ступенька. Очевидно, что для такой

системы невозможно совпадение уровней при настройке их магнитным полем, а следовательно, и квантовое туннелирование. Однако в одной точке ($H = 0$) при дважды вырожденных уровнях туннелирование все же возможно. К тому же температура блокирования такой системы зависит от внешнего магнитного поля нетривиальным образом. Она возрастает для малых полей, проходит через максимум и уменьшается для больших полей с $H > 0.3$ Тл. Возрастание T_b при малых полях связывают с нарушением условия квантового туннелирования при $H \neq 0$, а уменьшение при больших полях — с понижением активационного барьера для термических флуктуаций. Необходимо отметить, что в этом опыте кривые $\Delta M/\Delta H = f(H)$ имели обычный вид, что свидетельствует об отсутствии квантового характера перехода.

Эффекты гигантского магнетосопротивления. Эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС) у кластеров заключается в огромном уменьшении сопротивления кластерного материала при помещении его в магнитное поле (на 1000%), в то время как магнетосопротивление массивного образца изменяется незначительно (например, сопротивление пермаллоя 80% Ni–20% Fe возрастает в магнитном поле на 3%). Эффекты ГМС наблюдали при изучении магнитных свойств различных металлических^{249–252} и оксидных^{253–257} наносистем, причем механизмы возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Магнитные нанокластеры получают растворением одного металла (например, Fe или Co) в матрице другого (проводящего) металла (например, Cu или Ag), причем эти два компонента должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов кластеров изменяется, что приводит к изменению их взаимодействия с электронами проводимости металлической матрицы, т.е. к изменению проводимости. Величина эффекта ГМС будет определяться соотношением между длиной свободного пробега электрона (l) и расстоянием между соседними магнитными кластерами, которое зависит от концентрации растворенного металла. При большой длине свободного пробега электрон претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем он вступит во взаимодействие с магнитным кластером (при этом направление магнитного момента кластера не влияет на электронное рассеяние, и ГМС отсутствует). Если же длина свободного пробега достаточно мала, магнитные кластеры могут участвовать в переколляционных процессах матрицы и сильно взаимодействовать друг с другом, что также приводит к исчезновению ГМС.

Для системы, состоящей из кластеров Co, растворенных в матрице Ag (см.²⁵¹), изменение концентрации Co от 10 до 50% сопровождается значительным изменением электрического сопротивления кластеров в магнитном поле (рис. 27). Максимальный эффект наблюдается при концентрации Co ~ 20%, что связывают с оптимальным размером кластеров Co в матрице Ag. Эффект ГМС возрастает при понижении температуры.

Для объяснения возникновения ГМС используют двухточковую модель. Согласно этой модели в разориентированной системе рассеяние электрона на магнитном моменте кластера эквивалентно в двух направлениях (например, вверх и вниз). В упорядоченной с помощью магнитного поля системе одно из направлений, а именно вдоль поля, обладает меньшим сопротивлением, чем другое, что ведет к суммарному уменьшению сопротивления. Изменение сопротивления ($\Delta\rho$) коррелирует с изменением размера магнитного кластера (d): $\Delta\rho \sim 1/d$.

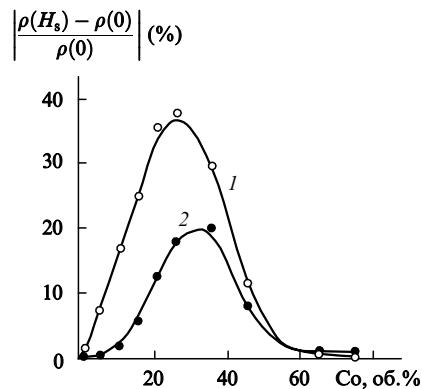


Рис. 27. Зависимость эффекта гигантского магнетосопротивления в наносистеме Co–Ag от концентрации Co при $T = 5$ (1) и 300 К (2) в магнитном поле 0.5 Тл.²⁵¹

Наносистемы, в состав которых входят магнитные кластеры, могут быть перспективны для управления магнитным полем клапанов проводимости. Модельная система с эпитаксиально нанесенными нанопленками Co(2.5 нм)–Cu(2.2 нм) с включением прослойки в виде монослоя Pb (см.²⁵²) показала высокую чувствительность к относительно слабым полям (до 0.05 Тл), что представляет интерес для практического использования.

Еще более значительный эффект (уменьшение сопротивления на несколько порядков) наблюдался для перовскитных структур манганитов.²⁵³ Это — керамические образцы, и, на первый взгляд, в них трудно выделить наноструктуру. Однако, как будет показано далее, для интерпретации результатов измерения магнитных характеристик в таких системах привлекают кластерные модели. Результаты исследований пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ на подложках LaAlO_3 (см.²⁵³) приведены на рис. 28. В манганите, в отличие от металлов и сплавов, ГМС наблюдается не во всей области температур измерения, а только вблизи фазового перехода из полупроводникового в металлическое состояние (при $T = 220$ К). Наибольший эффект ГМС при включении магнитного поля $H = 4$ –6 Тл достигается при $T \approx 190$ К, т.е. вблизи точки

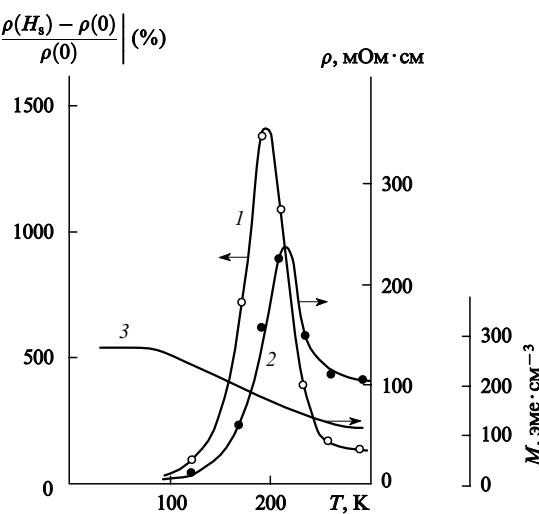


Рис. 28. Температурная зависимость гигантского магнетосопротивления $|\rho(H_s) - \rho(0)|/\rho(0)$ (кривая 1), сопротивления (ρ) (кривая 2) и намагниченности (M) (кривая 3) для $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$.

перехода в металлическое состояние. В то же время температурная зависимость магнитного момента манганиита свидетельствует о том, что резкий магнитный фазовый переход при $T = 190\text{--}220\text{ K}$ отсутствует, и намагниченность уменьшается от максимальной величины (насыщение при $T = 100\text{ K}$) до $M \approx 100 \text{ эмс}\cdot\text{см}^{-3}$ (при комнатной температуре). Это свидетельствует о том, что основное влияние на возникновение ГМС оказывает фазовый переход полупроводник – металл, а не магнитный фазовый переход.

Величина ГМС чувствительна к температуре отжига и концентрации кислорода. Так, измерения ГМС для пленки, приготовленной при 640°C , дали размытый пик ГМС с максимумом $\Delta\rho/\rho = 500\%$ при $T = 100\text{ K}$; для пленки, отожженной при 700°C в атмосфере O_2 в течение 0.5 ч, наблюдали пик $\Delta\rho/\rho = 1400\%$ при $T \approx 200\text{ K}$; дальнейшее повышение температуры отжига до 900°C привело к смещению максимума $\Delta\rho/\rho$ в область $T = 280\text{ K}$. Гигантское магнетосопротивление, наблюдавшееся у керамики, безусловно, найдет практическое применение.

Механизм возникновения ГМС в керамике, по-видимому, иной, чем в металлах. В работах^{254–257} с помощью мёссбауэровской спектроскопии исследовали динамику спинов в манганитах типа $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$, в которых атомы Mn частично замещены на Fe. В работе²⁵⁴ исследовали образец $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, полученный спеканием оксидов и солей. На рис. 29 приведены мёссбауэровские спектры этого соединения при разных температурах. Характерно, что в области проявления ГМС происходит разделение спектра на парамагнитный центральный дублет и магнитную СТС.²⁵³ Уширение линий СТС свидетельствует о релаксационном поведении магнитного момента в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, подобном суперпарамагнетизму у кластерных наносистем. Однако керамика состоит из крупных зерен, размеры которых выходят за пределы нанодиапазона.

Данные по неупругому рассеянию нейтронов (НРН)²⁵⁸ свидетельствуют о том, что при низких температурах данное вещество ферромагнитно, однако при повышении температуры в спектрах НРН появляется неупругая компонента, которая начинает доминировать при подходе к точке перехода керамики из металлического в парамагнитное состояние ($T_c = 250\text{ K}$). Этот результат позволяет предположить, что ГМС в области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние возникает за счет появления флюктуирующих областей наноразмера, обладающих ферромагнитным упорядочением. Размер этих областей увеличивается с понижением температуры. Увеличение размера области перехода керамики из парамагнитного в металлическое состояние сопровождается возрастанием времени суперпарамагнитной релаксации и конечным переходом в магнетоупорядоченное, ферромагнитное состояние. Температурный интервал, в котором происходит этот магнитный переход растянут на десятки градусов, но именно в нем за счет изменения времени релаксации магнитного момента, расстояния между флюктуирующими кластерами и их размеров происходит изменение рассеяния электронов проводимости и возникает эффект ГМС (при температурах ниже температуры фазового перехода ферромагнитные нанообласти отсутствуют, а при высоких температурах отсутствует металлическая электропроводимость).

Магнитные фазовые переходы. В изолированных нанокластерах и наносистемах наблюдаются магнитные фазовые переходы, которые обычно носят характер фазовых переходов второго рода.¹ Магнитные фазовые переходы характеризуются ланжевеновскими зависимостями намагниченности,²⁵⁹ исчезновением магнитного порядка и спонтанной

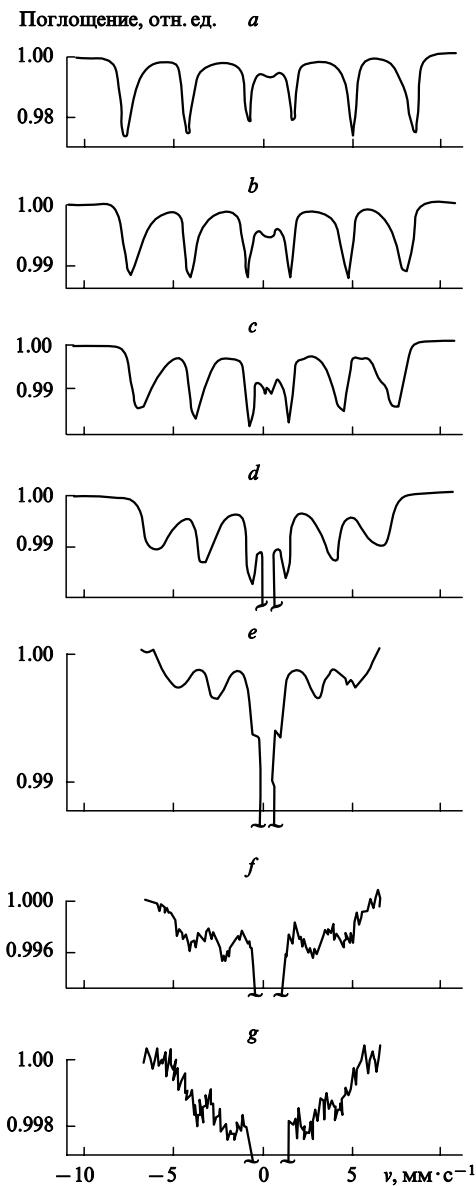


Рис. 29. Мёссбауэровские спектры (a–g) керамического образца $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при разных температурах.²⁵⁴ Температура, К: 78 (a), 100 (b), 120 (c), 150 (d), 185 (e), 200 (f) 210 (g).

намагниченности при температурах Кюри (T_c) и Нееля (T_N) соответственно и плавными кривыми изменения намагничивания с температурой. (Наносистемы могут обладать также суперпарамагнетизмом, что приводит к эффективному снижению T_c и T_N .)

Для ряда кластеров оксидов металлов помимо магнитных фазовых переходов второго рода наблюдались магнитные фазовые переходы первого рода, когда наносистема теряла спонтанную намагниченность скачком при некоторой температуре T_{cc} или при некотором критическом размере кластера, меньше которого кластер переходил в парамагнитное состояние (а не суперпарамагнитное). Магнитные фазовые переходы первого рода в кластерах трудно наблюдать с помощью измерений намагниченности из-за разброса кластеров по размерам (этот разброс неизбежно ведет к плавным изменениям намагниченности у наносистемы, и его трудно отличить от суперпарамагнитного поведения). Однако с помощью мёссбауэровской спектроскопии можно разделить

¶ Эти переходы подобны наблюдавшимся у массивных магнетиков.

парамагнитное и магнитоупорядоченное состояния, поэтому она широко используется при изучении магнитных фазовых переходов.

Скачкообразные магнитные фазовые переходы наблюдали у нанокластеров и наносистем на основе оксидов железа.^{120, 260–263} Отметим, что магнитные фазовые переходы первого рода происходят также у некоторых массивных оксидов и сплавов переходных и редкоземельных металлов.²⁵⁹ Для их интерпретации используют термодинамическую модель.²⁶⁴

Термодинамическая модель магнитных фазовых переходов в нанокластерах была предложена в работе²⁶¹. Предполагается, что кластер обладает сильным магнитострикционным эффектом, т.е. меняет свой объем при переходе из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. При этом точка Кюри вещества зависит от его объема

$$T_C = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right), \quad (39)$$

где β — константа магнитострикции вещества, V и V_0 — молекулярные объемы вещества в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях. Изменение плотности свободной энергии при переходе из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное записывается в виде

$$\Delta G_V = -\frac{1}{2} N k T m^2 + \frac{1}{2} \eta \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + 2 \frac{\alpha}{R} \frac{V - V_0}{V_0} + \quad (40)$$

$$+ \frac{1}{2} N k T \left(\ln \frac{1 - m^2}{4} + m \ln \frac{1 + m}{1 - m} \right),$$

где N — число атомов со спином $1/2$, $m = M/M_s$ — относительная величина намагниченности (M_s — намагниченность насыщения), η — объемная сжимаемость, α — поверхностное натяжение. Первый член в уравнении (40) отвечает плотности обменной энергии в приближении молекулярного поля, второй — энергии деформации, третий — энергии поверхности, четвертый — энтропийному члену для температурной зависимости намагниченности.

После минимизации свободной энергии и решения системы уравнений $d\Delta G_V/dV = 0$, $d\Delta G_V/dm = 0$, получаем

$$\frac{T}{T_{c0}} = m \left(\frac{1}{3} \gamma m^2 + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1 + m}{1 - m} \right)^{-1}, \quad (41)$$

где величина $T_{c0} = T_0(1 - \beta\eta p)$ показывает изменение T_0 за счет давления ($p = 2\alpha/R$), $\gamma = (3/2)NkT_0\eta\beta^2(1 - \beta\eta p)^{-1}$.

На рис. 30 представлена температурная зависимость $m = f(T/T_{c0})$ для различных значений параметра γ , который определяет характер магнитного фазового перехода. Для значений $\gamma < 1$ фазовый переход соответствует магнитному переходу второго рода, для $\gamma \geq 1$ — магнитному переходу первого рода. Величина γ может быть представлена в виде $\gamma = T_{cc}/T_{c0}$, где $T_{cc} = (3/2)NkT_0^2\eta\beta^2$. Если размер кластера $R \leq R_{cr}$, то при $\gamma \geq 1$ кластер переходит из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние за счет фазового перехода первого рода.

$$R_{cr} = \frac{2\alpha\beta\eta}{1 - T_{cc}/T_{c0}}. \quad (42)$$

Для кластеров больших размеров существует только фазовый переход второго рода, который может проявляться также в виде суперпарамагнетизма при температурах $kT > K_{aV}$.

Магнитные переходы первого и второго рода наблюдали, например, для кластеров ферригидрита $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, обра-

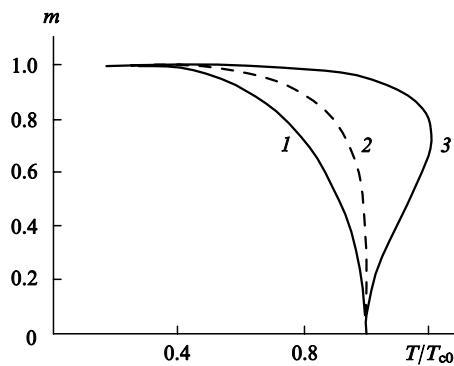


Рис. 30. Температурная зависимость намагниченности кластера для различных γ (см. текст).

1 — $\gamma < 1$, 2 — $\gamma = 1$, 3 — $\gamma > 1$.

зовавшихся в порах полисорба.²⁶¹ Матричный метод позволяет получать две системы кластеров: систему с изолированными друг от друга кластерами и с взаимодействующими друг с другом кластерами (при нахождении в поре нескольких кластеров). На рис. 31 и 32 представлены мёссбауэровские спектры кластеров ферригидрита, полученные в порах полисорба размером 13 и 20 нм. Полученный при 4.2 К спектр соответствует квадрупольному дублету и

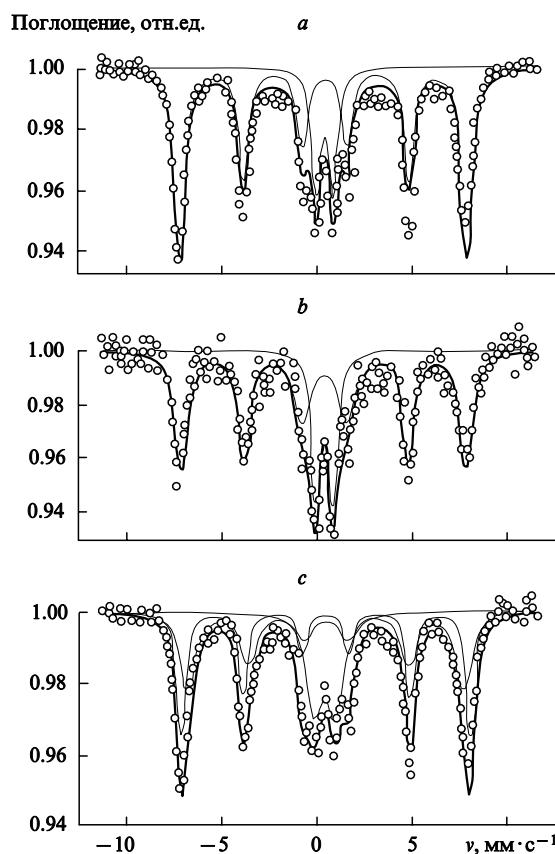


Рис. 31. Мёссбауэровские спектры кластеров ферригидрита ($c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$), полученных в порах полисорба размером 13 (а), 20 нм (б). Здесь и на рис. 32 и 33 жирными линиями показаны результаты компьютерной обработки спектра, а тонкими — разделение его на отдельные компоненты.

Температура, К: а — 4.2, б — 10, в — 42.

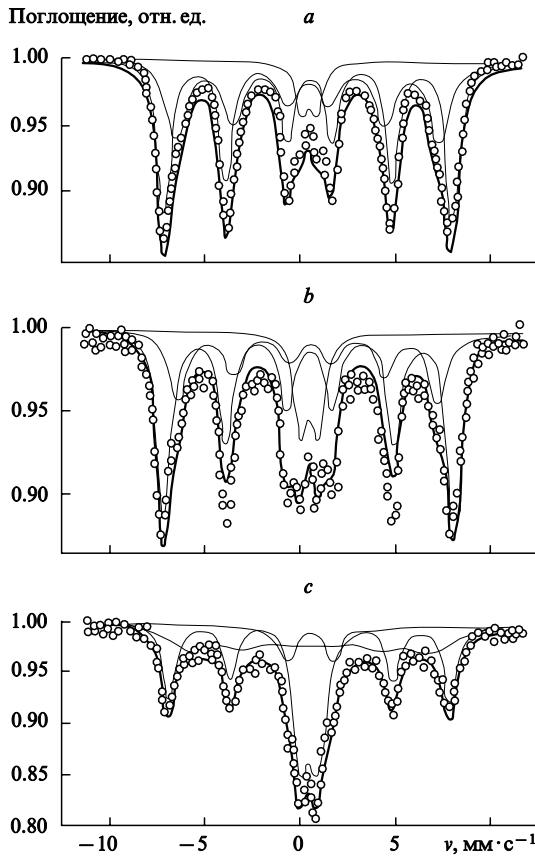


Рис. 32. Мёссбауэровские спектры кластеров ферригидрита ($c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹), полученные в порах полисорба размером 13 нм при разных температурах.

Температура, К: *a* — 4.2, *b* — 6, *c* — 10.

состоит из двух частей: центральной компоненты спектра и сверхтонкой магнитной структуры с относительно узкими линиями (с учетом неупорядоченности структуры кластера). При повышении температуры часть СТС спектра превращается в парамагнитный дублет, минуя промежуточные формы, соответствующие проявлениям суперпарамагнетизма. Результаты, представленные на рис. 31 и 32, позволяют предположить, что в кластерах ферригидрита происходит скачкообразный фазовый магнитный переход первого рода в области температур 4.2–6 К. Увеличение концентрации железа приводит к увеличению размера кластера, тем не менее при 4.2 и 6 К характер спектров не меняется.

В полученных при 10 К (рис. 32, *c*) спектрах кластеров большого размера ($c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹), образовавшихся в поре размером 13 нм, наблюдается уширение линий поглощения, что отвечает появлению промежуточных форм (между квадрупольным дублетом и СТС), присущих суперпарамагнетизму. Таким образом, для кластеров большого размера при 10 К наряду с фазовым переходом первого рода наблюдается магнитный переход второго рода. Для кластеров меньшего размера ($c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, рис. 31, *b*) уширение линий практически отсутствует и магнитные переходы второго рода (суперпарамагнетизм) не проявляются. Появление суперпарамагнетизма при 10 К позволило оценить критический размер кластера из уширения линий СТС спектра (рис. 32, *c*), используя для этой цели формулу (34): $R_{\text{cr}} \approx 2$ нм.

Оценка размера образовавшегося в поре кластера, исходя из концентрации атомов железа ($c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹), приводит к величине $R \approx 1$ –2 нм (для изолированного кла-

стера). Таким образом, из этих данных и данных, полученных на основе суперпарамагнитной релаксации, можно оценить величину R_{cr} ($R_{\text{cr}} \approx 1.5$ –2 нм).

Дальнейший рост кластеров и усиление их взаимодействия сопровождаются появлением магнитных переходов второго рода: линии СТС сильно уширяются, и становится невозможным выделение фазового перехода первого рода на фоне переходов второго рода. Оценка размеров R_{cr} по формуле (42) дает значение $R_{\text{cr}} \approx 1$ нм, что по порядку величины совпадает с результатами, полученными в эксперименте.

Эффекты, подобные магнитному фазовому переходу первого рода, наблюдались также в нанокластерах α -Fe₂O₃,²⁶⁵ в системе α -FeOOH – α -Fe₂O₃,^{266,267} а также в белках — ферритине и гемосидерине, включающих магнитное ядро (FeOOH)₈ · (FeOOPO₃H).²⁶⁸

Еще одним параметром, определяющим характер магнитного фазового перехода, является внешнее избыточное давление. Выше отмечалось, что критическая температура фазового перехода уменьшается при увеличении давления за счет изменения поверхностного натяжения. Изменение внешнего давления на величину Δp приводит к изменению температуры магнитного перехода кластера на величину

$$\frac{\Delta T_{\text{c}0}}{T_0} = \frac{\Delta p}{2\alpha/R - 1/\beta\mu}. \quad (43)$$

Таким образом, уменьшение $T_{\text{c}0}$ увеличивает вероятность магнитного фазового перехода первого рода. В работе²⁶² исследовали две наносистемы — ионообменную сульфосмолу (сульфокатионит), включающую кластеры гидроксида железа с размером 3 нм, и глобулярный белок (ферритин), содержащий кластеры гидроксида железа с размером 6 нм. В этих системах взаимодействие кластеров с полимерной и биополимерной сетками изменялось за счет гидратации. Избыточное давление на кластер определяли по деформации полимерной матрицы (по увеличению объема воды, сопровождающему ее кристаллизацию (замерзание)). Это давление вычисляли по формуле

$$\Delta p = \frac{1}{\eta_m} \frac{\Delta V}{V}. \quad (44)$$

При $\Delta V/V = 0.09$ (для воды) и $1/\eta_m = 5$ –10 ГПа (см.¹⁹⁶) получили $\Delta p = 0.45$ –0.9 ГПа, что сравнимо по величине с поверхностным давлением в кластере размером 1.5 нм (~ 1 ГПа). Используя формулу (43), можно оценить уменьшение величины $T_{\text{c}0}$ при действии давления. Полагая $p = 1$ ГПа, $\beta = 10^2$, $\mu = 10^{-11}$ м² · Дж⁻¹ и $1/N \sim 10^{-28}$ м³ (данные взяты из работ^{196, 261}), получаем $\Delta T_{\text{c}0} = (0.1$ –1.0) $T_{\text{c}0}$. Таким образом, $\Delta T_{\text{c}0}$ может достигать величины порядка $T_{\text{c}0}$.

Величина $\Delta T_{\text{c}0}$ была оценена из мёссбауэровских спектров сульфокатионита (в области $T = 4.2$ –30 К) и ферритина (в области 4.2–78 К).²⁶² Найдено, что гидратация с последующим замораживанием сопровождается уменьшением величины $T_{\text{c}0}$. Последнюю определяли из спектров при равенстве парамагнитной части и магнитной СТС спектров. Получены следующие значения $T_{\text{c}0}$: 9–10 К для гидратированного сульфокатионита, 13–14 К для сухого катионита, 30 К для гидратированного ферритина и 30–34 К для сухого ферритина. Сравнение величин $T_{\text{c}0}$ для сухого и гидратированного образцов дает температурный сдвиг $\Delta T_{\text{c}0} \approx 3$ –4 К, что находится в согласии с термодинамическими оценками.

Магнитные фазовые переходы первого рода, стимулированные межкластерными напряжениями и дефектами, возникают и в наносистемах, содержащих более крупные нанокластеры (20–50 нм). Такие системы образуются в твердотельных химических реакциях (см. рис. 9),²⁶³ например при

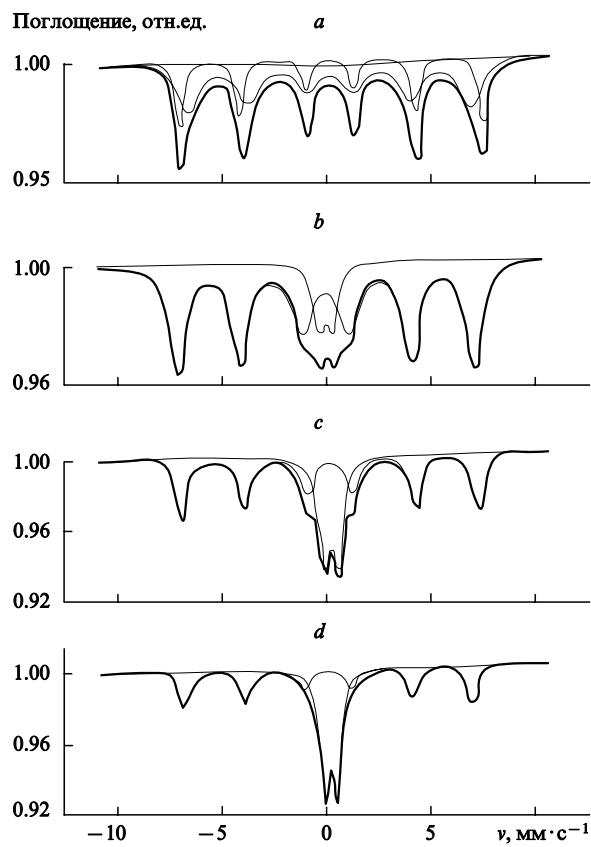


Рис. 33. Мёссбауэровские спектры наносистемы α -Fe₂O₃– γ -Fe₂O₃ (см. рис. 9) при разных температурах измерения. Температура, К: *a* — 77, *b* — 120, *c* — 160, *d* — 300.

спекании кластеров, и характеризуются значительными межкластерными взаимодействиями. Наблюдаемые в них переходы подобны переходам в кластерах ферригидрита (1–3 нм) в полимерной матрице. На рис. 33 приведены мёссбауэровские спектры наносистемы α -Fe₂O₃– γ -Fe₂O₃. Спектры свидетельствуют о наличии в этой системе скачкообразных магнитных переходов из магнитоупорядоченного состояния (магнитные СТС) в парамагнитное (центральный дублет). Эти магнитные переходы происходят при распределенных критических температурах $T_{c0} = 120$ –300 К, пониженных по сравнению с температурами T_{c0} для массивных образцов α - и γ -Fe₂O₃ (856 и 965 К соответственно). Понижение T_{c0} не может быть следствием суперпарамагнетизма из-за больших размеров кластеров (см. рис. 9). Расчет по формуле (34) приводит к временам релаксации, которые на несколько порядков больше $\tau_{\text{изм}}$. В результате намагниченность исчезает скачком, что связано с трансформацией магнитной СТС γ -Fe₂O₃ в парамагнитный дублет (рис. 33 и 34, *a*).

Причины возникновения магнитного фазового перехода первого рода в наносистеме α -Fe₂O₃– γ -Fe₂O₃ связаны с сильными межкластерными взаимодействиями, которые приводят к значительным напряжениям в наносистеме. Эти напряжения вызывают появление огромных давлений (до нескольких гигапаскалей). Давления возникают при спекании¹²¹ кластеров α - и γ -Fe₂O₃, элементарные ячейки[†] которых имеют различные удельные объемы, а также под действием дефектов и дислокаций. Как было показано выше (см. рис. 21), плотность дефектов имеет максимум именно

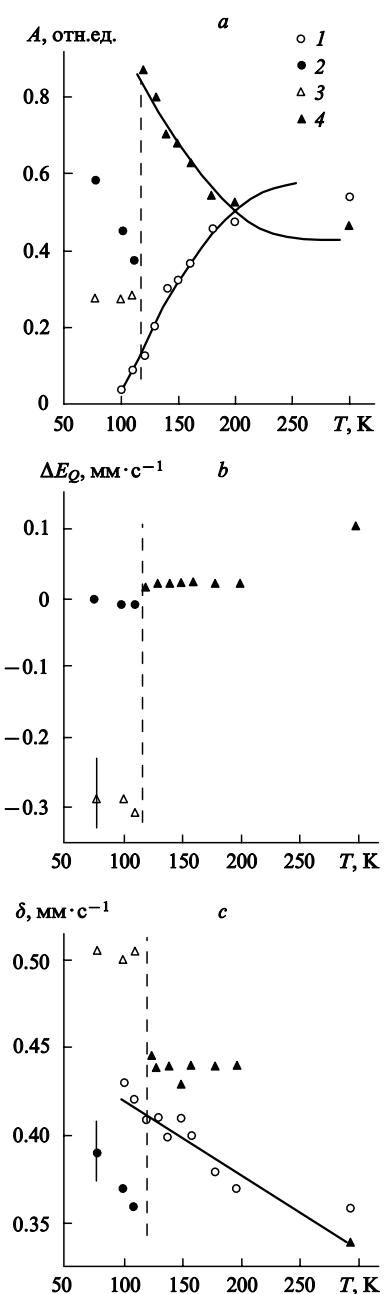


Рис. 34. Результаты компьютерного моделирования мёссбауэровских спектров наносистемы α -Fe₂O₃– γ -Fe₂O₃: температурные зависимости спектральных площадей (*A*) различных форм железа (*a*), квадрупольного сдвига ΔE_Q магнитной СТС (*b*) и изомерного сдвига δ (*c*). 1 — парамагнитная компонента (квадрупольный дублет), 2 — магнитная компонента γ -Fe₂O₃, 3 — магнитная компонента α -Fe₂O₃, 4 — компонента, соответствующая двойниковой структуре. Штриховой линией обозначена область фазового перехода Морина.

при размерах кластеров 20–30 нм. Дальнейшее увеличение размера кластера характеризуется уменьшением доли межфазных границ и плотности дефектов, при этом свойства кластера приближаются к свойствам массивных веществ.

Кроме магнитного фазового перехода первого рода в этой наносистеме наблюдались еще два фазовых перехода: слабый переход ферромагнетик–антиферромагнетик и коллективный магнитный фазовый переход с образованием двойниковыхnanoструктур.

[†] Кластеры α -Fe₂O₃ имеют ромбодиэдральную структуру типа корунда, а γ -Fe₂O₃ — кубическую структуру типа шпинели.

Переходы от слабого ферромагнетизма (неколлинеарный антиферромагнетизм) к антиферромагнетизму (коллинеарный антиферромагнетизм) наблюдали у кристаллов α - Fe_2O_3 . Слабый ферромагнетизм характерен также для MnCO_3 , CoCO_3 , MnF_2 и орторомбических кристаллов состава MFeO_3 (M — редкоземельный элемент).²⁵⁹ Слабый ферромагнетизм проявляется у антиферромагнетика, в котором имеется некоторая небольшая степень неколлинеарности намагниченности подрешетки. Неколлинеарность намагниченности подрешеток у антиферромагнитных структур возникает при повышении температуры как следствие нестабильности скомпенсированного антиферромагнетизма.²⁶⁹

Для массивного α - Fe_2O_3 существует магнитный фазовый переход при $T_m \approx 260$ К, известный также как переход Морина, при котором вещество скачком меняет тип магнитного упорядочения. При $T_m < 260$ К имеет место коллинеарный антиферромагнетизм, а при $T > 260$ К — неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм). Такой переход обусловлен внутренней симметрией кристалла, которая допускает искажения в кристаллической решетке с повышением температуры, что сопровождается поворотом спинов на 90° . В мёссбауэровских спектрах фазовый переход коллинеарность — неколлинеарность магнитных моментов подрешеток прослеживается по изменению знака и величины квадрупольного расщепления спектра (ΔE_Q), обладающего магнитной СТС

$$\Delta E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где e — заряд электрона, q — градиент кристаллического поля, Q — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe , θ — угол между направлением спина атома и направлением градиента электрического поля на ядре. Высокотемпературной фазе α - Fe_2O_3 соответствует $\Delta E_Q = 0.2$ мм·с⁻¹, низкотемпературной — $\Delta E_Q = -0.3$ мм·с⁻¹.

Рассмотрим теперь особенности этого фазового перехода в наносистеме α - Fe_2O_3 — γ - Fe_2O_3 (рис. 34,б). Низкотемпературная фаза α - Fe_2O_3 ($\Delta E_Q = -0.3$ мм·с⁻¹), обладающая при $T < 120$ К коллинеарным антиферромагнетизмом, при $T = 120$ К переходит в состояние неколлинеарного антиферромагнетизма с $\Delta E_Q = 0$ — 0.1 мм·с⁻¹ (высокотемпературная фаза). Таким образом, в наносистеме температура перехода Морина понижается до 120 К, а высокотемпературная фаза имеет меньшее значение ΔE_Q . Понижение T_m связано с магнитной дипольной энергией E_M и обменной энергией E_{ob} простым соотношением. С уменьшением размера кластера величина E_{ob} понижается (поскольку понижается величина T_{c0} для Fe_2O_3) и вероятность существования неколлинеарного антиферромагнетизма возрастает. Подобные эффекты уменьшения T_m с уменьшением размеров кластеров описаны в работах^{270,271}.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Несмотря на широкое распределение нанокластеров по размерам, фазовый переход в наносистеме происходит при фиксированной температуре $T_m = 120$ К. Это свидетельствует о коллективном превращении всей наносистемы, когда фазовый переход в одном кластере инициирует фазовый переход во всем образце. Подобные фазовые переходы с мгновенными коллективными фазовыми превращениями всего образца наблюдались также при переходе аустенита в мартенсит в углеродных сталях (мартенситные переходы).²⁷²

Рассмотрим температурное поведение наносистемы α - Fe_2O_3 — γ - Fe_2O_3 (по данным мёссбауэровской спектроскопии). При низких температурах ($T < 120$ К) в системе существуют обе фазы α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 ; при $T > 120$ К происходит превращение фаз α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 в одну общую структуру с параметром ΔE_α , отвечающим α -фазе; при этом кристаллические решетки обеих фаз сохраняются (данные РСА). Темпе-

ратурная зависимость изомерного сдвига δ (рис. 34,с) свидетельствует о резком изменении δ при 120 К: для α -фазы δ уменьшается, а для γ -фазы возрастает скачком до средней величины 0.45 мм·с⁻¹. Эти данные свидетельствуют о коллективных превращениях γ - и α -фаз в α -подобную фазу, причем сохранение кристаллических решеток обеих фаз можно объяснить, если предположить образование двойниковой наноструктуры. Двойниковые структуры часто образуются при кристаллизации под действием механических деформаций и при спекании зародышей. Двойникование происходит также при быстром тепловом расширении или сжатии и при нагревании деформированных кристаллов.^{273,274}

В процессе образования наносистемы α - Fe_2O_3 — γ - Fe_2O_3 происходит спекание зародышей оксидов железа, что приводит к образованию сильно взаимодействующих кластеров. Сильные межкластерные взаимодействия и вызывают, по-видимому, двойниковые коллективные переходы в наносистеме. В результате происходит своеобразный фазовый температурный переход двухфазной гетерогенной (α - γ)-наносистемы оксидов железа в однофазную двойниковую наноструктуру, в которой γ -фаза подстраивается под α -фазу. Такой переход сопровождается переносом электрона от γ -фазы на α -фазу, что проявляется в возрастании изомерного сдвига.

Подобный переход представляет собой новое свойство гетерогенной наносистемы, в которой генератор перехода — кластер, обладающий коллинеарным фазовым переходом первого рода, — вызывает коллективный переход системы в двойниковую наноструктуру. Действительно, температура фазового перехода двойникования ($T_d = 120$ К) для такой наносистемы совпадает с температурой фазовых переходов антиферромагнетик — слабый ферромагнетик ($T_m = 120$ К).

V. Заключение

Необычные свойства наноразмерных кластерных систем уже в течение многих лет привлекают внимание исследователей, и интерес к этим системам не ослабевает. В последнее время был достигнут значительный прогресс в изучении нанокластеров и нанокластерных систем. Это связано с тем, что современный уровень эксперимента позволяет не только получать отдельные нанокластерные частицы, но и исследовать их свойства.

Перечислим основные успехи, достигнутые в области создания новых нанокластерных систем:

- разработаны методы получения монодисперсных нанокластеров, позволяющие получать упорядоченные наносистемы;

- найдены способы регулирования кластерных размеров, межкластерных взаимодействий и напряжений, позволяющие формировать и изменять свойства наносистем;

- предложены способы стабилизации нанокластерных систем путем пассивации изолированных кластеров;

- предложены методы создания упорядоченных слоев и сверхрешеток с помощью пленочной и матричной репликации, а также введением спайсеров.

Дальнейший прогресс в области нанокластерной химии будет состоять в синтезе новых наноструктур, в создании и развитии теоретических и экспериментальных подходов к изучению механических, упругих, тепловых, электронных, оптических и магнитных свойств нанокластеров и наносистем. При этом необходимо придерживаться последовательности нанокластер — наносистема — наноустройство.

Полученные на основе молекулярных кластеров, фуллеренов и коллоидных кластеров упорядоченные системы и кластерные нанокристаллы могут быть использованы в нанотехнологии для создания одноэлектронных устройств, оптических выключателей и нелинейных систем, лазерных

устройств с перестраиваемой за счет размера кластера длиной волны, квантовых магнетиков.

На основе фуллеренов могут быть получены одномерные проволоки, выпрямители, диоды, электролюминесцентные источники света, холодные катоды и плоские дисплеи.

Появилась возможность за счет варьирования механических свойств получать сверхпластичные материалы.

Создание упорядоченных нанослоев и сверхрешеток открывает путь к получению одноэлектронных устройств, голографических изображений, сверхплотной магнитной записи.

Авторы благодарят академика И.И.Моисеева, инициировавшего написание данного обзора, а также академиков В.И.Гольданского и Л.А.Пирузяна, докторов наук В.Н.Буравцева и Ю.М.Максимова за сделанные полезные замечания.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-3267).

Литература

1. *Evolution of Size Effect in Chemical Dynamics. Part 2.* (Eds I.Prigogine, S.Rice). Wiley, New York, 1988
2. *Clusters of Atoms and Molecules.* (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994
3. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в кластерах.* Химия, Москва, 2000
4. И.П.Суздалев. *Вестн. РФФИ*, **1** (15), 24 (1999)
5. Э.Л.Нагаев. *Успехи физ. наук*, **162** (9), 49 (1992)
6. А.И.Гусев. *Успехи физ. наук*, **168** (1), 55 (1998)
7. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
8. Р.А.Андиевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
9. В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1211 (1999)
10. М.Н.Vargaftik, N.Yu.Kozitsyna, N.V.Sherkashina, R.I.Rudy, D.I.Kochubey, I.I.Moiseev. In *Metal Clusters in Chemistry. Vol. 3.* (Eds P.Branstein, L.A.Oro, L.A.Raithly). VCH, New York, 1999. Р. 1363
11. С.П.Губин. *Химия кластеров.* Наука, Москва, 1987
12. H.Haberland. In *Clusters of Atoms and Molecules.* (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. Р. 207
13. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы.* Наука, Москва, 1986
14. Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **40**, 312 (1999)
15. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
16. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
17. *The Fullerenes.* (Eds G.Hammond, V.Kuck). American Chemical Society, Washington, DC, 1993
18. R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **363**, 685 (1993)
19. *Buckminsterfullerenes.* (Eds W.E.Billups, M.A.Cinfolini). VCH, New York, 1993
20. O.Lev, Z.Wu, S.Bharathi, V.Glezer, A.Modestov, J.Gun, L.Rabinovich, S.Sampath. *Chem. Mater.*, **9**, 2354 (1997)
21. L.Motte, F.Billonet, E.Lacaze, J.Douin, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 138 (1997)
22. C.Petit, A.Taleb, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1805 (1999)
23. J.Evans. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 555 (1996)
24. В.Г.Сыркин. *CVD-метод. Химическое и парафазное окисление.* Наука, Москва, 2000
25. А.А.Чуйко, Ю.И.Горлов. *Химия поверхности кремнезема.* Наукова думка, Київ, 1992
26. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеева. *Рос. хим. журн.*, **40**, 65 (1996)
27. В.Б.Алесковский. *Химия надмолекулярных соединений.* Изд-во СПГУ, С.-Петербург, 1996
28. В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **63**, 3 (1994)
29. P.Chini. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 37 (1980)
30. B.K.Teo, N.J.A.Sloane. *Inorg. Chem.*, **24**, 4545 (1985)
31. J.W.A.van der Velden, F.A.Vollenbroek, J.J.Bour, P.T.Beurkens, J.M.M.Smits, W.P.Bosman. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **100**, 148 (1981)
32. V.G.Albano, A.Ceriotti, P.Chini, S.Martinengo, W.M.Anker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 859 (1975)
33. G.Schmid, R.Pfeil, R.Boese, F.Bandermann, S.Meyer, G.H.M.Calis, J.W.A.van der Velden. *Chem. Ber.*, **114**, 3634 (1981)
34. R.G.Wallenberg, J.O.Bovin, G.Schmid. *Surf. Sci.*, **154**, 256 (1985)
35. G.Schmid. *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
36. R.G.Wallenberg, J.O.Bovin, A.K.Petford-Long, D.J.Smith. *Ultramicroscopy*, **20**, 71 (1986)
37. J.O.Malm, J.O.Bovin, A.K.Petford-Long, D.J.Smith, G.Schmid, N.Klein. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 555 (1988)
38. G.Schmid, B.Morun, J.O.Malm. *Angew. Chem.*, **101**, 772 (1989)
39. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Liholobov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev. *J. Mol. Catal.*, **53**, 315 (1989)
40. M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, K.I.Zamaraev. *Faraday Discuss.*, **92**, 13 (1991)
41. G.Schmid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1077 (1998)
42. Y.Volokitin, J.Sinzig, L.J.de Jough, G.Schmid, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. *Nature (London)*, **384**, 621 (1996)
43. В.И.Гольданский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике.* Наука, Москва, 1986
44. J.R.Friedman, U.Voskoboinik, M.P.Sarachik. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 10793 (1997)
45. L.Thomas, F.Lionti, R.Ballou, D.Gatteschi, R.Sessoli, B.Barbara. *Nature (London)*, **383**, 145 (1996)
46. N.Herron, J.C.Calabrese, W.E.Farweth, Y.Wang. *Science*, **259**, 1426 (1993)
47. W.Ekardt. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 1558 (1984)
48. W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders, M.Y.Chou, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141 (1984)
49. M.M.Kappes, M.Schar, U.Rothlisberger, C.Yeretzian, E.Schumacher. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 251 (1988)
50. D.M.Wood. *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 749 (1981)
51. C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos, J.Leygnier. *J. Chem. Phys.*, **93**, 7449 (1990)
52. Z.Penzar, W.Ekardt. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **17**, 69 (1990)
53. D.M.Wood, N.N.Ashcroft. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **25**, 6255 (1982)
54. G.Mie. *Ann. Phys. (Germany)*, **25**, 377 (1908)
55. W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **31**, 2539 (1985)
56. C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos, J.Leygnier. *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 28 (1992)
57. H.Handschuh, Chia Yen Cha, P.S.Bechthold, G.Ganteför, W.Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6406 (1995)
58. S.Yang, M.B.Knickelbein. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1953 (1990)
59. M.F.Jarold. In *Clusters of Atoms and Molecules.* (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. Р. 315
60. A.Berces, P.A.Hackett, L.Lian, S.A.Mitchell, D.M.Rayner. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5476 (1998)
61. S.K.Nayak, B.K.Rao, S.N.Khanna, P.Jena. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 588 (1996)
62. S.A.Mitchell, L.Lian, D.M.Rayner, P.A.Hackett. *J. Chem. Phys.*, **103**, 5539 (1995)
63. H.Kietzmann, J.Morenzin, P.S.Bechthold, G.Ganteför, W.Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2275 (1998)
64. K.Fisher, I.Dance, G.Willett, M.Yi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 709 (1996)
65. C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos, J.Leygnier, J.Ph.Roux. *J. Chem. Phys.*, **102**, 763 (1995)
66. I.M.Billas, J.A.Becker, A.Chatelain, W.A.de Heer. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4067 (1993)
67. I.M.L.Billas, A.Chatelain, W.A.de Heer. *Science*, **265**, 1682 (1994)
68. J.Shi, S.Gider, K.Babcock, D.D.Awschalom. *Science*, **271**, 937 (1996)
69. A.J.Cox, J.G.Louderback, S.E.Apsel, L.A.Bloomfield. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 12295 (1994)
70. S.W.McElvany, B.I.Dunlap, A.O'Keefe. *J. Chem. Phys.*, **86**, 715 (1986)
71. E.A.Rohlfing, D.M.Cox, A.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984)

72. G.E.Scuseria. *Science*, **271**, 942 (1996)
73. P.A.Hintz, M.B.Sowa, S.L.Anderson. *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 146 (1991)
74. S.W.McElvany. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2063 (1988)
75. D.C.Parent, S.W.McElvany. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2393 (1989)
76. W.R.Creasy. *J. Chem. Phys.*, **92**, 7223 (1990)
77. A.Muhr, R.Nesper, B.Schmyder, R.Kotz. *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 399 (1996)
78. J.C.Hummelen, B.Knight, J.Pavlovich, R.González, F.Wudl. *Science*, **269**, 1554 (1995)
79. K.Kimura, T.Sugai, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 269 (1996)
80. M.Pellarin, C.Ray, P.Melinon, J.Lerme, J.L.Vialle, P.Keghelian, A.Perez, M.Broyer. *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 96 (1997)
81. D.E.Clemmer, J.M.Hunter, K.B.Shelimov, M.F.Jarrold. *Nature (London)*, **372**, 248 (1994)
82. F.Tast, N.Malinowski, S.Frank, M.Heinebrodt, I.M.L.Billas, T.M.Martin. *Z. Phys. D. At. Mol. Clusters*, **40**, 351 (1997)
83. W.Branz, I.M.L.Billas, N.Malinowski, F.Tast, M.Heinebrodt, T.P.Martin. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3425 (1998)
84. S.Kawasaki, T.Aketa, H.Touhara, F.Okino, O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, S.I.Troyanov, R.Taylor. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1223 (1999)
85. K.Tanigaki, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo, S.Kuroshima. *Nature (London)*, **352**, 222 (1991)
86. J.R.Heath, S.C.O'Brien, Q.Zhang, Y.Liu, R.F.Curl, H.W.Kroto, F.K.Tittel, R.E.Smalley. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985)
87. M.Saunders, H.A.Jiménez-Vázquez, R.J.Cross, S.Mroczkowski, M.L.Gross, D.E.Giblin, R.J.Poreda. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2193 (1994)
88. F.D.Weiss, J.L.Elkind, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4464 (1988)
89. Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.Chibante, J.Fure, L.Wong, J.M.Alford, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991)
90. B.L.Tumanskii, V.V.Bashilov, S.P.Solodovnikov, V.I.Sokolov, V.P.Bubnov, E.E.Laukhina, Yu.I.Estrin, V.K.Kol'tover, E.B.Yagubskii. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 445 (1998)
91. J.A.Northby. *J. Chem.*, 6166 (1987)
92. O.Echt, O.Kandler, T.Leisner, W.Miehle, E.Recknagel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2411 (1990)
93. J.Stapelfeldt, J.Wormer, T.Moller. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 89 (1989)
94. D.Scharf, J.Jortner, U.Landman. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4273 (1988)
95. W.Miehle, O.Kaudler, T.Leisner, O.Echt. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5940 (1989)
96. J.Jortner, D.Scharf, U.Landman. In *Elemental and Molecular Clusters*. (Eds G.Benedek, T.P.Martin, G.Pacchioni). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1988. P. 148
97. U.Buck. In *Clusters of Atoms and Molecules*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 396
98. K.Liu, J.D.Cruzan, R.J.Saykally. *Science*, **271**, 929 (1996)
99. J.van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B.van Duijneveldt. *Chem. Phys.*, **175**, 271 (1993)
100. R.Knochenmuss, S.Leutwyler. *J. Chem. Phys.*, **96**, 5233 (1992)
101. G.Schmid, V.Maihack, F.Lantermann, S.Peschel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 589 (1996)
102. A.P.Alivisatos. *Science*, **271**, 933 (1996)
103. M.Mittleman, R.W.Schoeulein, J.J.Shiang, V.L.Colin, A.P.Alivisatos, C.V.Shank. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 14435 (1994)
104. S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6834 (1992)
105. H.C.Youn, S.Baral, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6320 (1988)
106. M.F.Finlayson, K.H.Park, N.Kakuta, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, S.E.Weller, J.M.White. *J. Lumin.*, **39**, 205 (1988)
107. K.R.Gopidas, P.V.Kamat. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **105**, 505 (1993)
108. A.I.Ekimov, I.A.Kudryavtsev, M.G.Ivanov, A.L.Efros. *J. Lumin.*, **46**, 83 (1990)
109. T.Rajh, O.I.Micic, D.Lawless, N.Serpone. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4633 (1992)
110. K.R.Gopidas, P.V.Kamat. *Mater. Lett.*, **9**, 372 (1990)
111. M.Grundemann. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4043 (1995)
112. T.Vossmeyer, L.Katsikas, M.Giersig, I.G.Popovic, H.Weller. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7665 (1994)
113. T.Itoh, M.Furumiya, T.I.Kehara. *Solid State Commun.*, **73**, 272 (1990)
114. R.W.Schoeulein, D.M.Mittelman, J.J.Shiang, A.P.Alivisatos, P.V.Shank. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1014 (1993)
115. R.L.Fock, D.W.Taylor, K.R.German, A.Kiel, E.Buehler. *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 781 (1974)
116. R.L.Fock, D.W.Taylor. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **19**, 3365 (1979)
117. R.N.Bhargava, R.N.Gallagher, X.Hong, A.Nuemikko. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 416 (1994)
118. N.Murase, R.Jagannathan, Y.Kanematsu, M.Watanabe, A.Kurita, K.Hirata, T.Yazawa, T.Kushida. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 754 (1999)
119. И.П.Суздалев. *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии*. Атомиздат, Москва, 1979
120. И.П.Суздалев, Ю.В.Максимов, В.Н.Буравцев, В.К.Имшеник, А.Г.Казакевич, С.В.Новичихин. *Коллоид. журн.*, **62**, 257 (2000)
121. Я.Г.Гегузин. *Физика спекания*. Наука, Москва, 1984
122. N.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann. *Introduction to Ceramic*. Wiley, New York, 1976
123. A.A.Nazarov, A.E.Romana, R.Z.Valiev. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 1033 (1994)
124. R.Z.Valiev. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 73 (1995)
125. М.Ю.Гуткин, К.Н.Микаэлян, И.А.Овидъко. *Физика тв. тела*, **37**, 552 (1995)
126. Р.З.Валиев, О.А.Кайбышев, Р.И.Кузнецов, Р.Ш.Мусалимов, Н.К.Ценев. *Докл. АН СССР*, **301**, 864 (1988)
127. R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov, N.K.Tsenev. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **137**, 35 (1991)
128. Р.З.Валиев, А.В.Корзников, Р.Р.Мулюков. *Физика металлов и металловедение*, **73**, 70 (1992)
129. А.В.Ремпель, А.И.Гусев, Р.Р.Мулюков. В кн. *Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры*. (Под ред. В.Е.Редькина). КГТУ, Красноярск, 1996. С. 186
130. Н.И.Носкова. *Физика металлов и металловедение*, **73**, 102 (1992)
131. Н.И.Носкова. *Физика металлов и металловедение*, **76**, 171 (1993)
132. T.Hill. *Thermodynamics of Small Systems*. Benjamin, New York, 1964
133. A.W.Adamson. *Physical Chemistry of Surface*. Wiley, New York, 1976
134. D.W.Oxtoby. In *Advances in Chemical Physics*. Vol. 70. Wiley, New York, 1988
135. И.П.Суздалев, В.Н.Буравцев, В.К.Имшеник, С.В.Новичихин. *Хим. физика*, **12**, 555 (1993)
136. I.P.Suzdalev, V.K.Imshennik, S.V.Novichikhin. *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B*, **76**, 421 (1993)
137. V.K.Imshennik, I.P.Suzdalev, O.N.Stavinskaya, N.I.Shklovskaya, V.Schuenemann, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Microporous Mater.*, **10**, 225 (1997)
138. О.Н.Ставинская, В.К.Имшеник, Е.И.Оранская, И.П.Суздалев, Н.И.Шкловская. *Журн. физ. химии*, **72**, 1269 (1998)
139. О.Н.Ставинская, В.К.Имшеник, С.В.Новичихин, Н.И.Шкловская, И.П.Суздалев. *Журн. физ. химии*, **72**, 1282 (1998)
140. Yu.V.Maksimov, I.P.Suzdalev, M.V.Tsodikov, V.Ya.Kugel, O.V.Bukhtenko, E.V.Slivinskii, J.A.Navio. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **105**, 167 (1996)
141. L.Motte, F.Billoudet, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425 (1995)
142. A.Taleb, C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2214 (1998)
143. R.L.Whetten, J.T.Khoury, M.M.Alvarez, S.Murthy, L.Vezmar, Z.L.Wang, C.Cleveland, W.D.Luedke, V.Laudman. *Adv. Mater.*, **8**, 428 (1996)
144. M.Brust, D.Bethell, D.J.Schiffrin, C.J.Kiely. *Adv. Mater.*, **7**, 9071 (1995)
145. S.A.Harfenist, Z.L.Wang, M.M.Alvarez, I.Vezmar, R.I.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 13904 (1996)

146. J.R.Heath, C.M.Knobler, D.V.Leff. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 189 (1997)
147. S.A.Harfénist, Z.L.Wang, R.L.Whetten, I.Vezmar, M.M.Alvarez. *Adv. Mater.*, **9**, 817 (1997)
148. U.-S.S.Jeng, T.-L.Lin, Ch.-S.Tsao, Ch.-H.Lee, T.Canteenwala, L.Y.Wang, L.Y.Chiang, Ch.C.Han. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1059 (1999)
149. S.Nath, H.Pal, D.K.Palit, A.V.Sapre, J.P.Mittal. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10158 (1998)
150. E.G.Hope, J.H.Holloway. *The Chemistry of Fullerenes*. World Sci., Singapore, 1995
151. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819 (1994)
152. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Céolin, A.V.Dzyabchenko, V.M.Senyavin, H.Szwarc, T.Tanaka, K.Komatsu. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1800 (1999)
153. G.W.Wang, K.Komatsu, Y.Murata, M.Shiro. *Nature (London)*, **387**, 583 (1997)
154. G.Trebois, P.Lapstun, K.Silverbrook. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1871 (1999)
155. Y.Kuk, D.K.Kim, Y.D.Suh, K.H.Park, H.P.Noh, S.J.Oh, S.K.Kim. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1948 (1993)
156. T.Hashizume, K.Motai, X.D.Wang, H.Shinohara, Y.Saito, Y.Makuyama, K.Ohno, Y.Kawazoe, Y.Nishina, H.W.Pickering, Y.Kuk, T.Sakurai. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2959 (1993)
157. X.D.Wang, T.Hashizume, H.Shinohara, Y.Saito, Y.Nishina, T.Sakurai. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 15923 (1993)
158. H.Xu, D.M.Chen, W.N.Creager. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1850 (1993)
159. D.Klyacko, D.M.Chen. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3693 (1995)
160. M.Sakurai, H.Tada, K.Saiki, A.Koma, H.Funaska, Y.Kishimoto. *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 425 (1993)
161. G.Gensterblum, L.M.Yu, J.J.Pireaux, P.A.Thiry, R.Caudano, J.M.Themblin, S.Bouzidi, F.Coletti, J.H.Debever. *Appl. Phys.*, **156**, 175 (1993)
162. O.Wada, Y.Hanazato, M.Miyamoto, S.Suzuki, M.Kataoka, S.Isoida. *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 393 (1993)
163. C.Rey, J.Garcia-Rodeja, L.J.Gallego. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 7190 (1997)
164. C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos, A.Masson, C.Mory, C.Collie, B.Yoon. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, R2084 (1998)
165. Р.А.Андиевский. *Успехи химии*, **66**, 57 (1997)
166. Д.А.Дудко, В.Г.Алешин, А.Е.Барг, Н.Е.Дубовицкая, Л.Н.Лариков, А.А.Смехнов. *Докл. АН СССР*, **285**, 106 (1985)
167. А.Е.Барг. *Металлофизика*, **9**, 118 (1995)
168. H.van Swygenhoven. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 739 (1995)
169. R.W.Siegel, H.Hahn. In *Current Trends in Physics of Materials*. (Ed. M.Yusouff). World Sci., Singapore, 1987. P. 403
170. H.Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 233 (1989)
171. T.Rabe, R.Wasche. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 357 (1995)
172. B.H.Kear, P.R.Strutt. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 827 (1995)
173. P.Seegopaul, L.E.McCaudish, F.M.Shinneman. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 133 (1997)
174. Г.В.Иванов, Н.А.Яворовский, Ю.А.Котов, В.И.Давыдович, Г.А.Мельников. *Докл. АН СССР*, **275**, 873 (1984)
175. В.В.Иванов, А.Н.Вихрев, А.Л.Ноздрин. *Физика и химия обработки материалов*, **3**, 67 (1997)
176. Р.А.Андиевский, А.Н.Вихрев, В.В.Иванов, Р.И.Кузнецов, Н.И.Носкова, В.А.Сазонова. *Физика металлов и металловедение*, **81**, 137 (1996)
177. И.П.Суздалев, В.Н.Буравцев, А.В.Волынская, В.К.Имшенник, В.В.Матвеев. *Хим. физика*, **14**, 114 (1995)
178. R.M.Lynden-Bell, D.J.Wales. *J. Chem. Phys.*, **101**, 1460 (1994)
179. C.L.Cleveland, U.Landman, W.D.Luedke. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6272 (1994)
180. R.S.Berry. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6910 (1994)
181. R.S.Berry, T.L.Beck, H.L.Davis. In *Evolution of Size Effect in Chemical Dynamics*. (Eds I.Prigogine, S.Rice). Wiley, New York, 1988. P. 75
182. S.K.Nayak, R.Ramaswamy. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9260 (1994)
183. A.Boutin, B.Rousseau, A.H.Fuchs. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 128 (1994)
184. J.Garcia-Rodeja, C.Rey, L.J.Gallego, J.A.Alonso. *Phys. Rev. B*, **49**, 8495 (1994)
185. R.S.Berry. In *Clusters of Atoms and Molecules*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 201
186. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, V.K.Imshennik, Yu.V.Maksimov, V.V.Matveev, A.V.Volynskaya, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Nuovo Cimento D*, **18**, 287 (1996)
187. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, Yu.V.Maksimov, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **C1**, 290 (1996)
188. I.P.Suzdalev, N.I.Shklovskaya. *Colloid Surf. A*, **108**, 315 (1996)
189. I.P.Suzdalev. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **190**, 279 (1995)
190. И.П.Суздалев, В.К.Имшенник, В.В.Матвеев. *Неорг. материалы*, **31**, 807 (1995)
191. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, V.K.Imshennik, Yu.V.Maksimov, V.V.Matveev, A.V.Volynskaya, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **36**, 163 (1996)
192. Л.Д.Ландц, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1951
193. Ph.Buffat, J.P.Borel. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **13**, 22 (1976)
194. Y.Osima, K.Takaynagi. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **27**, 287 (1993)
195. A.N.Coldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, **256**, 1425 (1992)
196. *Физические величины. Справочник*. (Под ред. И.Р.Григорьева, У.С.Мейлихова). Энергоатомиздат, Москва, 1991
197. Б.Ф.Ормонт. *Докл. АН СССР*, **124**, 132 (1959)
198. П.А.Ребиндер. *Поверхностные явления в дисперсных системах, физико-химическая механика*. Наука, Москва, 1979. С. 142
199. G.Goll, H.Lohneayen. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 559 (1995)
200. J.Trampenau. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 511 (1995)
201. Р.З.Валиев. *Письма ЖТФ*, **15**, 78 (1989)
202. J.Wang. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 747 (1995)
203. A.S.Plachinda, V.E.Sedov, V.I.Khromov, I.P.Suzdalev, V.I.Goldanskii, G.U.Nieuhaus, F.Parak. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 7716 (1991)
204. A.S.Plachinda, V.E.Sedov, V.I.Khromov, L.V.Bashkaev, I.P.Suzdalev. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 101, (1990)
205. В.И.Хромов, А.С.Плачинда, С.И.Камышанский, И.П.Суздалев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 886 (1996)
206. I.P.Suzdalev, V.I.Goldanskii, Yu.F.Krupyanskii, I.V.Kurinov, A.S.Plachinda. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **66**, 177 (1991)
207. Ч.Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, Москва, 1978. С. 701
208. J.-B.Maillet, A.Boutin, S.Battefey, F.Calvo, A.H.Fuchs. *J. Chem. Phys.*, **109**, 329 (1998)
209. И.В.Александров, Р.З.Валиев. *Физика металлов и металловедение*, **77**, 77 (1994)
210. G.W.Neiman, J.R.Weertman, R.W.Siegel. *J. Mater. Res.*, **6**, 1012 (1991)
211. J.A.Eastmen, M.Fitzsimmons, L.J.Thompson. *Philos. Mag. B*, **66**, 667 (1992)
212. I.V.Alexandrov, R.Z.Valiev. *Philos. Mag. B*, **73**, 861 (1996)
213. H.Muller, H.G.Fritsche, L.Skala. In *Clusters of Atoms and Molecules*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 114
214. X.Y.Qin, X.Y.Wu, I.F.Cheng. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 99 (1993)
215. M.L.Sui, K.Lu. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **179–180**, 541 (1994)
216. N.J.Petch. *Iron Steel Int.*, **174**, 25 (1953)
217. R.W.Siegel, G.E.Fougere. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 205 (1995)
218. R.Z.Valiev, A.V.Korznikov, R.R.Mulyukov. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **168**, 141 (1993)
219. Y.Ishida. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 115 (1995)
220. T.Kizuka. *Philos. Mag. A*, **69**, 551 (1994)
221. S.X.McFadden, R.S.Mishra, R.Z.Valiev, A.P.Zhilayev, A.K.Mukherjee. *Nature (London)*, **398**, 684 (1999)
222. O.D.Sherby, O.A.Ruano. In *Superplastic Forming of Structural Alloys*. (Eds E.N.Paton, C.H.Hamilton). The Metall. Soc. of AIME, New York, 1982. P. 241

223. J.G.Wang, R.J.Raj. *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 385 (1984)
224. P.Venezuela, J.Tersoff, J.A.Floro, E.Chason, D.M.Follstaedt, F.Liu, M.G.Lagally. *Nature (London)*, **397**, 678 (1999)
225. L.H.Schwartz. In *Application of Mössbauer Spectroscopy. Vol. 1.* (Ed. R.I.Cohen). Academic Press, New York, 1976. P. 37
226. J.Lin, E.Cates, P.A.Bianconi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4738 (1997)
227. K.Uchino, E.Sadanaga, T.Hirose. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1555 (1989)
228. S.Chetttopadhyay, P.Ayyub, V.R.Palkar, M.Multani. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 13177 (1995)
229. P.Ayyub, V.R.Palkar, S.Chetttopadhyay, M.Multani. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 6135 (1995)
230. Ю.В.Максимов, И.П.Суздалев, М.Я.Кушнерев, Р.А.Аренц. *Физика металлов и металловедение*, **37**, 267 (1974)
231. А.А.Ремпель. *Докл. АН*, **347**, 750 (1996)
232. V.L.Colin, M.C.Schlamp, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **370**, 354 (1994)
233. B.O.Dabbousi, M.G.Bawendi, O.Onitsuka, M.F.Rubner. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995)
234. L.E.Brus, P.E.Szajowski, W.L.Wilson, T.D.Harris, S.Schuppler, P.H.Citrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2915 (1995)
235. S.H.Tolbert, A.B.Herheld, C.S.Johnson, A.P.Alivisatos. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3266 (1994)
236. J.K.Vassiliou, V.Mehrotra, M.W.Russell, E.P.Giannelis, R.D.McMichael, R.D.Shull, R.Ziolo. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5109 (1993)
237. T.Ung, M.Giersig, D.Dunstan, P.Mulvaney. *Langmuir*, **13**, 1773 (1997)
238. H.Y.Kai. Ph. D. Thesis. Netherland, Amsterdam, Universiteit van Amsterdam, 1993
239. Г.И.Фролов. *Физика тв. тела*, **38**, 1208 (1996)
240. D.Fenske. In *Clusters and Colloids: From Theory to Application*. (Ed. G.Schmid). VCH, Weinheim, 1994. P. 212
241. P.Andres, J.D.Bielefeld, J.I.Heuderson, D.B.Yanes, V.R.Kolagunat, C.P.Kubiak, W.J.Mahoney, R.G.Osifchin. *Science*, **273**, 1690 (1996)
242. G.Hornyak, M.Kröll, R.Pugin, Th.Sawitowski, G.Schmid, J.-O.Bovin, G.Karsson, H.Hofmeister, S.Hopfe. *Chem. A, Eur. J.*, **1951** (1997)
243. P.G.Collins, A.Zettl, H.Bando, A.Thess, R.E.Smalley. *Science*, **278**, 100 (1997)
244. А.М.Афанасьев, И.П.Суздалев, М.Я.Ген, В.И.Гольданский, В.П.Корнеев, Э.А.Маныкин. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **58**, 115 (1970)
245. А.П.Амульячус, И.П.Суздалев. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **64**, 1702 (1973)
246. Kh.Ya.Mulyukov, G.F.Korznikova, R.Z.Valiev. *Phys. Status Solidi A*, **125**, 609 (1991)
247. R.Sessoli, D.Gatteschi, A.Caneschi, M.A.Novak. *Nature (London)*, **365**, 141 (1993)
248. J.R.Friedman, M.P.Sarachik, J.Tejoda, R.Ziolo. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 3830 (1996)
249. A.E.Berkowitz. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992)
250. J.Q.Xiao, J.S.Jiang, C.L.Chien. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992)
251. C.L.Chien. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 129 (1995)
252. H.D.Chopka, B.J.Hockey, P.J.Chew, W.F.Egelhoff Jr., M.Wuttig, S.Z.Hua. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **95**, 8340 (1997)
253. S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H.Chen. *Science*, **264**, 413 (1994)
254. M.Pissas, G.Kallias, E.Devlin, A.Simopoulos, D.Niarchos. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5770 (1997)
255. Z.W.Li, A.H.Morrish, X.Z.Zhou, S.Dai. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7198 (1998)
256. A.Simopoulos, G.Kallias, E.Devlin, I.Pangiotopoulos, M.Pissas. *J. Magn. Magn. Mater.*, **171–181**, 860 (1998)
257. A.Tkachuk, K.Rogucki, D.E.Brown, B.Dabrowski, A.J.Fedro, C.W.Kimball, B.Pyles, X.Xiong, D.Rosemann. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, 8509 (1998)
258. J.W.Lynn, R.W.Erwin, J.A.Borchers, Q.Huang, A.Santoro, J.L.Peng, Z.Y.Li. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4046 (1996)
259. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
260. Ю.Ф.Крупянский, И.П.Суздалев. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **67**, 736 (1974)
261. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, V.K.Imshennik, Yu.V.Maksimov, V.V.Matveev, S.V.Novichikhin, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **37**, 55 (1996)
262. И.П.Суздалев, А.С.Плачинда, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, С.И.Рейман, В.И.Хромов, Д.А.Дмитриев. *Хим. физика*, **17**, 145 (1998)
263. И.П.Суздалев, Ю.В.Максимов, С.В.Новицхин, В.Н.Буравцев, В.К.Имшеник, В.В.Матвеев. *Хим. физика*, **19**, 105 (2000)
264. C.V.Bean, D.S.Rodbell. *Phys. Rev.*, **126**, 104 (1962)
265. W.Kundig, H.Bommel, G.Constabaris, R.H.Lindquist. *Phys. Rev.*, **142**, 327 (1966)
266. A.M.van der Kraan, L.I.van Loef. *Phys. Lett.*, **20**, 614 (1966)
267. T.Shinjo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 917 (1966)
268. S.H.Bell, H.P.Meir, D.P.E.Dickson, J.P.Gibson, G.A.Sharp, T.V.Peters. *Biochim. Biophys. Acta*, **787**, 227, (1984)
269. И.Е.Дзялошинский. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **33**, 1454 (1957)
270. Ю.В.Крупянский, И.П.Суздалев. *Физика тв. тела*, **17**, 588 (1975)
271. A.M.van der Kraan. *Mössbauer Effect Studies of Superparamagnetic α -FeOOH and α -Fe₂O₃*. Krips Repro, Meppel, 1972
272. Г.Шульце. *Металлофизика*, Мир, Москва, 1971
273. Д.Хирт, И.Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, Москва, 1972
274. J.P.Hirth. *Acta Metall.*, **22**, 1023 (1971)

NANOCLUSTERS AND NANOCLUSTER SYSTEMS. ASSEMBLING, INTERACTIONS, PROPERTIES

I.P.Suzdalev, P.I.Suzdalev

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosyginaya, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137–8318*

Data on the structures and properties of nanoclusters and nanocluster systems are analysed. A classification for nanoclusters and nanosystems based on the method of their preparation is proposed. Methods for assembling nanostructures from nanoclusters, assembly principles and types of nanosystems are described. The appearance of new properties upon combination of nanoclusters into a nanosystem is noted.

Bibliography — 274 references.

Received 9th October 2000