

Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров

И.П.Суздаlev, П.И.Суздаlev

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 137–8318*

Проанализированы теоретические модели и экспериментальные данные, связанные с формулировкой концепции дискретности нанокластеров и наноструктур. Показано, что проявление дискретности обусловлено существованием нанокластеров критических размеров, определяемых магическими числами и термодинамическими параметрами. Такие нанокластеры отличаются наибольшей стабильностью при формировании наноструктур и характеризуются особыми свойствами.

Библиография — 116 ссылок.

Оглавление

I. Введение	715
II. Критические размеры нанокластеров и наноструктур	716
III. Критические характеристики и свойства нанокластеров и наноструктур	732

I. Введение

Можно выделить несколько типов дискретности вещества, например дискретность на ядерном уровне, уровне элементарных частиц и атомно-молекулярном уровне. Так, атомно-молекулярная структура дискретна на атомном уровне (порядка 10^{-1} нм), что проявляется как в индивидуальных электронных, оптических, магнитных свойствах вещества на этом уровне дискретности, так и при образовании конденсированного состояния, например в виде дифракции рентгеновских лучей, электронов и в появлении коллективных механических, тепловых, оптических, электронных и магнитных свойств. Структура и свойства вещества на разных уровнях дискретности являются предметом изучения атомной физики и квантовой химии, физики и химии конденсированного состояния, физической химии. Дискретность вещества на более низком уровне элементарных частиц (порядка 10^{-6} нм) исследуется специалистами в области ядерной физики и химии.

Можно выделить еще одну область размеров, где проявляется дискретность вещества. Для супрамолекулярных структур и нанокластеров в диапазоне размеров 1–100 нм также наблюдается ряд явлений, которые свидетельствуют о появлении наиболее стабильных кластеров (наночастиц)

определенных размеров, составляющих свой уровень дискретности.

Кроме уровня очевидной пространственной дискретности, возникающей в гетерогенных наноструктурах с участием нанопор, нанотемплатов, нанокластеров и т.д., появляется дискретность, регулируемая физико-химическими свойствами вещества. Такая дискретность возникает, с одной стороны, как следствие микроскопического подхода и влияния атомной или электронной структуры вещества на формирование и свойства нанокластеров размерами 1–10 нм при переходе от локальных уровней к зонной структуре. С другой стороны, термодинамические закономерности и влияние поверхности приводят к появлению стабильных нанокластеров наиболее вероятных размеров 1–50 нм и тем самым к возникновению наноструктур с дискретным распределением нанокластеров по размерам. (Разумеется, речь идет о наиболее вероятных значениях при общем непрерывном распределении размеров нанокластеров в наноструктурах.) При объединении нанокластеров с такими критическими размерами в наноструктуры последние проявляют новые коллективные свойства.^{1–6}

Цель настоящего обзора состоит в определении дискретности и условий образования нанокластеров с критическими размерами и в рассмотрении свойств таких нанокластеров, а также наноструктур, наноматериалов и наноструктур на их основе. Следует отметить, что функции, характеризующие состояние кластеров, определяются не только их размерами, но и наличием дефектов, электронными, магнитными и другими факторами, которые в наших моделях не учитывались.

Обзор состоит из двух основных частей: первая посвящена формированию нанокластеров критических размеров и образованных из них наноструктур в различных средах, вторая — свойствам таких наноструктур и наноматериалов.

В первой части рассмотрены механизмы формирования газообразных, жидких и твердых нанокластеров. Для газовой фазы процессы образования нанокластеров критических размеров рассмотрены с привлечением термодинамического (в зависимости от давления и температуры) и микроскопиче-

И.П.Суздаlev. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией ИХФ РАН. Телефон: (495)939–7101, e-mail: suzdalev@chph.ras.ru.

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

П.И.Суздаlev. Аспирант того же института. Телефон: (495)930–2101. Область научных интересов: нанокластеры и наноструктуры, мессбауэровская спектроскопия.

Дата поступления 13 января 2006 г.

ского (с учетом трехатомных столкновений и влияния магических чисел атомов при заполнении электронных оболочек) подходов, а также принципа плотнейшей упаковки. Для жидкой фазы (растворов и коллоидных систем) рассмотрено образование молекулярных кластеров, коллоидных кластеров и нанокластеров критических размеров в нанопоре или обратной мицелле на основе термодинамического подхода и принципа плотнейшей атомной упаковки.

Образование мезопористых оксидов кремния и алюминия также связывают с существованием наночастиц характерных дискретных размеров. Для твердофазных реакций отмечено не только появление нанокластеров критических размеров первичной структуры, но и существование агрегатов кластеров критических размеров — суперкластеров, образующих иерархические вторичную или третичную структуры. Используя термодинамический подход, можно определить критические размеры кластеров, при которых начинается их спекание с образованием наноструктуры.

Вторая часть посвящена свойствам наноструктур, обусловленным их дискретностью. Рассмотрены тепловые свойства, связанные с существованием критических размеров кластера для начала его плавления и перехода в твердожидкое состояние. Далее обсуждены механические свойства. При критической концентрации дефектов в нанокластерах появляются такие свойства, как сверхтвердость и сверхпластичность, которые можно регулировать, изменяя их поверхность. Электропроводящие и оптические свойства нанокластеров и наноструктур связаны с существованием критического размера кластера для одноэлектронного переноса и критических размеров, определяемых существованием плазмона (при оптическом поглощении в металлах) и полярона (при люминесценции полупроводников). Для генерации лазерного излучения также характерны максимальный и минимальный размеры полупроводникового кластера. Электромагнитные свойства, в том числе гигантское магнетосопротивление, определяются критическими размерами суперпарамагнитного состояния кластера, величиной магнитного поля и соотношением размера кластера и длины свободного пробега электрона при электронной проводимости. Величины, связанные с туннельной намагниченностью, характеризуются критическими значениями внешнего магнитного поля. Наконец, магнитные фазовые переходы в кластерах могут определяться их критическими размерами.

С учетом особенностей свойств нанокластеров наноструктуры можно рассматривать как некую особую форму вещества, обладающую дискретностью на кластерном (или субмолекулярном) уровне.

II. Критические размеры нанокластеров и наноструктур

1. Критические размеры нанокластеров газовой фазы

а. Критические размеры нуклеации

Кластеры металлов, оксидов, углерода, инертных газов, малых молекул, например воды, получают путем конденсации в атомных пучках или парах. При изучении процессов кластерообразования используют динамический подход с учетом тройных столкновений атомов, в частности с применением расчетных методов молекулярной динамики или Монте-Карло, либо термодинамический подход.

Формирование кластера может происходить за времена, превышающие 10^{-13} с; этот процесс зависит в основном от кинетической энергии кластера, однако даже времена порядка 10^{-9} с, характерные для одной компьютерной операции, все равно слишком малы для исследования всей истории формирования кластера.⁷ Конечный размер стабильного

кластера можно оценить с помощью термодинамического подхода — путем минимизации изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от размера кластера при его образовании и фазовом переходе газ — жидкость

$$n A(\text{газ}, P) = A_n(\text{жидкий кластер}).$$

В этом случае⁸

$$\Delta G = 4\pi r^2 \alpha - \frac{4}{3}\pi r^3 n R T \ln \frac{P_r}{P_\infty}, \quad (1)$$

где r — радиус кластера, α — поверхностное натяжение кластера, R — газовая постоянная, n — число атомов в кластере, P_r — давление газа над поверхностью кластера, P_∞ — давление над плоской поверхностью. Отношение

$$\Phi = \frac{P_r}{P_\infty}$$

определяет пересыщение системы. При

$$\Phi_{\text{cr}} = \frac{P_{\text{cr}}}{P_\infty}$$

происходит образование кластера. Критический размер, меньше которого кластер неустойчив вследствие тепловых флуктуаций, определяется по уравнению

$$r_{\text{cr}} = \frac{2\alpha m}{\rho k T \ln \Phi_{\text{cr}}}. \quad (2)$$

Здесь m — атомная или молекулярная масса, ρ — плотность кластера, k — постоянная Больцмана.

Критический характерный размер (диаметр) кластера воды $d_{\text{cr}} = 1.6$ нм при $\Phi = 4$, что соответствует ~ 90 молекулам.⁸ В случае образования стабильных кластеров, например щелочных металлов и алюминия, с характерными магическими числами атомов в них или кластеров инертных газов термодинамический подход дает более значительные размеры. Размеры термодинамически стабильных кластеров щелочных металлов можно оценить по формуле (2). С учетом различия молекулярной массы и плотности, а также значений поверхностного натяжения (которое на порядок превышает величину поверхностного натяжения для воды) кластер щелочного металла должен быть на порядок больше кластера воды и включать тысячи атомов. Однако ниже будет показано, что наиболее стабильные кластеры, размеры которых определяются магическими числами, включают только порядка десятков атомов.

б. Критические размеры нанокластеров, определяемые электронной и атомной структурой

Для изучения изолированных (безлигандных) кластеров применяют методики атомных пучков со сверхзвуковыми источниками, в которых атомы получают за счет испарения вещества при повышении температуры исходной среды или путем лазерной абляции с поверхности твердого тела. Кластер образуется за счет перепада давления и резкого охлаждения среды. Разделение кластеров по размерам (массам) осуществляется в масс-спектрометре, например по времени их пролета в базе спектрометра.

Нанокластеры щелочных металлов. Кластеры щелочных металлов имеют простое электронное строение; в каждом атоме сверх заполненных электронных оболочек присутствует один s -электрон. Такие s^1 -кластеры образуются в атомных и молекулярных пучках в высоком вакууме, они не имеют лигандов и представляют собой удобный объект для изучения электронных свойств наноразмерных (1–2 нм) структур. Как и для молекул, основными параметрами, которые поддаются измерению и интерпретации, являются энергия ионизации, сродство к электрону, энергия диссоциации, оптическое поглощение кластеров. Исследовав эти вели-

чины, можно строить кластерные модели, характеризующие их свойства.

Ионизация s^1 -кластеров. Энергия (или потенциал) ионизации (E_i) кластера минимальна в процессе



Ее значение определяют, варьируя энергию лазера или другого источника ионизации. Появление заряженных кластеров определенных размеров фиксируют с помощью масс-спектрометра. В результате подобных исследований установлено уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера кластера.⁹ Такую корреляцию можно объяснить с помощью классической модели металлической капли и металлической оболочечной (квантовой) модели. Последняя дает магические числа атомов металла, образующих кластеры с наибольшими значениями потенциала ионизации и отличающихся максимальной стабильностью.

Классическая модель предсказывает правильные тенденции в изменении размеров кластеров, однако вряд ли она достаточно точна для малых кластеров, в которых установлены квантово-размерные эффекты. В этом случае более приемлема оболочечная модель, в которой s^1 -электрон рассматривается в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами и ионами кластера.

В оболочечной модели, называемой также «моделью желе», ионы, формирующие кластер, создают усредненный положительный фон для движения электрона. Оболочечную модель для кластера строят подобно оболочечной модели для атома. После решения уравнения Шредингера в одно-электронном приближении в поле потенциальной энергии находят энергетические уровни — собственные значения энергии электрона. В результате у кластеров с одним свободным электроном должны быть энергетические уровни, характеризующие главным квантовым числом N , числом радиальных волновых функций $(N-1)$ и угловым моментом l с вырождением $2(2l+1)$. Эта модель^{10,11} предсказывает электронную оболочечную структуру кластеров с замкнутыми оболочками для кластеров с числами атомов (или числами свободных электронов) $n = 2(2l+1) = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58$, и т.д. для $1s$ -, $1p$ -, $1d$ -, $2s$ -, $1f$ -, $2p$ -, $1g$ - и т.д. электронов соответственно. Эти числа и называют магическими.

Измерение энергии ионизации кластеров различных размеров представляет собой способ прямого исследования оболочечного строения кластера; заполненные электронные оболочки должны соответствовать его наибольшей стабильности и наибольшему значению энергии ионизации.

Данные об энергии ионизации для кластеров калия, натрия и серебра различного размера представлены на рис. 1. Отчетливо видны колебания E_i для четного (большие значения) и нечетного (меньшие значения) чисел атомов в кластере и максимумы при $n = 8$ и 20 , что подтверждает

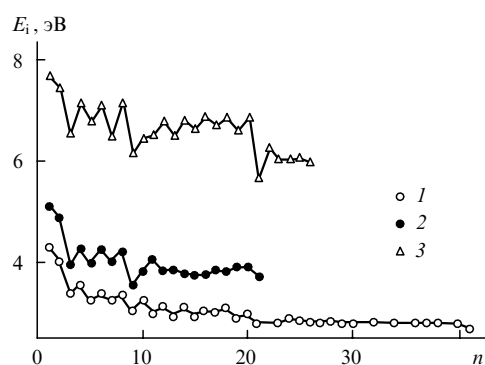


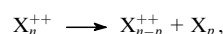
Рис. 1. Энергии ионизации для нанокластеров калия (1), натрия (2) и серебра (3).⁹

оболочечную структуру кластеров. В случае серебра такая структура наиболее выражена из-за сильной электронной связи и, соответственно, большей величины потенциальной энергии для движения электронов (более глубокой потенциальной ямы), что приводит к более сильному разделению энергетических уровней.

Фрагментация s^1 -кластеров. Кластеры после возбуждения, например под действием лазерного излучения, могут диссоциировать на атомные фрагменты, причем это могут быть отдельные атомы или более мелкие кластеры. Диссоциация кластера может протекать по механизму испарения или деления (подобно превращениям в атомном ядре), и к ним можно применять модель капли. Кроме того, может реализоваться мономолекулярный механизм диссоциации или она может сопровождаться каскадными превращениями. Стабильность кластера, состоящего из n атомов, определяется перераспределением поглощенной энергии по $(3n-6)$ колебательным степеням свободы с последующей фиксацией по определенному каналу разрушения кластера и временам жизни возбужденного состояния. Результаты исследования стабильности кластеров с использованием как модели металлической капли, так и оболочечной модели указывают на общую тенденцию, в соответствии с которой энергия связи увеличивается с ростом размера кластера.

В случае мономолекулярной диссоциации однозарядных кластеров также наблюдаются дискретные магические числа атомов, образующих кластер. Так, уменьшение энергии диссоциации происходит для кластеров Na_n^+ и K_n^+ с числом атомов $n = 9$ и 21 , соответствующих числам электронов заполненных электронных оболочек 8 и 20 . Высокую стабильность имеют также кластеры с четным числом электронов, что свидетельствует о спаривании электронов. Эти эффекты более характерны для Na_n^+ , чем для K_n^+ , поскольку для натрия потенциальная яма в поле движения электронов глубже, чем для калия и, следовательно, разность энергетических уровней у натрия больше (энергетические уровни более разделены).

Мономолекулярная диссоциация двухзарядных кластерных ионов — процесс более сложный, чем распад однозарядных нанокластеров, поскольку включает не только испарение, но и деление кластеров. Возможны два пути распада: два заряда остаются на одном фрагменте



или каждый фрагмент приобретает по одному заряду



Если оба заряда остаются на одном фрагменте кластера, на поверхности потенциальной энергии отсутствует потенциальный барьер. Если же каждый фрагмент приобретает заряд, то вследствие их отталкивания возникает кулоновский барьер. Фрагменты разделяются после образования промежуточного состояния. Такой процесс часто называют кулоновским делением.

Сигналы малых двухзарядных кластеров X_n^{++} в масс-спектрах часто незаметны; наблюдаются сигналы кластеров с критическим размером, необходимым для кулоновского деления (n_c).¹² Обычно принимают, что малые двухзарядные кластеры с размерами меньше n_c нестабильны, поскольку энергия, связанная с отталкиванием положительно заряженных фрагментов, превышает энергию связи в кластере. Поэтому критический размер кластера будет определяться динамикой мономолекулярной диссоциации. В случае больших нейтральных кластеров ($n > 30$) испарение превосходит кулоновское деление. Для кластеров промежуточных размеров ($26 < n < 30$) испарение и деление «сосуществуют». Это свидетельствует о том, что высота кулоновского барьера приблизительно равна энергии связи. Для малых кластеров с $n < 24$ высота кулоновского барьера становится больше энергии связи и существование двухзарядных кластеров

невозможно. Критические размеры таких кластеров элементов первой группы следующие:⁹

Элемент	Na	K	Cs	Au	Ag
n_c	24	17	19	3	5

Кластеры алюминия. Кластеры алюминия представляют интерес как модели, в которых присутствует свободный электронный газ, состоящий из s^2 - и p^1 -электронов, что обеспечивает алюминию металлическую проводимость. Известно, что алюминий широко используют в качестве конструкционного материала, поэтому исследование его реакционной способности также актуально. Состояние кластеров алюминия, как и кластеров щелочных металлов, характеризуется энергией ионизации, энергией диссоциации, поляризацией и химической активностью, определяемой по реакциям с другими молекулами. Вопрос о применимости к кластерам алюминия электронной оболочечной модели («модели желе») может быть решен после анализа всех этих характеристик.

Энергия ионизации кластеров алюминия. Результаты определения энергии ионизации

$$E_i(r, z) = E_{i\infty} + \left(z + \frac{3}{8}\right) \frac{e^2}{r}, \quad (5)$$

где $E_i(r, z)$ и $E_{i\infty}$ — энергии ионизации кластера с радиусом r и зарядом z и плоской металлической поверхности соответственно, e — заряд электрона, для кластеров Al_n при $n = 2 \div 70$ представлены на рис. 2. Точками показаны результаты эксперимента, пунктиром — предсказания модели кластера в виде металлической капли (сферы).

Для кластеров с $n = 7, 14, 23, 36$ и 67 видны резкие перепады E_i . Согласно электронной оболочечной модели, замкнутые оболочки образуются при числах электронов 20, 40, 58, 70, 92, 138 и 198. Падения E_i следует ожидать при наличии одного или двух электронов сверх заполненной оболочки, т.е. при числах электронов 21, 42 и т.д. Если учесть, что в атоме алюминия валентными являются s^2p^1 -электроны, то получим соответствие экспериментальных данных с предсказаниями оболочечной модели, так как число свободных электронов для кластеров алюминия равно $3n$. Однако для более крупных кластеров с $n > 20$ такого соответствия не будет.

Еще одна особенность для кластеров алюминия по сравнению с кластерами щелочных металлов заключается в значительном отклонении расчетной энергии ионизации (работы выхода электрона из металлической сферы) от экспериментальных значений для малых кластеров (см. рис. 2).

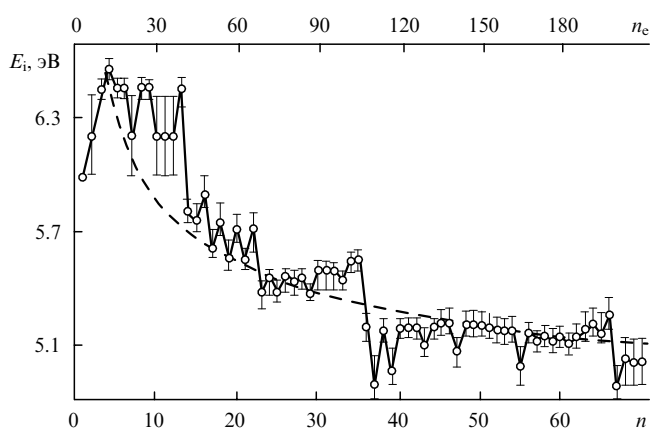


Рис. 2. Энергии ионизации кластеров Al_n , полученные после фотоионизации.¹³

Этот эффект объясняется различным влиянием зон проводимости для кластеров щелочных металлов и алюминия с ростом их размеров. Для кластеров щелочных металлов с наполовину заполненной s -зоной энергия ионизации убывает с ростом размера. Для s^2p^1 -кластеров верх p -зоны с увеличением кластеров вначале убывает (энергия ионизации повышается), а затем возрастает, подобно кластерам щелочных металлов. Такой переход к совпадению с предсказаниями классической капли начинается примерно на уровне 25 атомов в кластере.

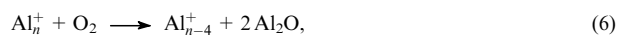
Диссоциация кластеров алюминия. Диссоциация кластеров алюминия происходит главным образом за счет испарения, а не за счет деления. Происходит мономолекулярная диссоциация с испарением атомов или ионов алюминия. В этом случае с увеличением размера кластера ожидается увеличение энергии связи, приходящейся на один атом.

При изучении диссоциации показано, что кластеры Al_n с $n = 7$ и 14 более стабильны, чем соседние кластеры.¹⁴ В масс-спектрах четко проявляются сигналы стабильных кластеров Al_7^+ и Al_{14}^+ . Магические числа $n = 7$ и 14 отличаются от магических чисел для кластеров щелочных металлов, но соответствуют оболочечной модели. Действительно, в зависимости от типа потенциала, в котором движется электрон, для $n = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68$ и 92 замкнутыми оболочками будут $1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s$ в случае потенциала в виде «прямоугольной ямы» или $n = 8, 20, 40, 70$ — для гармонического осциллятора. Атом алюминия имеет валентность, равную трем, следовательно, кластер Al_7^+ включает 20 валентных электронов: $7 \cdot 3 - 1$ (с учетом заряда кластера). Таким образом получается первое магическое число 7. Аналогично для Al_{14}^+ замкнутая оболочка состоит из 41 валентного электрона. Разумеется, конфигурация кластера алюминия более сложная, чем конфигурация щелочных металлов, поскольку имеет место взаимодействие s - и p -валентных электронов.

В схему электронных оболочек «укладываются» также кластеры окисленного алюминия со связями $O=O$ или $O=Al$, которые отнимают от кластера два валентных электрона. Так, для кластера $Al_{15}O_2^+$, который более стабилен, чем другие окисленные кластеры алюминия, число валентных электронов, которые и образуют замкнутую электронную оболочку, будет $3 \cdot 15 - 1$ (влияние заряда кластера) — 4 (2 электрона на каждый атом кислорода) = 40. Энергия диссоциации повышается с увеличением с размера кластера

Реакционная способность кластеров алюминия. Взаимодействие кластеров алюминия с молекулами таких реагентов, как водород или кислород, представляет собой важную характеристику кластеров. В этих реакциях может проследиться связь формы кластера и его реакционной способности. Большинство экспериментальных данных свидетельствует о том, что активационные барьеры реакций для кластеров выше, чем для массивного материала.¹⁴

В качестве примера можно рассмотреть наиболее известные реакции кластеров алюминия с кислородом. Для нейтральных кластеров продуктами реакции являются Al_nO_2 , причем отдельные атомы или димеры алюминия реагируют быстро, а с увеличением размера кластера происходит вначале снижение, а затем повышение реакционной способности. Для положительно заряженных кластеров, включающих не более семи частиц Al_2O^+ , основным продуктом реакции взаимодействия с кислородом — катионы Al_nO^+ . Для более крупных кластеров возможны реакции



активационный барьер которых составляет десятые доли электрон-вольта в случае $n = 3 \div 25$.

Массивный алюминий легко окисляется практически без активационного барьера, т.е. кластеры менее реакционно-

способны, чем массивный материал. Реакции отрицательно заряженных кластеров с избытком кислорода приводят к стабилизации продуктов на кластерах с числами атомов 13, 23 и 37. Это свидетельствует о влиянии оболочечного строения кластеров на реакционную способность: Al_{13}^- , Al_{23}^- и Al_{37}^- имеют 40, 70 и 112 валентных электронов соответственно, образующих замкнутую электронную оболочку в потенциале гармонического осциллятора. Форма кластера также связана с его реакционной способностью. Например, в соответствии с расчетными данными Al_7^+ имеет конфигурацию искаженного октаэдра, в котором все атомы находятся на одном расстоянии от центра масс так, как если бы все они находились на поверхности сферы. Для этого кластера характерна замкнутая сферическая электронная оболочка, содержащая 20 валентных электронов. Следующей замкнутой электронной структурой будет кластер Al_{13}^- , образующий икосаэдр. У этой стабильной структуры большая разность энергий между заполненными и незаполненными орбиталями, что обеспечивает ее низкую реакционную способность.

Кластеры ртути. Кластеры ртути предоставляют уникальную возможность изучить трансформацию вещества-диэлектрика в вещество-проводник. Атом ртути имеет замкнутую электронную оболочку с конфигурацией $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, так что его можно рассматривать в качестве элемента для построения ван-дер-ваальсовых связей. Вместе с тем массивный материал ртути представляет, как известно, металл. Переход от ван-дер-ваальсовых к металлическим связям сопровождается увеличением размера кластера, при этом металл имеет конфигурацию уже $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1.46}p^{0.6}$.

Для ртути, как и для щелочных металлов, а также серебра и алюминия, важнейшим индикатором свойств служит энергия ионизации. Результаты измерения энергии ионизации для кластеров Hg_n при $n = 1 \div 43$ в зависимости от $1/r$ представлены на рис. 3.

Для кластеров с $n \leq 13$ наблюдается уменьшение E_i с увеличением размера кластера. Однако в этом случае значения E_i заметно расходятся со значениями, предсказываемыми моделью металлической сферической капли. Более того, экстраполяция энергии ионизации при $n \rightarrow \infty$ дает значение 6.5 эВ, что гораздо больше работы выхода электрона для массивного материала (4.49 эВ). При $n > 13$ наблюдается резкое уменьшение E_{in} и экспериментальные результаты приближаются к согласию с данными, полученными с использованием модели металлической сферической капли.

Энергию ионизации определяли, используя результаты расчетов энергии молекулярных орбиталей по методу Хартри–Фока,¹⁶

$$E_{in} = E_n(v_i - 1) - E_n(v_i), \quad (8)$$

где $E_n(v_i)$ относится к общей электронной энергии n -атомного кластера с числом валентных электронов v_i . Получено, что

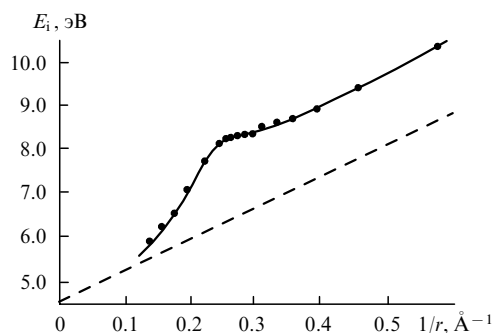


Рис. 3. Энергия ионизации для кластеров Hg_n в зависимости от обратного радиуса кластера.¹⁵

Пунктир — для массивного материала $[E_i(n \rightarrow \infty) \approx \varphi + (e^2/r)]$.

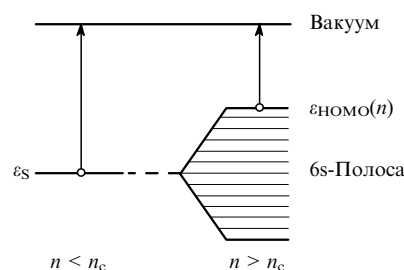


Рис. 4. Схема процесса ионизации для локализованных ($n < n_c$) и делокализованных $n > n_c$ электронных состояний Hg_n .

$$E_{in} = -\varepsilon_{НОМО}(n) + \frac{e^2}{2r}, \quad (9)$$

где $\varepsilon_{НОМО}(n)$ соответствует энергии высшего занятого уровня. Предполагается существование критического размера кластера (n_c), например $n_c = 13$; при $n < 13$ электрон локализован на атоме, а при $n_c > 13$ — делокализован. Таким образом, с увеличением размера кластера происходит резкий переход от диэлектрика к проводнику. Первый член уравнения (9) включает изменения энергии ионизации, связанные с изменением электронной структуры, для разных размеров кластера; второй член представляет собой электростатический вклад после сдвига уровней энергии в результате ионизации $v_i \rightarrow (v_i - 1)$. При $n < n_c$ электроны испускаются из атома (рис. 4) и, таким образом, энергия высшего занятого уровня по величине близка к энергии атома, в то время как при $n > n_c$ электроны делокализованы и $\varepsilon_{НОМО}(n)$, согласно расчетам¹⁶, относится к энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО).

Углеродные кластеры. Кластеры углерода отличаются сильной межатомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем любой другой элемент, что подтверждается, например образованием сажи при термоллизе любых углеродсодержащих структур. Углерод — один из наиболее распространенных элементов во Вселенной (он занимает четвертое место после водорода, гелия и кислорода). Кроме того, это первый стабильный элемент, который возникает в процессе термоядерного синтеза. Известно, что звезды, относящиеся к красным гигантам, испускают в межзвездное пространство огромное количество углерода, и звездная пыль, вероятно, состоит из углеродных кластеров. Такие кластеры интересны и как объекты фундаментальных исследований. В лабораторных условиях их получают путем лазерного или дугового испарения углерода, последующее разделение по массам осуществляют с помощью масс-спектрометра. Получающийся при этом масс-спектр имеет бимодальный характер: одна мода относится к малым кластерам с числом атомов $n < 24$, другая с $n > 24$ — к фуллеренам.

Малые углеродные кластеры. В масс-спектрах малых углеродных кластеров проявляется периодичность в 4 атома углерода, выражающаяся в четно-нечетном колебании интенсивности линий синтезированных кластеров.^{17–20} По спектрам отчетливо определяются магические числа атомов углерода C_n : $n = 7, 15, 19$ и 23 . Подобные масс-спектры получают после ионизации в УФ-свете нейтральных кластеров, синтезированных методом лазерного испарения. Изучение процесса фотофрагментации показало, что основными фрагментами являются нейтральные кластеры C_3 . Для более крупных частиц возможна фрагментация и на кластеры C_5 .

В соответствии с квантово-химическими расчетами форма нейтральных кластеров углерода должна представлять собой цепочку, включающую до 9 атомов, которая затем превращается в кольцо. С учетом того что кластер, образованный за счет ковалентных связей, стремится к сокращению свободных связей, форма кластера будет зависеть от следующих факторов: увеличения числа связей между ато-

мами углерода в кластере (хотя каждая последующая связь слабее, чем предыдущая), изменения числа свободных связей и появления напряжений при возникновении кольцевой формы. Для кластера C_3 принимается линейная форма.²¹ Образование из атомов углерода кольца сопровождается исчезновением свободных углеродных связей и появлением дополнительных напряжений в кластере.

Кольцевая форма характерна для более крупных кластеров. Переход от цепочки к кольцу должен происходить при $n = 10$, причем для кластеров с четным числом атомов характерна тенденция образовывать кольца при низких температурах.²²

Предсказанные (расчетные) стабильности отдельных форм углеродных кластеров и переходы от цепочечной структуры к кольцевой наблюдали и в опытах с использованием фотоэлектронных спектров отрицательно заряженных кластеров.²³

Сигналы кластеров C_3 обнаружены в оптических спектрах комет, кластеров C_3 и C_5 — в спектрах пространства около некоторых звезд, причем данные колебательной спектроскопии подтверждают цепочечную форму таких кластеров.

Форму более крупных углеродных кластеров рассчитывают на основе той или иной квантово-механической модели, например модели Хартри–Фока или модели плотности состояний.²⁴ Согласно расчетам, возможно существование трех изомеров кластера C_{20} : кольцевого, чашеобразного и фуллереноподобного (рис. 5.)

В принципе додекаэдр, включающий 12 пентагонов и 20 атомов углерода, представляет собой самый маленький фуллерен. В опытах с лазерной абляцией получают только кластеры кольцевой формы. Кроме того, в соответствии с расчетами также возможно существование кластера, образующего чашеобразную форму, в графитоподобной структуре которого минимизировано число свободных связей. Еще одной стабильной структурой является тетраэдрическая структура C_{28} . Расчеты показали, что C_{28} выглядит как четырехвалентный суператом с высокой реакционной способностью по отношению к процессам как вхождения атома металла внутрь кластера, так и присоединения других атомов по периферии. Экспериментально обнаружено, что во внутреннюю полость этого кластера может быть помещен атом урана, данную структуру обозначают $U@C_{28}$.²⁴ Кроме того, такие металлы, как скандий, титан, цирконий, гафний, также могут быть заключены в полость C_{28} . Предсказано существование экзодеральных полимеров типа $C_{28}H_4$.²⁵

Фуллерены. Первые большие углеродные кластеры — фуллерены — обнаружены в 1985 г. Крото, Смолли и Керлом. Инициатором поиска был Крото, который применял лазерное испарение и масс-спектропию для получения и исследования малых углеродных кластеров. Он обратил внимание на одиночный пик в спектре, который появляется при определенных условиях получения углеродных кластеров. Этот пик соответствовал кластеру C_{60} , который и был назван фуллереном.^{26,27}

В структуре C_{60} (рис. 6) пентагоны внедрены в гексагональные графитовые плоскости, допускающие электронную sp^2 -гибридизацию. В результате образуется структура с

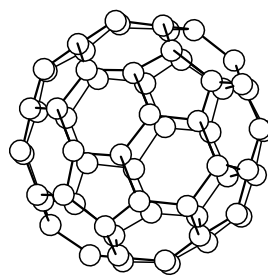


Рис. 6. Структура кластера C_{60} .

полостью без свободных связей, стабилизированная за счет π -связей. Уникальность 5/6-кольцевой структуры C_{60} заключается в том, что все атомы эквивалентны, напряжения отсутствуют и все пентагоны могут быть изолированы. Следующий по размеру стабильный фуллерен — C_{70} .

Формирование фуллеренов. Первый вопрос, на который следует получить ответ: как в условиях высоких температур лазерного испарения и хаотической плазмы возникают упорядоченные стабильные структуры? Возможно, что это кусочки графита, удаляемые с помощью лазера, которые затем формируют полые структуры, но возможно также, что механизм образования фуллерена соответствует механизму образования сажи. Были разработаны²⁸ кинетические модели роста кластеров из атомов углерода и кластерных радикалов, присутствующих в плазме.

Наиболее энергетически выгодной формой для малых кластерных радикалов служит линейная цепочка. Такие цепочки взаимодействуют друг с другом, растут в плазме, достигают длины 20–30 атомов, после чего из них спонтанно формируются полициклические ароматические кольца или графитовые листы. Данные структуры имеют преимущества, так как увеличивается среднее координационное число атома углерода, однако наряду с этим все еще остается большое число свободных связей. Рост таких структур энергетически выгоден именно из-за уменьшения числа свободных связей. Если плотность атомов углерода высока, в кластерах будут создаваться реакционноспособные концы, кривизна которых соответствует наиболее энергетически выгодному расположению промежуточных состояний, в том числе при совпадении краев закрученных листов и образовании фуллеренов размером, достигающих размеров макроскопических частиц сажи. В таком плазменно-статистическом процессе возможно создание и более массивных фуллеренов, например C_{180} , C_{240} или C_{540} , которые теоретически могут быть стабильными.

Эффективное изучение структуры и свойств C_{60} и более тяжелых фуллеренов стало возможным после открытия, а затем совершенствования способа получения фуллеренов в достаточных количествах, разработанного Кретчмером с соавт.²⁹ В дуговом разряде с применением графитовых электродов в атмосфере гелия формируется сажа, которую далее растворяют в бензоле или толуоле. После кристаллизации раствора образуются граммовые количества смеси C_{60} и C_{70} в соотношении 3 : 1 и 2% более тяжелых фуллеренов.³⁰

Фрагментация фуллеренов. Выше отмечалось, что фрагментация малых углеродных кластеров осуществляется путем выделения кластеров C_3 . Для фуллеренов фрагментация идет по механизму выделения фрагментов C_2 , что обусловлено стабильностью кластеров с четным числом атомов углерода.^{31,32}

Исходя из кинетической энергии продуктов, получены следующие оценочные значения энергии связи C_2 с C_{58}^+ , C_{60}^+ и C_{62}^+ : 4.6 эВ для C_{58}^+ , C_{60}^+ и только 3 эВ для C_{62}^+ (см.³³).

Оболочка C_n^+ , включающая пятичленные кольца, теряет C_2 и перестраивается в оболочку C_{n-2} . Слившиеся пятичленные кольца трансформируются в шестичленные, а два шестичленных кольца выше и ниже этих пятичленных пре-

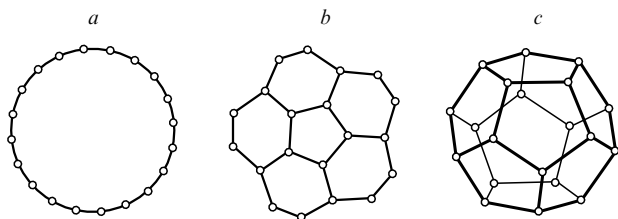


Рис. 5. Изображение кольцевого (а), чашеобразного (b) и фуллереноподобного (c) изомеров C_{20} .

вращаются в пятичленное, так что общее число пятичленных колец сохраняется, что требуется для замкнутой оболочки при потере шестичленного кольца. В соответствии с таким механизмом предполагается быстрая поверхностная реорганизация, позволяющая соединить два пятичленных кольца.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону у фуллеренов (начиная с C_{60}) не подвержены таким колебаниям, как у кластеров металлов. Вероятно, это связано с их достаточно крупными размерами ($n = 60$) по сравнению с металлическими кластерами.³⁴

Экспериментальные данные в общем соответствуют расчетной сферической модели металла: значения энергии ионизации с увеличением размера фуллерена убывают, а энергии сродства к электрону (E_A) возрастают и стремятся к расчетной величине 5.37 эВ. Среднее значение для электроотрицательности $(E_i + E_A)/2 = 5.2 \pm 0.2$ эВ, полученное из экспериментальных данных, соответствует расчетному. При переходе к более тяжелым фуллеренам уменьшается наклон графиков зависимостей E_i и E_A от размера кластера. Отклонения от модели сферической капли следует ожидать при отклонении формы фуллеренов (особенно тяжелых) от сферической.

Учитывая симметричное замкнутое строение фуллеренов, может создаться впечатление, что их реакционная способность низка. Однако это не так. Фуллерены вступают в реакции, например с металлами, с фтором, и образуют множество производных, которые можно классифицировать по типу структуры. Это эндоэдральные фуллерены, содержащие атом или несколько атомов металла во внутренней полости фуллерена; экзоэдральные фуллерены, в которых функциональные группы присоединены с внешней стороны фуллеренового каркаса; фуллерены замещения, когда один или несколько атомов углерода фуллерена замещены на какой-либо металл.⁶

Кластеры инертных газов. Электронные оболочки атомов инертных газов имеют сферическую симметрию. Этим обусловлены особые свойства кластеров, сформированных из атомов инертных газов. Атомы объединяются в кластеры под действием ван-дер-ваальсовых сил, под влиянием которых (кроме атомов гелия) образуются молекулярные кристаллы при низких температурах.

Взаимодействие между двумя атомами инертного газа, находящимися на расстоянии R , может быть описано потенциалом Леннарда-Джонса

$$V_{LJ}(R) = \varepsilon \left[\left(\frac{R}{R_0} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-6} \right], \quad (10)$$

где ε — глубина потенциальной ямы в поле движения атомов, имеющая минимум на расстоянии R_0 . Это взаимодействие можно представить в виде касания мягких, слабо притягивающихся шаров. Первый член уравнения (10) представляет собой отталкивание заполненных орбиталей и может быть описан экспоненциальным потенциалом Морзе. Второй член соответствует притяжению индуцированных диполей. Первое возбужденное электронное состояние находится в интервале от 10 (для Xe) до 20 эВ (для Ne), поэтому кристаллы из атомов инертных газов бесцветны и прозрачны.

Для нейтральных кластеров инертных газов моделирование их основного состояния проводили с помощью потенциала парных взаимодействий.³⁵

Наиболее стабильные расчетные конфигурации кластеров различных размеров приведены на рис. 7. Строение кластера с $n = 3$ соответствует равнобедренному треугольнику, с $n = 4$ — тетраэдру, с $n = 5$ — треугольной бипирамиде, при $n = 7$ возникает пентагональная симметрия пятого порядка, которая отсутствует у бесконечных кристаллических решеток. Начиная с $n = 13$ реализуется наиболее стабильная структура — икосаэдр. Дальнейший рост кластера приводит

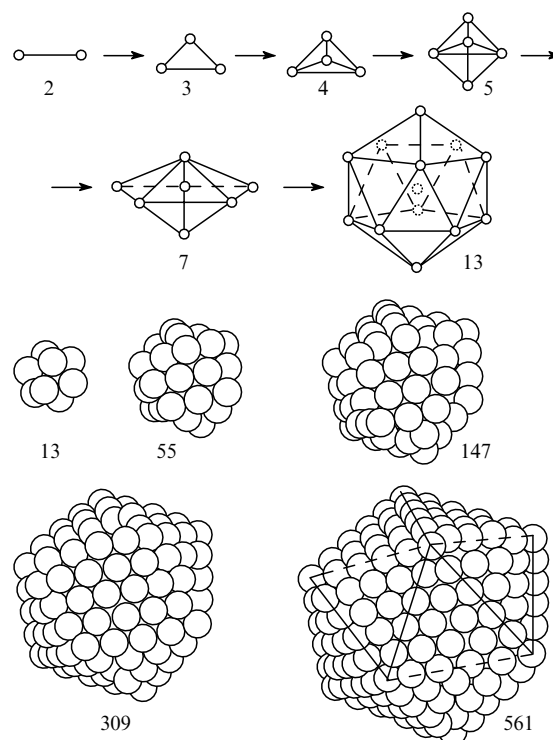


Рис. 7. Модельные структуры кластеров инертных газов различных размеров. Указаны числа атомов в структуре.

к стабильным структурам с $n = 55, 147, 309, 561, \dots$. Число ближайших соседей атома в икосаэдре больше, чем при любой другой симметрии кристаллической решетки. Этим и обусловлена повышенная стабильность таких структур. Таким образом, для кластеров инертных газов реализуется принцип плотнейшей атомной упаковки. Вследствие этого образуются наиболее стабильные кластеры и возникают магические числа атомов — $n = 13, 55, 147, 561, \dots$.

Кластеры переходных металлов. Кластеры переходных металлов, в отличие от рассмотренных выше, имеют более сложную электронную структуру, поскольку ее образуют электроны d- или f-оболочки. Стабильность и реакционная способность кластеров обусловлены двумя рядами магических чисел, один из которых связан с электронной оболочкой, как у кластеров щелочных металлов, другой — с геометрическим фактором (плотнейшей упаковкой), как у кластеров инертных газов. Кроме того, для кластеров переходных металлов особое значение имеет способность атомов находиться в разных окислительных состояниях. Этим обусловлены явные отклонения строения кластеров от оболочечной модели и трудности в предсказании их стабильных критических размеров с применением микроскопического подхода.

2. Критические размеры жидкофазных кластеров

Процессы образования жидкофазных нанокластеров (из жидкой фазы, растворов или расплавов) могут быть рассмотрены с помощью термодинамического или атомно-микроскопического подхода. Оба подхода дают критические размеры образования и стабилизации кластеров с размерами в несколько нанометров. Кроме того, микроскопический подход при исследовании образования кластеров из растворов и стабилизации их лигандами позволяет выделить наиболее стабильные кластеры с магическими числами атомов, особенно ярко проявляющимися при образовании молекулярных кластеров.

а. Термодинамика нуклеации кластера

При нуклеации кластеров из жидкой фазы (например, при образовании коллоидов мицелл) они имеют минимальный критический размер, определяемый концентрацией реагентов, наличием стабилизирующих лигандов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и т.д. Нуклеация кластеров в замкнутом объеме в нанопоре или обратной мицелле (см., например,³⁶), в отличие от нуклеации в бесконечном объеме, приводит к возникновению кластеров с минимальным и максимальным критическими размерами. Скорость таких процессов выше скорости реакции в макроскопическом пространстве, а размеры кластеров регулируются размерами замкнутого объема. Минимальный размер нанокластера, образовавшегося в замкнутой поре при нуклеации из раствора или расплава, можно найти по уравнению

$$n_{\min} = \frac{32\alpha^3}{3\rho^2\Delta\mu^3}, \quad (11)$$

где α — плотность поверхностной энергии кластера, ρ — плотность кластера, $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала при его образовании. Максимальный размер определяется по формуле

$$n_{\max} \approx \frac{n_0\Delta\mu}{2 + \Delta\mu}, \quad (12)$$

где n_0 — число атомов в нанопоре, из которых образуется кластер, т.е. размер нанокластера должен увеличиваться с увеличением размера нанопоры. В то же время минимальный критический размер зародыша в поре определяется термодинамикой нуклеации и исходной концентрацией атомов, образующих кластер в пространстве поры. С увеличением размера поры в ней образуются несколько кластеров меньшего размера. Скорость нуклеации в нанопоре возрастает из-за понижения потенциального барьера нуклеации (ΔG), обусловленного влиянием стенки поры (фактор гетерогенности $K < 1$)

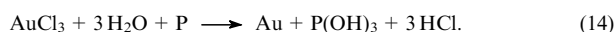
$$\Delta G = \frac{16\pi\alpha^3 K}{3\rho^2\Delta\mu^2}. \quad (13)$$

Таким образом, в пористых материалах с размерами пор до 10 нм могут образовываться изолированные нанокластеры с критическими размерами от одного до нескольких нанометров³⁶ в зависимости от размера нанопоры и исходной концентрации реагента.

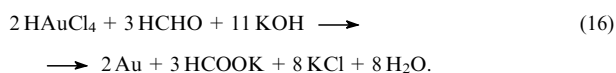
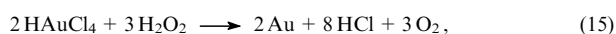
б. Коллоидные кластеры и наносистемы

К коллоидным наносистемам относятся золи металлов и оксидов металлов, прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии, нанокластеры в мицеллах, коллоидные кристаллы.

Золи и их формирование. Золи металлов стали получать в растворах после реакций восстановления. В 1857 г. (см.³⁷), М.Фарадей получил красный золь золота с размерами кластеров 2–50 нм по реакции

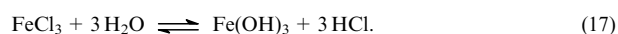


Позднее Зигмонди (см.³⁷) синтезировал монодисперсные золи золота с изменяющимися размерами кластера путем восстановления солей золота пероксидом водорода и формальдегидом



Восстановление протекает в две стадии: на первой формируются зародыши новой фазы, на второй происходит их рост. Регулируя вторую стадию, можно сформировать желтые (размером 20 нм), красные (размером 40 нм) и синие (размером 100 нм) золи золота.

Золи оксидов образуются в реакциях конденсации. В качестве примера можно привести распространенную реакцию гидролиза неорганических солей металлов



Подобные золи могут длительное время существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря участию в броуновском движении молекул раствора, слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Размер образующихся золей определяется условиями реакции, природой растворителя и стабилизатора, продолжительностью и температурой реакции и в значительной степени пересыщением растворов.^{37,38}

Процесс образования нанокластеров связан с нуклеацией (гомогенной или гетерогенной) из раствора. Увеличение размеров нанокластера до максимальных критических (см. уравнения (11) и (12)) и предотвращение их коагуляции регулируется поверхностным натяжением, которое можно изменять путем пассивации поверхности. В качестве пассиваторов могут выступать тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин и т.д., а также различного рода ПАВ. Так, нанокластеры золота, входящие в золь, полученные в реакциях (14)–(16) и пассивированные алкантиолами, состояли из металлических нанокластеров, покрытых плотным монослоем тиолов. Монослой самоорганизуется, при этом изменяется длина алкильной цепи в алкантиоле и соотношения тиола и металла, что влияет на размер металлического нанокластера.

Образующиеся коллоидные кластеры золота представляют собой монокристаллы с гранецентрированной кубической решеткой, они имеют форму октаэдра или икосаэдра.³⁹ Это подтверждает тот факт, что в процессах формирования нанокластеров критических размеров и их стабилизации реализуется принцип плотнейшей упаковки (как в инертных газах и молекулярных кластерах). Получены также золи серебра, палладия и платины.

При высушивании золей гидроксидов кремния, гидроксидов или алколюатов металлов формируются гелевые структуры, например известный силикагель $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ или алколюаты $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu}^i)_4$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$. Такую золь-гель-технологии используют для получения наноматериалов, нанокерамики, применяемых в оптических, электронных, магнитных устройствах, а также для синтеза катализаторов. Сами гели затем используют как матрицы для получения наноматериалов, например катализаторов с нанесением на их поверхность кластеров оксидов металлов.

Мицеллы. Мицеллы образуются с помощью ПАВ, которые способны адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать межфазное натяжение. Молекула ПАВ состоит из гидрофобной части и полярной группы. Гидрофобная часть представляет собой углеводородные радикалы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4$ и др., включающие от 8 атомов углерода. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ подразделяются на катионные (содержащие первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания), анионные (содержащие карбоксильные, сульфозфирные, сульфогруппы и др.) и неионогенные. Действие ПАВ в водных растворах основано на структурировании молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что должно вызывать уменьшение энтропии системы. Поскольку любая система стремится к максимуму энтропии, то при достижении некоторой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, названные мицеллами (согласно определению Мак-Бэна (см.³⁷)). Таким

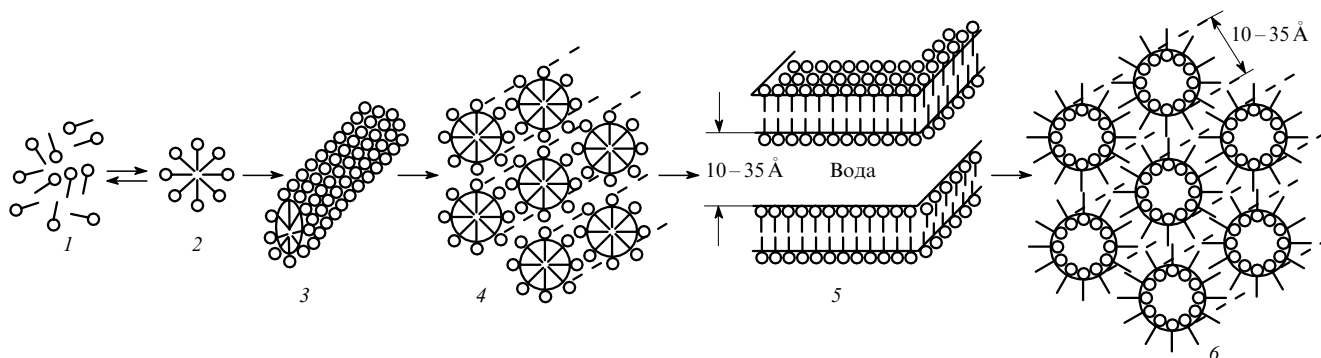


Рис. 8. Структуры, организованные в результате действия ПАВ.

1 — мономеры ПАВ, 2 — мицелла, 3 — цилиндрическая мицелла, 4 — гексагонально-упакованные цилиндрические мицеллы, 5 — ламellarная мицелла, 6 — гексагонально-упакованные обратные мицеллы с молекулами воды.

образом, для мицелл также характерен критический размер, определяемый структурированием воды и поверхностным натяжением.

С образованием мицелл часть структурированной воды освобождается, при этом энтропия системы увеличивается, а свободная энергия уменьшается. Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и других характеристик в зависимости от концентрации ПАВ. Значение ККМ зависит от природы ПАВ, длины углеводородного радикала, электролита, pH раствора. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше ККМ.

При концентрациях ПАВ, близких к критическим концентрациям мицеллообразования, мицеллы представляют собой сферические частицы, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы образуют внутри мицеллы неполярное ядро. Возможно формирование нескольких типов мицелл — сферических, цилиндрических, гексагонально-упакованных, ламеллярных (рис. 8).

Таким образом, мицеллярные системы выступают в виде одно-, дву- и трехмерных наноструктур, включающих от десятков до сотен молекул.

Молекулы ПАВ, образующие в полярных растворителях (воде) один тип мицелл, в неполярных растворителях могут образовывать другие типы. В этом случае также наблюдается образование мицелл при концентрациях больше ККМ, обусловленное взаимодействием между полярными группами ПАВ. Гидрофобные (жирные) фрагменты ПАВ направлены наружу мицеллы, а полярные группы находятся внутри. В результате в мицелле образуется нанорезервуар, который может быть заполнен, например водой. Такие мицеллы называют обратными (см. рис. 8). Прямые мицеллы можно определить как наноклапты масла в воде, а обратные — как наноклапты воды в масле.

Важным свойством мицелл является их способность солубилизировать, т.е. значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или в растворах обратных мицелл в полярных жидкостях. В результате солубилизации образуются устойчивые изотропные системы, которые называют микроэмульсиями. Свойства вещества при солубилизации в мицеллах сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций также меняется. Это явление, названное мицеллярным катализом, широко применяют в химии, биологии, медицине, в различных технологических процессах.

Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой компонент дисперсной фазы, а также свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных ПАВ. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела, они могут служить средой для проведения многих химических синтезов,

например, нанокластеров металлов, оксидов и халькогенидов металлов.

Формирование кластеров в микроэмульсиях. В микроэмульсионной системе компоненты дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и вновь разрушаются, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Обмен в процессах столкновения наноклапты или мицелл определяется их диффузией. Обмен регулируется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Обратные мицеллы и обратные эмульсии активно используют для синтеза нанокластеров, при этом внутренний объем обратной мицеллы служит нанореактором. С этой целью смешивают две идентичные обратные микроэмульсионные системы, водные фазы, содержащие, например, вещества А и В, о которых известно, что при их взаимодействии образуется труднорастворимое соединение С. При коалесценции мицелл в результате обмена веществами и появляется новое соединение С (рис. 9.)

Кластеры металлов могут быть также получены при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя (водорода или гидразина) либо при пропускании через эмульсию CO_2 или H_2S . Таким способом были получены нанокластеры платины, палладия, родия, иридия с размером наночастиц 3–5 нм, а также биметаллические кластеры платины и палладия. Путем синтеза в обратных мицеллах получены нанокластеры металлов и полупроводников, например CdS , CdSe , CdTe , SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoS_2 , HgS , InAs , GaP , GaAs , BiI_3 , а также SiO_2 , высокотемпературной керамики и т.д.^{36, 37}

На ход реакций образования нанокластеров в микроэмульсиях влияет ряд факторов. В первую очередь это соотношение водной фазы и ПАВ в наносистеме

$$W = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ПАВ}]}, \quad (18)$$

затем структура и свойства солубилизированной водной фазы, динамика микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе и природа ПАВ. Размер

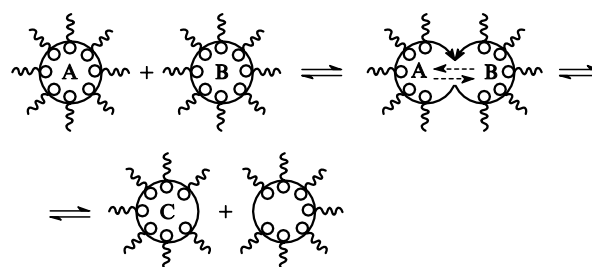


Рис. 9. Схема реакций в обратных мицеллах.

кластеров, образующихся в полости обратной мицеллы, контролируется путем изменения ее размерв. Линейная зависимость размера кластера от величины W установлена при образовании кластеров CdS.⁴⁰ Подобная зависимость получена при исследовании нуклеации оксидов металлов в нанопорах.³⁶

Размер кластера, синтезированного в обратной мицелле, зависит от природы ПАВ. Так, для наносистемы, стабилизированной ди(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ), размер кластера был меньше, чем в случае стабилизации n -(*трет*-октил)фениловым эфиром полиэтиленгликоля с $n = 10$ (Triton X-100).

Синтез в обратных мицеллах открывает значительные перспективы формирования нанокластеров различного химического состава и формы. Так, для получения кластеров меди различной формы используют мицеллы воды, стабилизированные $\text{Cu}(\text{АОТ})_2$ и $\text{Na}(\text{АОТ})$ в изооктане, их смешивают с микроэмульсией раствора боргидрида натрия, стабилизированного $\text{Na}(\text{АОТ})$. При смешивании микроэмульсий медь восстанавливается, причем размер кластеров меди зависит от значения W .⁴¹

При $W < 4$ в системе присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален W . Диаметр (d) кластеров размером 1–12 нм подчиняется линейному закону $d \sim aW$. При повышении содержания воды (при $4 < W < 5.5$) изменяется сферическая форма мицеллы. При этом в микроэмульсионной системе формируются нанокластеры сферической формы с $d = 8, 2$ и 12 нм и кластеры в форме цилиндров длиной 12 и 18.5 нм. Дальнейшее увеличение W ($5.5 < W < 11$) сопровождается образованием непрерывной фазы с нанокластерами сферической формы с $d = 6.7$ –9.5 и нанокластеров в форме стержней диаметром 9.5 нм и длиной 22.6 нм. При $W > 11$ образуется ламелярная структура из стержней диаметром 10–30 нм и длиной 300–1500 нм. Синтез асимметричных кластеров в виде нитей, дисков, эллипсоидов представляет большой научный и практический интерес. Используя обратные мицеллы и эмульсии, можно получать наноконкомпозиты, в которых кластер одного материала покрыт тонким слоем другого материала.⁴²

Формирование мицелл на основе блок-сополимеров. Блок-сополимер включает блоки с сильно различающейся растворимостью. В частности, diblock-сополимер, содержащий гидрофильную и гидрофобную составляющие, может формировать в водной среде как простые сферические мицеллы, так и сложные ламелярные и двухфазные структуры. Однако мицеллы, сформированные на основе блок-сополимеров, отличаются от мицелл, полученных с помощью простых сурфактантов большим значением критического радиуса (от 7 до 15 нм) и большей стабильностью.⁴³ Общая схема получения таких мицелл показана на рис. 10.

Сферические мицеллы, образованные в блок-селективном растворителе, состоят из ядра, включающего нерастворимый сегмент, и оболочки, сформированной из растворимого блока. Структурная стабилизация мицеллы происходит за счет полимеризации либо сшивки молекулярных фрагментов ядра или оболочки с образованием ядерно- или оболочечно-сшитых мицелл соответственно. Если образование наносистемы происходит в твердой фазе, то природа и размер агрегатов зависят от относительных размеров каждого блока и молекулярной массы блок-сополимера. В случае diblock-сополимера с коротким растворимым и длинным нерастворимым блоками образуются скрученные, усеченные мицеллы, везикулы, цилиндрические вытянутые или сплюснутые агрегаты, а в противоположном случае образуются сферические агрегаты, названные звездообразными мицеллами. В лиотропных системах можно варьировать растворитель. Так, увеличение концентрации блок-селективного растворителя относительно концентрации растворителя, активного для обоих блоков, вызывает образование везикул и цилиндров.

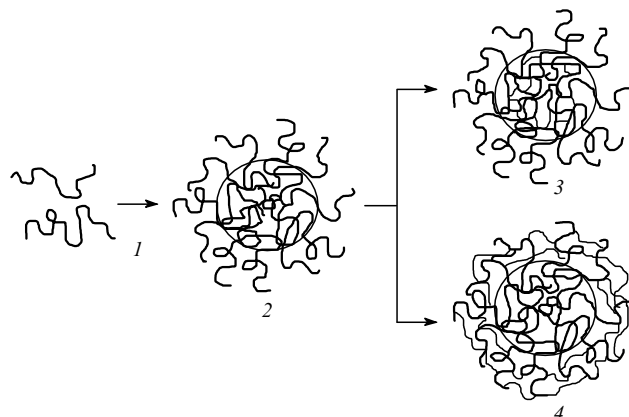


Рис. 10. Схема получения мицелл с помощью блок-сополимеров. 1 — растворение мономерных блок-сополимеров в блок-селективном сорбенте, 2 — образование мицеллярного агрегата, 3 — образование сшивок ядра блок-сополимера, 4 — образование сшивок оболочки блок-сополимера.

Таким образом, лиотропная система предоставляет дополнительные возможности для контроля процесса образования наноразмерных объектов.

Организация и самоорганизация коллоидных структур. Самоорганизация и эволюция коллоидной наносистемы связана с наличием высокоразвитой поверхности и термодинамической неустойчивости коллоидных кластеров. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов, приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца (F). Без учета химического потенциала можно записать

$$dF = -TdS + d(\alpha s), \quad (19)$$

где α — поверхностное натяжение, s — площадь поверхности раздела фаз. Термодинамическое условие $dF < 0$ может быть достигнуто путем уменьшения поверхности раздела $\alpha ds < 0$ или межфазной поверхностной энергии $\alpha ds < 0$, при этом изменяется энтропия системы. С уменьшением межфазной поверхности увеличивается средний размер кластеров и может произойти разделение коллоида на две фазы — твердую и жидкую. Слипанию кластеров препятствует энергетический барьер, связанный с электростатическим отталкиванием (E_{el}). Так, если $E_{el} \gg kT$, система агрегативно устойчива и укрупнения частиц не происходит. В случае $E_{el} \ll kT$ каждое столкновение кластеров будет приводить к появлению агрегатов, причем скорость их образования будет лимитироваться скоростью диффузии в дисперсионной среде.

С уменьшением концентрации электролита скорость коагуляции снижается (медленная коагуляция). При коагуляции золь получают агрегаты, фрактальная размерность которых зависит от типа коагуляции. Фрактальная размерность агрегатов, полученных в условиях медленной коагуляции, больше, чем агрегатов, полученных в условиях быстрой коагуляции, что свидетельствует о более высокой организации в первом случае. Взаимодействие кластеров на больших расстояниях приводит к формированию ансамблей уже на микроскопическом уровне, обладающих фазовой устойчивостью. Такие упорядоченные образования названы периодическими коллоидными структурами.⁴⁴

В растворах ПАВ возникает не только самоорганизация молекул в мицеллах, но и появляется возможность организации кластеров металлов и оксидов металлов, полученных с помощью мицеллярной методики, в упорядоченные наноструктуры. Так, химические реакции с участием прямых и обратных мицелл активно используют для синтеза коллоидных кластеров размерами от 1 до 10 нм. Например, для

получения кластеров Ag_2S применяют микроэмульсии, содержащие два типа обратных мицелл, — с Na_2S и Ag –ПАВ. В результате столкновения, коалесценции и обмена содержимым водной фазы образуются кластеры Ag_2S , причем их размер регулируется размером мицеллы. Размер кластеров увеличивается в указанном интервале с ростом размера обратной мицеллы от 3 до 5.8 нм,⁴⁵ что соответствует модели нуклеации в замкнутой поре.

Для освобождения нанокластеров из мицеллы ее разрушают, применяя тиолы, растворяют образовавшиеся кластеры в подходящих растворителях, например бензоле, фильтруют раствор и затем выпаривают. Таким способом можно получить монодисперсные (с размерами до 10 нм) нанокластеры, пассивированные тиолами, например додекантиолом. Затем эти кластеры высаживают на подложки и формируют упорядоченные наноструктуры — коллоидные кристаллы. Подобные дву- и трехмерные коллоидные кристаллы синтезированы из металлических кластеров золота, кобальта, серебра, кластеров оксидов и халькогенидов металлов.³⁶ В качестве пассиваторов поверхности нанокластеров используют алкантиолы, алкилфосфины и дитиолы.

Микрофотографии наноструктуры Ag_2S , образованной пассивированными нанокластерами размером 5.8 нм, приведены на рис. 11. В ней, как в обычном кристалле, могут быть дислокации и дефекты. Двумерные наноструктуры представляют собой плотноупакованные монослои, а трехмерные характеризуются гранецентрированной кубической решеткой. Формирование таких кластерных кристаллов происходит под влиянием слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, подобно кристаллизации молекулярных кластеров или кластеров инертных газов. Наличие слабых межкластерных взаимодействий, видимо, необходимо для построения упорядоченных наноструктур.

Другим важным условием организации упорядоченных кластерных кристаллов, безусловно, является требование монодисперсности кластеров. Поскольку коллоидные кластеры используют в качестве основных элементов в нано-

электронике, нанооптике, а также в качестве наноманитов, требования к прочности и стабильности таких структур повышаются. В этом смысле были бы более предпочтительны ковалентные связи и ковалентные кристаллы. Однако получить такие кристаллы методами, которые применяют при кристаллизации коллоидных нанокристаллов (а именно, путем нанесения на подложку с последующим выпариванием) не удастся. Упорядоченные наноструктуры с моноразмерами нанопор или нановолокон получают темплатными методами с использованием мицелл (темплатов), задающих размер наносистемы. В этой связи образование мезопористых оксидов кремния и алюминия является характерным проявлением критических дискретных размеров.

Мезопористый оксид кремния. Мезопористый оксид кремния получают поликонденсацией соединений кремния, например тетраметоксисилана или тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии молекул ПАВ, образующих мицеллу и играющих роль темплата.⁴⁶ В частности, таким путем получают семейство молекулярных сит M41S.⁴⁷ На поверхности мицелл ПАВ в результате гидролиза TEOS образуются оксиды кремния. В качестве примера материала для мицеллы и темплата можно привести триметилцетиламмонийбромид $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{TMAVg}$. Фазовая диаграмма системы вода– $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{TMAVg}$ приведена на рис. 12.

Бифункциональные молекулы $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{TMAVg}$ амфифильны, т.е. содержат гидрофильные группы и гидрофобные хвосты, которые обращены к центру мицеллы. Форма мицелл и степень мицеллообразования зависят от концентрации ПАВ. При высоких концентрациях происходит агрегация ПАВ с образованием жидкокристаллических (ЖК) фаз, структура которых зависит от температуры. При удалении органической мицеллы-шаблона образуется мезопористый оксид кремния с порами одинакового размера. Размер пор можно менять за счет изменения длины углеводородной цепи ПАВ. Так, при использовании в качестве темплата $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{TMAVg}$ (где $n = 8, 10, 12, 14, 18$) размер пор синтезируемой наносистемы увеличивается на 0.45 нм при изменении n на 2.

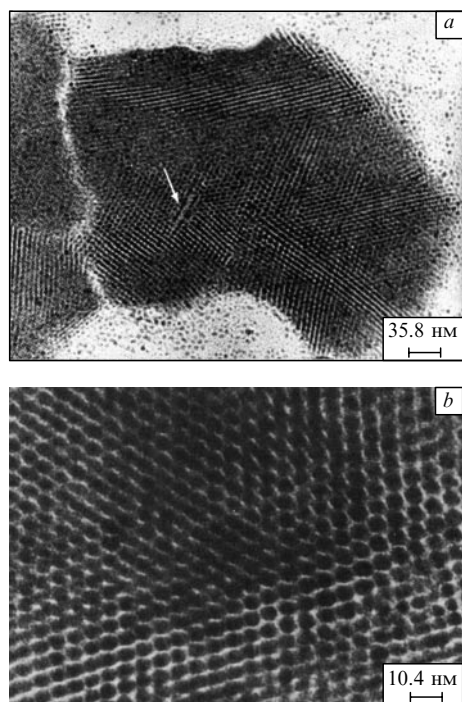


Рис. 11. Микрофотографии наноструктуры Ag_2S в разных масштабах.⁴⁵

Белой стрелкой отмечен дефект кристаллической структуры коллоидного кристалла.

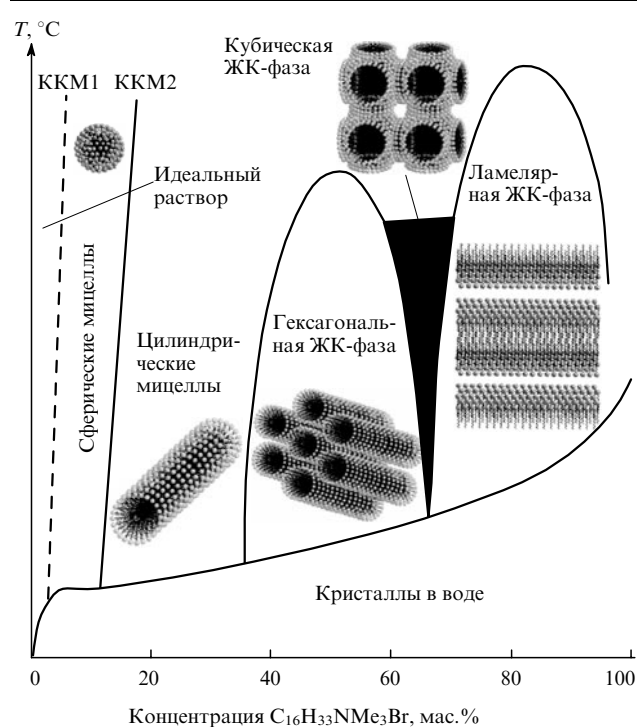


Рис. 12. Фазовая диаграмма для системы H_2O – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{TMAVg}$ с двумя величинами критической концентраций — KKM1 и KKM2.

Наноструктуры на основе оксида кремния также включают частицы критических размеров, определяемые принципами плотнейшей упаковки (гексагональной или кубической). Если в качестве темплатов использовать блок-сополимеры, то поры будут большими; с использованием триблок-сополимеров можно получать поры диаметром 5–30 нм, а у наноструктуры будет гексагональная упаковка.

Наибольший интерес представляют пленки мезопористого кремния, которые осаждаются из мезофазы, получаемой аналогично объемному материалу. В таких пленках мезопоры в виде каналов располагаются параллельно подложке, что обусловлено минимизацией энергии взаимодействия пленка–подложка. Так, широко применяемые пленки MCM-41 обладают ориентацией (100), причем их можно получать на кремниевых подложках с ориентацией (110).

Пористый оксид алюминия. При анодном окислении алюминиевой фольги высокой чистоты формируется монодисперсный оксид алюминия и происходит его организация в наноструктуру. При этом образуются нанопоры размерами от 15 до 100 нм в зависимости от приложенного напряжения (от 30 до 150 В).⁴⁸ Полученные таким способом мембраны из оксида алюминия служат темплатами для образования, например, нанопроволок. Тот факт, что пористый оксид алюминия образуется в различных электролитах, известен давно,⁴⁹ однако только в последнее время начали получать нанопоры контролируемых размеров и организовывать темплат. После электролитического анодного окисления поверхности алюминия и последующего травления образуется упорядоченная гексагональная система нанопор (каналов).

Процесс электролитической анодизации представлен на рис. 13. Первый этап окисления проходит в кислой среде и приводит к образованию нанокластеров Al_2O_3 , которые на поверхности полированного алюминия образуют дискретную упорядоченную структуру. Нижняя часть кластеров переходит в организованную сетку пор металлического алюминия такого же размера. После травления оксидных кластеров на поверхности алюминия остается сетка пор одинакового размера с гексагональной организацией. На втором этапе электролитического окисления гексагональная структура поверхности служит темплатом для роста оксидной наноструктуры, включающей цилиндрические нанопоры оксида алюминия с толщиной стенок 10–30 нм и нанопоры размерами > 10–20 нм, поверхность которых покрыта оксидом алюминия. Следующий этап — удаление алюминия, например, хлоридом ртути. В результате образуется мембрана из Al_2O_3 . Ее строение напоминает организацию пчелиных сот с закрытыми с одной стороны каналами, которые могут быть открыты химическим путем или после воздействия ионного пучка. Изображения такой мембраны, полу-

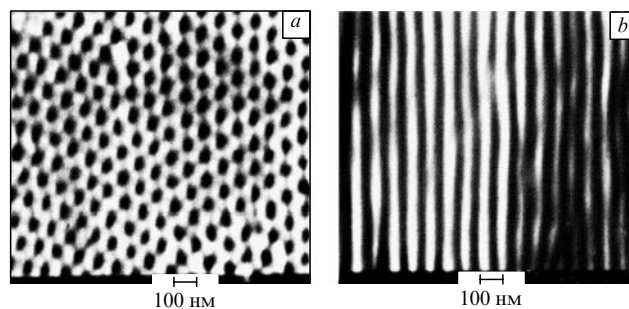


Рис. 14. Изображения Al_2O_3 в плоскости (a) и перпендикулярно плоскости поверхности (b) пленки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.⁴⁸

ченные с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены на рис. 14. Изображения соответствуют организованной структуре с монодисперсными порами (каналами), причем отклонения размеров могут быть обусловлены дефектами структуры.

в. Молекулярные кластеры

Молекулярные кластеры, стабилизированные лигандами, изначально были объектами изучения координационной и структурной химии. Вместе с тем необычность их структуры и свойств, обусловленная наличием каркаса из атомов металла, стимулировала развитие самостоятельной науки — кластерной химии — со своими методами расчета, синтеза и исследования. Интерес к таким кластерам усилился в связи с развитием нанохимии и нанотехнологии, которые позволяют создавать наноматериалы и наноустройства на основе молекулярных кластеров. В этом разделе рассмотрены структура и свойства молекулярных кластеров размером 1–3 нм. Выделены отдельно молекулярные кластеры, включающие ядра, построенные только из металла, и кластеры, образованные на основе оксидов металлов.

Молекулярные кластеры металлов. Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с правилами формирования комплексов металлов, а также принципом плотнейшей атомной упаковки.⁵⁰

Наиболее крупные молекулярные кластеры синтезируют на основе благородных металлов — палладия и платины. Для них формирование ядра происходит в соответствии с концепцией плотнейшей упаковки.^{51, 52}

Число атомов в нанокластере в виде 12-вершинного многогранника (кубооктаэдра, икосаэдра или антикубооктаэдра) вычисляют по формуле

$$n = \frac{1}{3}(10N^3 + 15N^2 + 11N + 3), \quad (20)$$

где N — число слоев вокруг центрального атома. Таким образом, плотноупакованное ядро содержит минимально 13 атомов, один центральный и 12 атомов из первого слоя. В соответствии с формулой (20) получается набор «магических чисел» атомов $n = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д., соответствующих наиболее стабильным ядрам металлических кластеров (подобно кластерам инертных газов). Так, известны 13-атомные (однослойные) кластеры $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$ (diphos — $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) и $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим ядрами соответственно (см., например,³⁶), 55-атомные двухслойные кластеры $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}_{55}(\text{AsBu}_3)_{12}$, $\text{Ru}_{55}(\text{PBu}_3)_{12}\text{Cl}_{20}$ с кубооктаэдрическими ядрами, 309-атомный (четырёхслойный) кластер $\text{Pt}_{309}(\text{phen}')\text{O}_{30 \pm 10}$ (phen' — натриевая соль 4,7-бис(сульфофенил)-1,10-фенантролина) с кубооктаэдрическим ядром, 561-атомный (пятислойный) кластер $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$

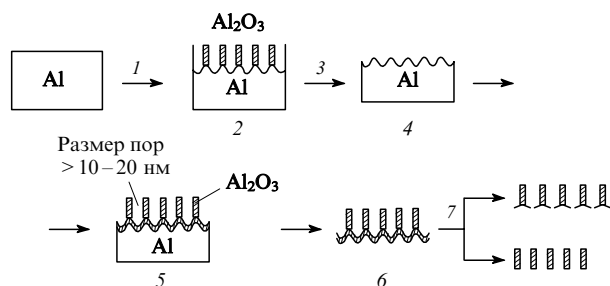


Рис. 13. Схема получения пористого алюминия.⁴⁹

1 — очистка Al, 2 — первая стадия анодного окисления, 3 — травление, 4 — гексагональная организация пор поверхности, 5 — вторая стадия анодного окисления с образованием Al_2O_3 , 6 — травление поверхности, 7 — открытие пор с помощью ионной обработки и химическим методами.

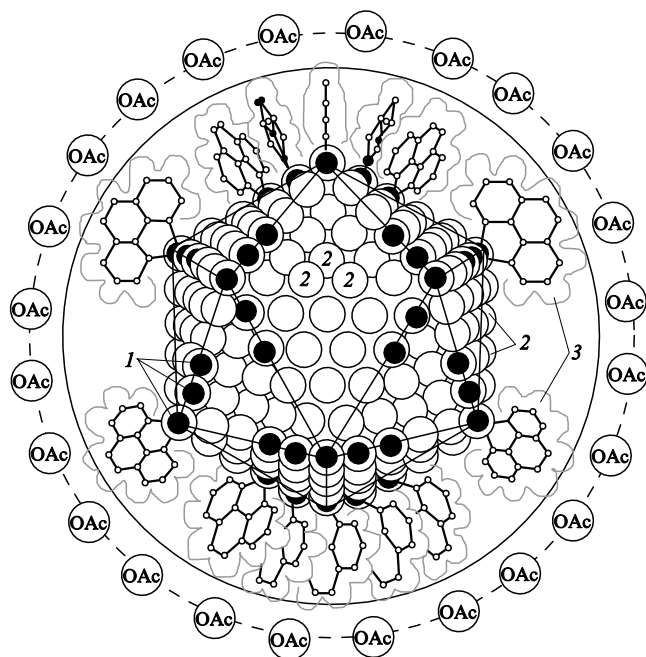


Рис. 15. Структура гигантского кластера $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{60}(\text{OAc})_{180}$.⁵³ 1 — атомы палладия поверхностного слоя металлического остова, связанные с бидентатно координированными лигандами phen; 2 — атомы палладия поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами phen; 3 — лиганды phen.

(phen — фенантролин) с икосаэдрическим ядром, 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. Схема структуры кластера $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{60}(\text{OAc})_{180}$ представлена на рис. 15.⁵³

Молекулярные кластеры на основе оксидов металлов. Структурной единицей при образовании ядра молекулярных кластеров на основе оксидов металлов являются полиэдры типа $\{\text{MO}_x\}$, где М — металлы с высокими степенями окисления. Полиэдры, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать кластеры, включающие десятки и сотни атомов металла. Такие большие кластеры известны для оксидов вольфрама, ванадия, молибдена, из которых наиболее крупные — кластеры оксида молибдена.^{54, 55} Большинство молибдатов обладают смешанной валентностью и образуют основные фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$, $\{\text{Mo}_{17}\}$, из которых затем строятся более крупные кластеры. Важная особенность таких кластеров — наличие больших фрагментов $\{\text{Mo}_{17}\}$. Путем их связывания различными электрофильными группами, например $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$, получают очень крупные кластеры. При использовании других электрофильных ионов, таких, как, например, Fe^{III} или V^{IV} , образуются гигантские кластерные фрагменты с металлоостовом $\{\text{Mo}_{57}\text{M}_6\}$ (М — атомы железа либо ванадия в разных степенях окисления), которые сами могут выступать в виде строительных суперблоков. Так, получено соединение, формула которого $\{(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{45}^{\text{VI}}\text{Mo}_6^{\text{V}}(\text{MoNO})_6\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{Fe}_{1.5}^{\text{II}}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{30}] \cdot 64 \text{H}_2\text{O}\}_n$, содержащий кластерный фрагмент $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6^{\text{III}}\}$, подобный структурам, рассмотренным выше.

Используя исходные кластеры-блоки, можно продолжить дальнейшее укрупнение кластеров.⁵⁴ Например, получены кластерные анионы $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$. Этот гигантский кольцообразный анион состоит из 140 октаэдров $\{\text{MoO}_6\}$ и 14 пентагональных бипирамид $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$. Диаметр центральной полости в экваторе составляет ~ 2 нм. Данный анион можно рассматривать как образование, состоящее из 14 субъединиц. Каждая представляет собой фрагмент $\{\text{Mo}_8\}$ и имеет в качестве центра

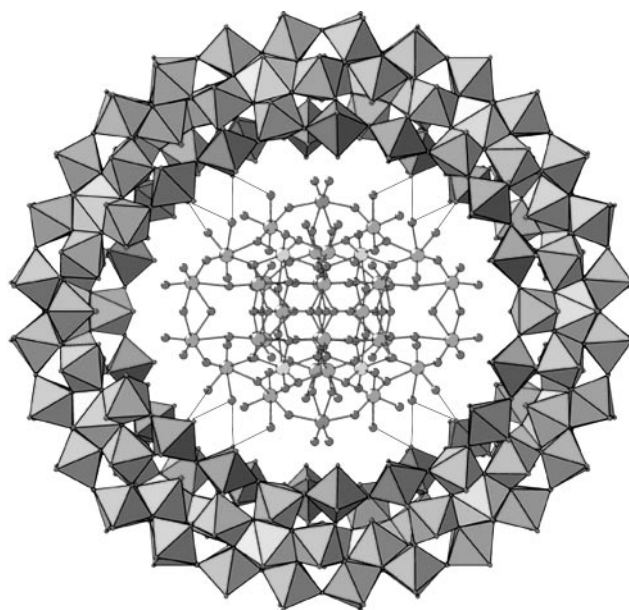


Рис. 16. Строение супрамолекулярной системы $\{\text{Mo}_{36}@\text{Mo}_{148}\}$ в полиэдрическом представлении.⁵⁶

Светлые октаэдры — фрагменты $\{\text{Mo}_6\}$, темным цветом показаны фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$, серым — попарно фрагменты $\{\text{Mo}_2\}$.

пентагональную пирамиду $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$, соединенную с семью октаэдрами $\{\text{MoO}_6\}$ через общие вершины и ребра. Кольцеобразные кластеры, связанные в цепи, могут существовать в виде «хозяев» по отношению к более мелким кластерам — «гостям», например $\{\text{Mo}_{36}\}$ (рис. 16). В такой супрамолекулярной нанокластерной системе $\{\text{Mo}_{36}@\text{Mo}_{148}\}$ «хозяин» и «гость» связаны за счет 16 водородных связей и четырех катионов Na^+ , располагающихся между «хозяином» и «гостем».

Гигантские кольцевые кластеры на основе оксидов металлов имеют ряд особенностей, отличающих их от металлических кластеров. Это прежде всего наличие нанометровых полостей и возможность варьирования супрамолекулярной нанометровой организации, наличие сильно развитой гидрофильной поверхности, на которой могут сорбироваться различные вещества, например активированный уголь, а также замещаться лиганды H_2O на другие молекулы, что сопровождается изменением свойств nanoструктуры. Наконец, используя подобные системы, можно моделировать многие каталитические реакции, поскольку точно известен состав поверхности кластера, участвующего в реакции.

Другая группа молекулярных кластеров на основе оксидов металлов включает высокосимметричные кластеры (кеплераты), имеющие одну центральную точку,⁵⁶ вокруг которой слоями располагаются атомы. При этом для конструирования, например, гигантских сферических молекулярных кластеров используют икосаэдры с 12 вершинами и пентагональные фрагменты.

Пентагональные фрагменты $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ состоят из центральной пирамиды MoO_7 , связанной через общие ребра с пятью октаэдрами MoO_6 . При наличии бидерных связей $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ формируется икосаэдрическая молекулярная система, состоящая из 12 пентагонов и 30 таких связей. Если в качестве мостиковых лигандов для групп $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ выступают ацетат-ионы, то формируется сферический кластер состава $[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$, в котором позиции центральных атомов молибдена во фрагментах $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ образуют 12 вершин, а группы $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ — 30 ребер икосаэдра. Такие кластеры, кроме образования полимерных сеток, служат для создания еще более крупных агрегатов. Эти строительные блоки проявляют необходи-

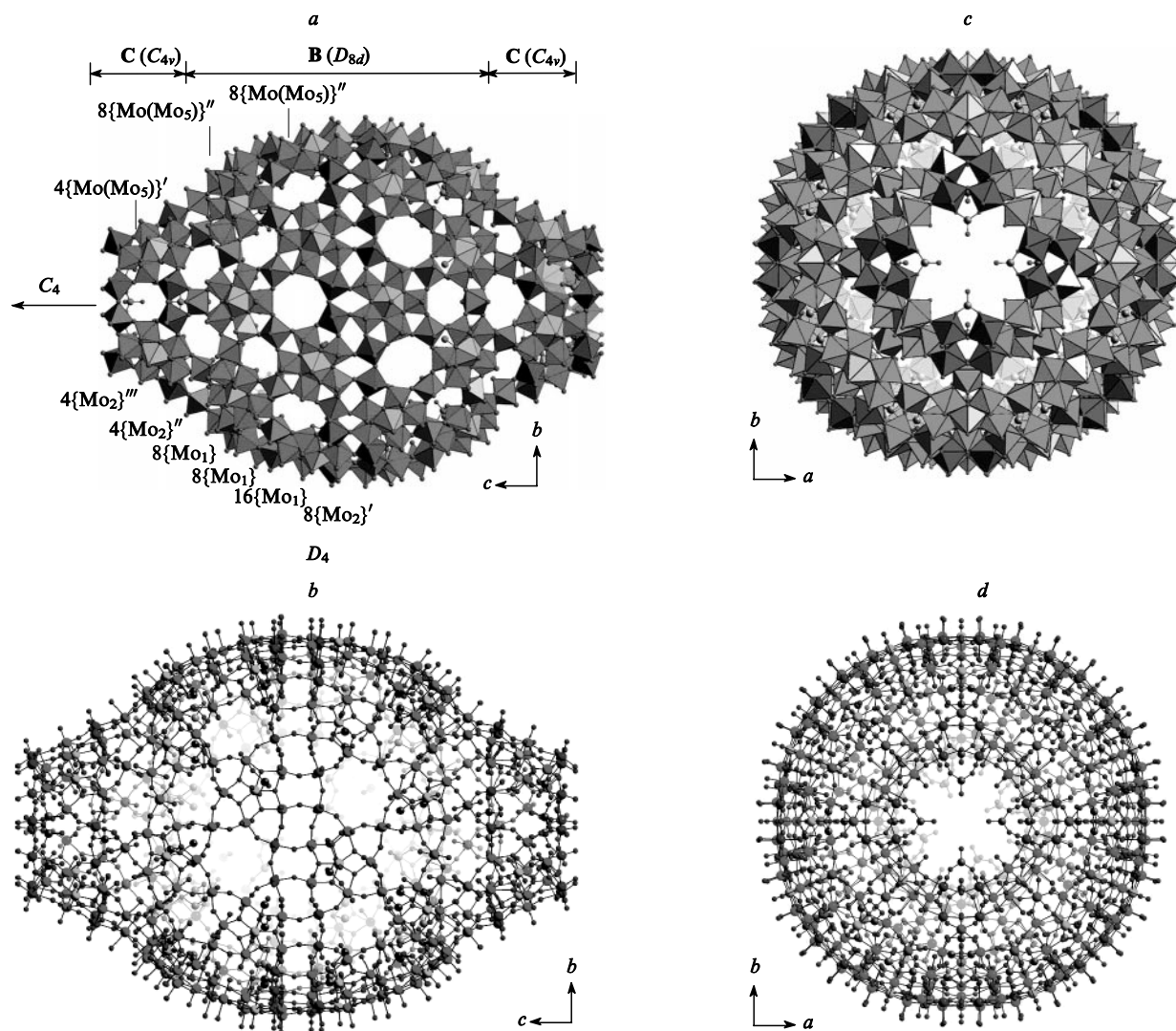


Рис. 17. Структура аниона $\{Mo_{368}\}$ в кристаллах в полиэдрическом (a, c) и атомном (b, d) представлениях.⁵⁷

Обозначены разные строительные блоки и участки с разной локальной симметрией; строительные фрагменты: $\{Mo_1\}$, $\{Mo_2\}$, $\{Mo(Mo_5)\}$.

мую гибкость и способны изменять форму при слабых изменениях соответствующих граничных условий в процессе синтеза; они могут приспосабливать свои размеры и формы друг к другу. Синтезирован гигантский оксомолибдатный кластер, по размеру соответствующий молекуле гемоглобина, который включает 386 атомов металла $\{Mo_{368}\}$ и 1880 атомов неметаллов (кроме водорода).⁵⁷ Он был получен в результате связывания 64 фрагментов типа $\{Mo_1\}$, 32 фрагментов типа $\{Mo_2\}$ и 40 фрагментов типа $\{Mo(Mo_5)\}$. Процесс формирования этого кластера сопровождается нарушением симметрии. Его структура включает гигантский смешанно-валентный кластерный анион (рис. 17) $[H_x\{Mo(Mo_5)_8\}\{Mo(Mo_5)\}_{32}\{Mo_2\}_{16}\{Mo_2\}_8\{Mo_2\}_8\{Mo_1\}_{164}]^{48-}$, где $\{Mo(Mo_5)_8\} \equiv \{Mo_6O_{21}(H_2O)_6\}$, $\{Mo(Mo_5)\} \equiv \{Mo_6O_{21}(H_2O)_3(SO_4)\}$, $\{Mo_2\}' \equiv \{Mo_2O_3(H_2O)_2\}$, $\{Mo_2\}'' \equiv \{Mo_2(O)_2(O_{br})_3(SO_4)\}$, $\{Mo_2\}''' \equiv \{Mo_2(O)_4(O_{br})(SO_4)\}$, $\{Mo_1\} \equiv \{MoO(H_2O)\}$, $x \approx 16$.

Соединение $Na_{48}[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}] \cdot ca \cdot 1000 H_2O$ кристаллизуется в пространственной группе $I4mm$ и содержит в элементарной ячейке два гигантских лимонобразных кластерных аниона, имеющих приближенную симметрию D_4 с почти сферическим центральным фрагментом $\{Mo_{288}O_{784}(H_2O)_{192}(SO_4)_{32}\}$ (фрагмент В) и двумя шапками $\{Mo_{40}O_{124}(H_2O)_{24}(SO_4)_8\}$ (фрагменты С). Фрагменты В и С обладают разной локальной симметрией — D_{4d}

и C_4 соответственно. Переход между двумя типами симметрии иллюстрирует рис. 17, a. Анион построен из 6 перечисленных строительных блоков, из которых формируется полость 2.5×4.0 нм. В ней может разместиться до 400 молекул воды. Применение гигантских кольцевых и сферических молекулярных нанокластеров позволяет, с одной стороны, переходить к более крупным кластерам с измененными свойствами, с другой — направлять химическую реакцию по выбранным центрам. Применение подобных систем весьма перспективно и для проведения реакции внутри полости гигантского кластера.

3. Критические размеры кластеров, образованных в твердофазных реакциях

Твердофазные нанокластеры входят во многие наноструктуры в виде основных единиц. Процессы, ведущие к образованию таких нанокластеров, весьма распространены. Например, это могут быть кристаллизация из раствора или расплава, спекание, различного рода мартенситные превращения, кристаллизация из аморфных систем, образование магнитных и сегнетоэлектрических доменов, спиновальный распад. Все эти процессы подчиняются законам термодинамики и сопровождаются явлениями упорядочения и самоорганизации.^{58, 59}

Организация кластеров в конденсированную наносистему во многом определяется способами их получения. Формирование наноструктуры из отдельных кластеров возможно путем компактирования или наноструктурирования массивного твердого тела. Эти способы имеют большое значение для создания наноматериалов на основе металлов, сплавов, оксидов, керамик и т.д. Кроме процессов формирования наноструктур важным аспектом исследования является изучение их механических, тепловых, электронных и магнитных свойств, определяющих качество и назначение многих конструкционных материалов.

а. Кластерная нуклеация в твердом теле

В процессе термического разложения соединения металла при температуре выше некоторой критической (пороговой) начинает формироваться подвижная активная реакционная среда, в которой зарождаются нанокластеры оксидов металла, например оксида железа. Формирование кластеров можно уподобить образованию зародышей из отдельных атомов в растворе или расплаве в ограниченном объеме (например, в объеме поры). Этот объем может определяться диффузионным ограничением, которое за время нуклеации (t) не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвинуться дальше, чем на расстояние $L \sim (Dt)^{1/2}$ (D — коэффициент диффузии). В данном случае именно этот размер можно считать размером окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды проникнуть не могут.

Для системы неконтактирующих кластеров зависимость свободной энергии Гиббса (ΔG_{fc}) от радиуса кластера (r) для одного кластера в процессе атомной нуклеации определяется формулой

$$\Delta G_{fc} = 4\pi r^2 \alpha_c - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_c \Delta \mu_c, \quad (21)$$

где α_c — плотность свободной поверхностной энергии кластера, ρ_c — плотность атомов железа в кластере, $\Delta \mu_c$ — изменение химического потенциала железа при переходе одного атома из маточной среды в структуру кластера. Необходимо отметить, что поверхностная энергия в данном представлении не зависит от размера кластера и выполнение соотношения (21) предполагает возможность применения термодинамики вплоть до размера кластера 1 нм.

Если на один кластер в смеси приходится N атомов, из которых n_0 атомы железа и среди них $n_c = (4/3)\pi r^3 \rho$ атомов железа находятся в структуре кластера, то при $N \gg n_0$

$$\Delta \mu_c = \Delta \mu_c^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N}. \quad (22)$$

Здесь $\Delta \mu_c^0$ — изменение стандартного химического потенциала железа при переходе одного атома железа в структуру кластера, измеренное в единицах kT .

На начальной стадии кластеры не контактируют друг с другом. Обозначив через $V_{fc} = (4/3)\pi r^3$ объем такого кластера, а через $S_{fc} = 4\pi r^2$ — его поверхность, выражение (21) можно переписать в виде

$$\Delta G_{fc} = \alpha S_{fc} - \left(\Delta \mu_c^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N} \right) V_{fc}. \quad (23)$$

Функция ΔG_{fc} имеет максимум в точке $r = r_{cr}$ и минимум в точке $r = r_{max}$ (рис. 18).

Выражение (23) характеризует этапы зарождения и роста кластера в слабо взаимодействующей системе неконтактирующих кластеров. При дальнейшем увеличении размеров кластеров они начинают касаться друг друга, что инициирует спекание. Начало спекания свидетельствует о сильном взаимодействии кластеров. Если расстояние между их центрами,

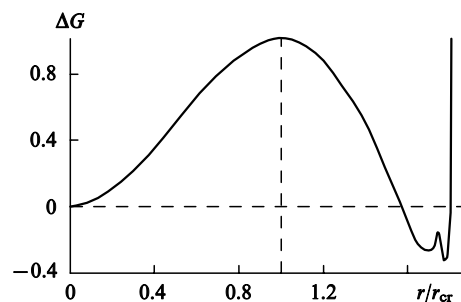


Рис. 18. Изменение свободной энергии Гиббса по мере увеличения размера кластера при нуклеации и последующем спекании для $r_t = 1.75 r_{cr}$.

равное $2r_t$, постоянно, то площадь поверхности S_{sc} и объем кластера V_{sc} , контактирующего с k соседями, достаточно точно определяют выражения

$$S_{sc} = 4\pi r^2 + k2\pi r(r_t - r), \quad (24)$$

$$V_{sc} = \frac{4}{3} \pi r^3 + k \frac{1}{3} \pi r(-2r^3 + 3r^2 r_t - r_t^3).$$

Соответственно, изменение свободной энергии Гиббса на стадии спекания, т.е. при $r > r_t$,

$$\Delta G_{sc} = \alpha S_{sc} - \left(\Delta \mu^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N} \right) \rho V_{sc}. \quad (25)$$

Таким образом, профиль изменения свободной энергии системы в расчете на один кластер во всем диапазоне изменений этой величины в случае $r < r_t$ определяется формулой (23), а в случае $r > r_t$ — формулой (25).

Для примера на рис. 18 приведена зависимость $\Delta G(r/r_{cr})$ для $r_t = 1.75 r_{cr}$. Представленная зависимость имеет три минимума, разделенные двумя максимумами. Минимум в точке $r = 0$ соответствует исходному состоянию маточной среды. После прохождения r_{cr} система переходит в первое устойчивое состояние $r = r_{max}$ и соответствует равновесному состоянию образовавшихся, но не контактирующих кластеров (это возможно, если $r_{max} < r_t$). Третий минимум отвечает системе спекающихся кластеров, каждый из которых имеет k контактов. Соответственно, первый максимум при $r = r_{cr}$ отвечает потенциальному барьеру нуклеации, а второй — потенциальному барьеру спекания. Вид потенциального барьера спекания для $k = 6$ и различных значений r_t отражен на рис. 19. При $r_t = 1.7 r_{cr}$ спекание происходит безбарьерно, при $r_t = 1.75 r_{cr}$, т.е. в менее плотно заселенной кластерами системе, переход к спеканию уже требует преодоления потен-

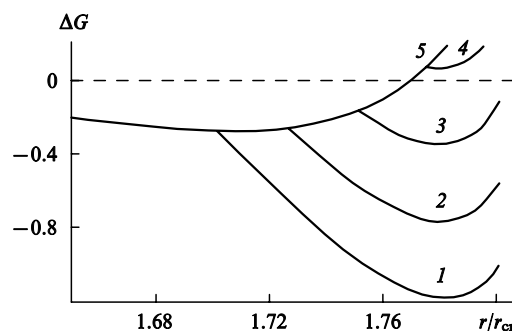


Рис. 19. Изменение свободной энергии Гиббса по мере увеличения размера кластера при спекании при разных значениях r_t . $r_t = 1.7 r_{cr}$ (1), $1.73 r_{cr}$ (2), $1.75 r_{cr}$ (3).

циального барьера, а в еще менее плотной системе при $r_t = 1.8 r_{cr}$ спекания вовсе не происходит, поскольку оно сопряжено с увеличением свободной энергии.

Таким образом, при образовании наносистемы можно выделить две основные стадии: на первой происходит слабое взаимодействие кластеров (от их зарождения до начала спекания), на второй — сильное взаимодействие кластеров (после начала спекания). При изменении характера межкластерного взаимодействия меняются многие свойства наносистемы; в частности, при сильном межкластерном взаимодействии и спекании появляются значительные межфазные напряжения. Эти напряжения генерируются при образовании промежуточной шейки за счет поверхностного натяжения⁶⁰ в соответствии с зависимостью $P = \alpha/x$, где α — поверхностное натяжение, x — радиус шейки при спекании кластеров. Полагая для оксида железа $\alpha \sim 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ и $x \sim 1 \text{ нм}$, получаем $P \sim 10^9 \text{ Па}$. Избыточное давление также развивается при наличии дефектов, дислокаций на межфазной границе и достигает для кластеров размерами $\sim 10 \text{ нм}$ величин порядка 10^9 Па . Напряжение и давление в системе сильно взаимодействующих нанокластеров — важнейшие параметры, обуславливающие формирование наноструктуры и ее свойства. Твердофазные нанокластеры металлов, оксидов и халькогенидов, видимо, можно получать путем проведения низкотемпературных твердофазных реакций, соблюдая определенные значения r_t и r_{max} .

Атомная нуклеация и последующее спекание могут сопровождаться кластерной нуклеацией, при которой из отдельных кластеров образуются агрегаты. Действительно, если рассмотреть изменение свободной энергии нуклеации из отдельных кластеров в агрегат (ΔG_{fa}) с радиусом R , как это было ранее для атомов (см. уравнение (21)), то

$$\Delta G_{fa} = 4\pi R^2 \alpha_a - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a \Delta \mu_a, \quad (26)$$

где α_a — поверхностное натяжение агрегата, $\Delta \mu_a$ — химический потенциал его образования, ρ_a — плотность агрегата.

Если на один агрегат в смеси приходится N атомов, из которых n_0 — атомы железа и среди них $n_a = (4/3)\pi R^3 \rho_a$ атомов находятся в структуре агрегата, то при $N \gg n_0$

$$\Delta \mu_a = \Delta \mu_a^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N}. \quad (27)$$

Здесь $\Delta \mu_a^0$ — изменение стандартного химического потенциала железа при переходе одного атома железа в структуру агрегата, измеренное в единицах kT . Если считать, что на начальной стадии кластерные агрегаты, подобно отдельным кластерам, не контактируют друг с другом, то, обозначив через $V_{fa} = (4/3)R^3$ объем такого агрегата и через $S_{fa} = 4\pi R^2$ площадь его поверхности, выражение (27) можно переписать в виде

$$\Delta G_{fa} = \alpha_a S_{fa} - \left(\Delta \mu_a^0 + \ln \frac{n_0 - n}{N} \right) V_{fa}. \quad (28)$$

Функция ΔG_{fa} , как и аналогичная функция для атомной нуклеации изолированного кластера (см. рис. 18), имеет максимум в точке $R = R_{cr}$ и минимум в точке $R = R_{max}$. Однако величины r_{cr} и R_{cr} должны существенно различаться. Действительно, для твердого тела с сильной ковалентной связью между атомами железа и кислорода поверхностное натяжение кластера оксида железа должно значительно превосходить поверхностное натяжение агрегатов кластеров, обусловленное слабыми ван-дер-ваальсовыми силами между ними. Значения поверхностного натяжения для таких агрегатов неизвестны, однако если принять поверхностное натяжение для нанокластера оксида железа порядка $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.^{61, 62}), а поверхностное натяжение кластерного агрегата полагать на уровне между $0.073 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, как для воды, и

$0.02 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁶³), как для молекул больших предельных углеводородов (эти граничные значения обусловлены водородными и ван-дер-ваальсовыми связями соответственно), то при сравнении уравнений (23) и (28) можно ожидать увеличения R_{cr} по сравнению с r_{cr} в 15–50 раз. Подобный вывод можно сделать также при сравнении энергий связи атомов железа и кислорода в кластере оксида железа ($\sim 2 \text{ эВ}$ — ковалентная связь) и энергий связи атомов инертных газов ($\sim 0.1 \text{ эВ}$ — ван-дер-ваальсово взаимодействие). Последнюю можно уподобить связи между кластерными агрегатами. Нуклеация может быть не единственным процессом кластерной агрегации. Можно предположить существование суперагрегатов, включающих несколько агрегатов, образование которых происходит в соответствии с уравнением (28), но с еще меньшими значениями поверхностного натяжения и, соответственно, с большими критическими радиусами.

6. Дизайн нанокластеров и наноструктур на основе комплексов оксидов железа

Изображения наноструктур кластеров оксида железа, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) при температуре разложения оксалаата железа (T_d), равной 210°C , приведены на рис. 20.

Профили сечений АСМ-изображения участка $600 \times 600 \text{ нм}$ по линиям 1 и 2 свидетельствуют, что при разложении формируются два типа наноструктур: крупные агрегаты размерами $\sim 300 \text{ нм}$ и более мелкие размерами $70\text{--}80 \text{ нм}$. При сканировании участка $300 \times 300 \text{ нм}$ наблюдали только один сорт агрегатов — размерами $70\text{--}80 \text{ нм}$. Оба масштаба изображения (и особенно масштаб

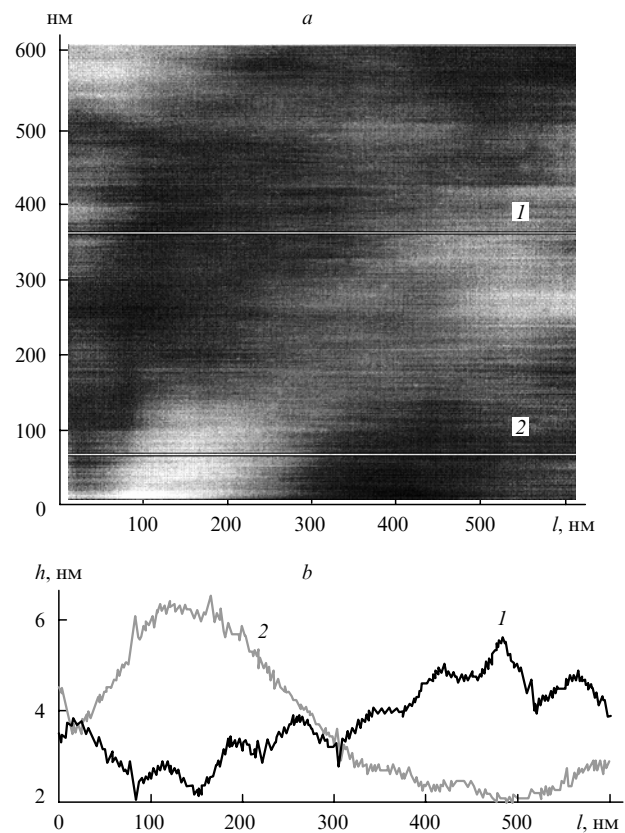


Рис. 20. АСМ-Изображение (а) и профили сечений 1 и 2 этого изображения (б) для наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа, полученной при температуре разложения оксалаата железа 210°C .

300 × 300 нм) показывают модуляцию профилей агрегатов (шероховатость), выраженную отдельными пиками (25–35 пиков), свидетельствующих о том, что агрегаты состоят из более мелких частиц — нанокластеров, размер которых можно оценить в пределах 2–3 нм. Однако метод АСМ не позволяет «заглянуть внутрь» кластерного агрегата и определить его структуру. С этой целью была применена мёсбауэровская спектроскопия ^{57}Fe .

Мёсбауэровские спектры той же наноструктуры приведены на рис. 21. При температуре измерения 4.2 К в спектре наблюдается магнитная сверхтонкая структура (СТС), характерная для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такая структура получена в простейшей модели обработки с применением двух систем магнитной СТС, соответствующим атомам на поверхности и внутри кластера. Повышение температуры приводит к размыванию спектра, уширению линий магнитной СТС и уменьшению индукции магнитного поля на ядре (B_{in}). Подобные спектры характерны для суперпарамагнитных нанокластеров. Это явление помогает оценить размер нанокластера, например, с помощью простейшего уравнения для суперпарамагнетизма

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{KV}{kT}, \quad (29)$$

где τ — время релаксации магнитного момента кластера, K — константа магнитной анизотропии, V — объем кластера, $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10}$ с. Время релаксации τ было оценено с использованием модели медленной релаксации по уширению

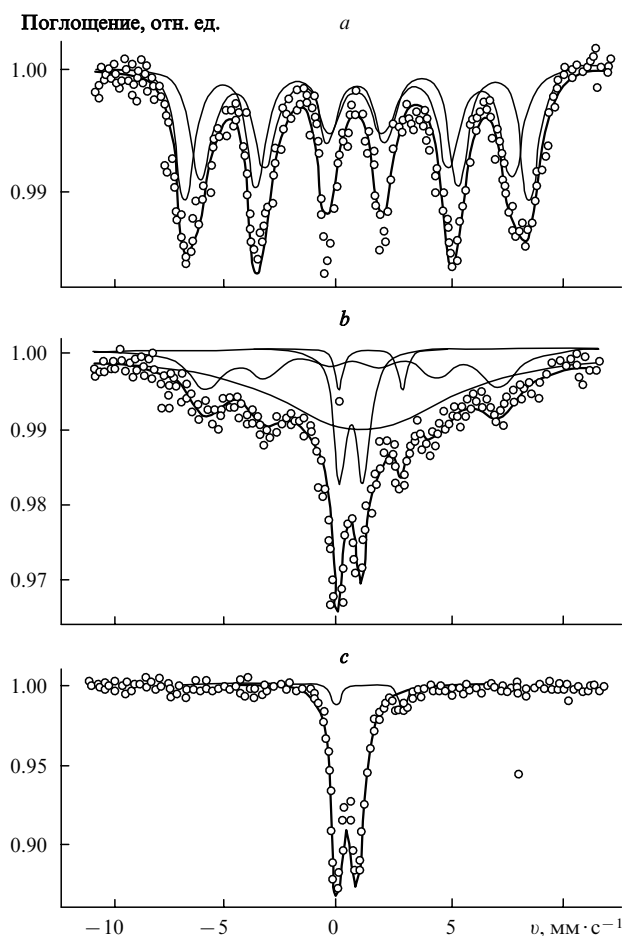


Рис. 21. Мёсбауэровские спектры наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа, полученной при температуре разложения оксидата железа 210°C, для температур измерения 4.2 (a), 25 (b), 80 К (c).

линий магнитной СТС.^{64,65} Для спектров нанокластеров, полученных при $T_d = 210^\circ\text{C}$, брали $\Gamma = 0.62$ и $5.12 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (Γ — ширина линии мёсбауэровского спектра), определенные из спектров при $T = 4.2$ и 25 К соответственно. Величина $\Delta\Gamma = 4.5 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 25 \text{ К}$ соответствует $\tau \approx 2.2 \cdot 10^{-9}$ с. Тогда для $\tau_0 = 10^{-9}$ при $T = 25 \text{ К}$ и $K = (1-2) \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ (см.⁶⁶) средний размер кластера составляет 1.4–1.7 нм. При температуре измерения, равной 78 К, значение τ уменьшается и в мёсбауэровском спектре наблюдается только квадрупольный дублет.

Результаты исследования с помощью АСМ более крупных кластеров, полученных при $T_d = 235^\circ\text{C}$, показали, что суперагрегаты, включающие кластерные агрегаты, не обра-

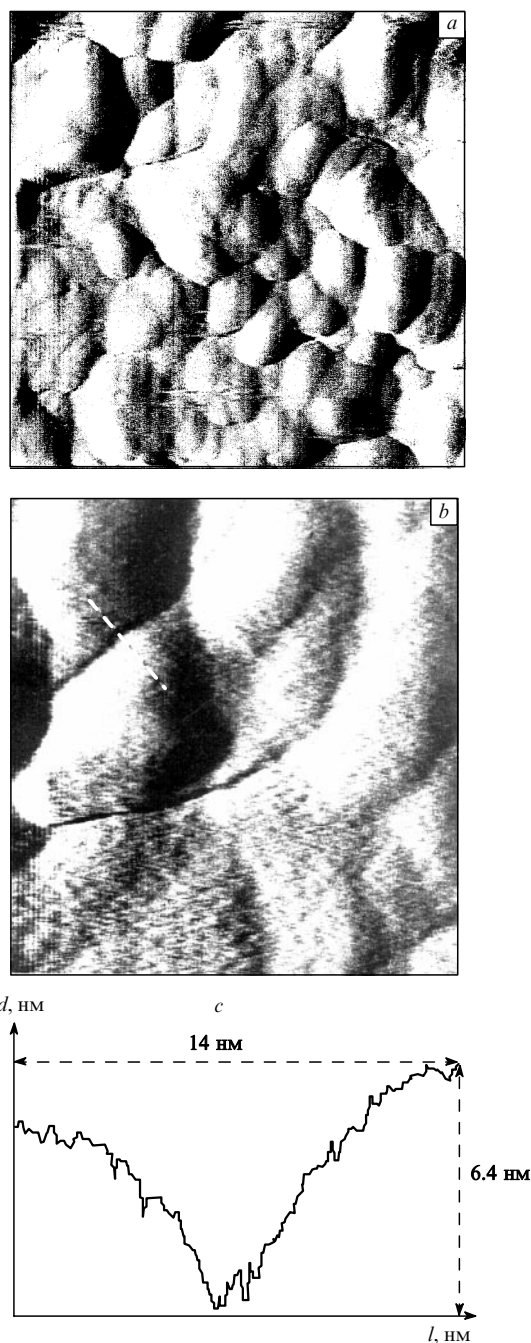


Рис. 22. АСМ-Изображения наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа.

a — область сканирования 500 × 500 нм; b — область сканирования 150 × 150 нм; c — профиль поверхности вдоль штриховой линии, изображенной на рис. 22, b.

зуются. Сохраняются кластерные агрегаты примерно таких же размеров (~ 80 нм), как нанокластеры, полученные при $T_d = 210^\circ\text{C}$. «Начинку» таких агрегатов труднее увидеть, однако, согласно данным мёссбауэровской спектроскопии, для наноструктуры, полученной при $T_d = 235^\circ\text{C}$, суперпарамагнитный переход наблюдается при более высокой температуре (100 К); оценочное значение размера нанокластера $\sim 4-7$ нм.

АСМ-Изображения кардинально меняются при спекании нанокластеров. АСМ-Изображения и профили нанокластеров на начальной стадии спекания при $T_d = 265^\circ\text{C}$ приведены на рис. 22. При исследовании участка поверхности 500×500 нм в системе сильно взаимодействующих кластеров оценены их размеры, составившие 30–50 нм; при более крупном масштабе (150×150 нм) и изучении профиля двух контактирующих нанокластеров найдены полуширина (14 нм) и высота (6.4 нм) выступающей части кластера. Мёссбауэровские спектры такой нанокластерной структуры (рис. 23) резко отличаются от аналогичных спектров двух рассмотренных выше наноструктур. Несмотря на отсутствие суперпарамагнитной релаксации, для таких больших кластеров расчеты по формуле (29) приводят к значениям $\tau \gg 10^{-8}$ с, а в спектрах вплоть до 100 К наблюдается дублет, характерный для парамагнитного или суперпарамагнитного состояния вещества. При обработке мёссбауэровских спектров при $T = 78$ К выявлены две сверхтонкие магнитные структуры, соответствующие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При 120 К и более высоких температурах (вплоть до комнатной) мёссбауэровские спектры могут состоять из одной системы магнитной СТС и квадрупольного дублета. Для серии мёссбауэровских спектров с магнитной СТС (см. рис. 23) характерна трансформация ее в квадрупольный дублет, по всем данным соответствующий парамагнитному

состоянию вещества при температурах значительно ниже точек Кюри или Нееля ($T_C = 965$ К, $T_N = 865$ К) для массивных $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно. Трактовка этого результата будет дана ниже.

АСМ-Изображения более крупных нанокластеров, полученных при $T_d = 500^\circ\text{C}$, показали формирование наноструктуры, включающей сильно взаимодействующие нанокластеры с размерами ~ 300 нм в состоянии спекания. Мёссбауэровские спектры такой системы при комнатной температуре соответствуют уже массивному $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

III. Критические характеристики и свойства нанокластеров и наноструктур

1. Тепловые свойства

а. Термодинамика плавления кластера

Состояние кластера может быть рассмотрено с помощью простой термодинамической модели, позволяющей предсказать ряд его необычных свойств.^{36, 67, 68} Разность свободных энергий кластера в жидком и твердом состояниях определяется уравнением

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta\alpha + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta\mu, \quad (30)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_s$ — разность поверхностных энергий, $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$ — разность химических потенциалов для жидкого и твердого состояний кластера. Очевидно, что при плавлении $\Delta\alpha < 0$, а $\Delta\mu > 0$. Зависимость $\Delta G = f(r)$ представлена на рис. 24.

Критический размер кластера, отвечающий переходу из твердого состояния в жидкое ($\Delta G = 0$) определяется по формуле

$$r_{cr} = 3 \frac{\Delta\alpha}{\rho \Delta\mu}. \quad (31)$$

При $r < r_{cr}$ кластер находится в жидком состоянии. Из уравнения (31) 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 для свободного кластера значение $\Delta\alpha$ должно быть максимальным. Любые межкластерные взаимодействия будут приводить к уменьшению этой величины, а следовательно, и критического размера кластера, определяющего область возможных флуктуаций твердого и жидкого состояний.

Стабильность кластера можно характеризовать соответствующими данному значению $\Delta\mu = f(p, T)$ изменениями

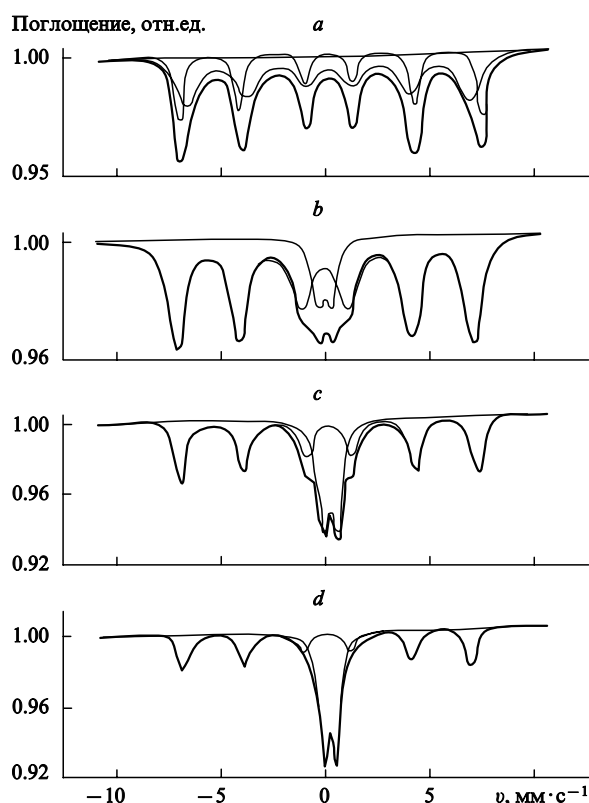


Рис. 23. Мёссбауэровские спектры наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа, полученной при температуре разложения оксидата железа 265°C , для температур измерения 77 (a), 120 (b), 160 (c) и 300 К (d).

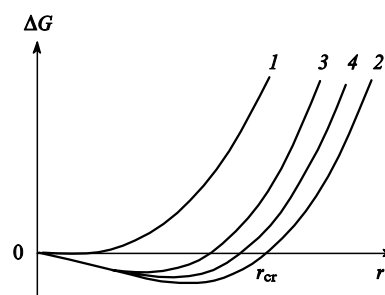


Рис. 24. Изменение свободной энергии Гиббса для ансамбля отдельных атомов в твердом теле (1), для изолированного кластера (2) и системы взаимодействующих кластеров (3, 4), находящихся в твердом и жидком состояниях, в зависимости от размера кластера. 3 — взаимодействующие кластеры, 4 — кластеры после действия сурфактантов (ПАВ).

давления $\delta P = P_0 - P$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, вследствие которых фазы приводятся в равновесие при заданном размере кластера (P_0 и T_0 — соответственно 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

$$\frac{\partial \mu_l}{\partial P} = V_l,$$

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial P} = V_s$$

(V_l и V_s — молекулярные объемы кластера в жидком и твердом состояниях), получим

$$\Delta\mu \approx -(V_l - V_s)\delta P. \quad (32)$$

Воспользовавшись формулой Клайперона – Клаузиуса

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{q}{T_0}(V_l - V_s), \quad (33)$$

где q — скрытая теплота фазового перехода, можем записать

$$\Delta\mu \approx -\frac{q\delta T}{T_0}. \quad (34)$$

Подставив уравнение (34) в выражение (31), получим гиперболическую зависимость изменения температуры фазового перехода в кластере от его радиуса

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx -3 \frac{\Delta\alpha}{\rho q r}. \quad (35)$$

Зависимость (35) свидетельствует о понижении температуры плавления при уменьшении размера кластера. С учетом зависимостей, представленных на рис. 24, можно заключить, что при заданных температуре и давлении среды исходно стабильная структура кластера ($\Delta\mu > 0$) становится метастабильной при $r < r_{cr}$.

Понижение температуры плавления (вплоть до комнатной) с уменьшением размера кластеров наблюдалось для нанокластеров золота, олова, CdS и др.^{69–71} Кроме того, для пленок олова с помощью электронной микроскопии было обнаружено⁷⁰ разделение точек плавления и заморозки кластера, а также существование особого состояния твердое тело – жидкость, в котором кластеры обладают повышенной подвижностью в промежуточной области температур.

Особенности плавления кластеров изучены на примере нанокластеров оксида железа. На рис. 25 приведены результаты исследований с помощью метода мёссбауэровской спектроскопии нанокластеров оксида железа, полученных в

твердофазной реакции термического разложения оксалата железа. Для нанокластерной системы γ -оксидов железа температурная зависимость спектральной площади имеет минимум при $T_d \approx 488$ К. Значение T_d связано со средним размером кластера оксида железа: при увеличении размера кластера от 1–2 до 6–8 нм T_d повышается от 488 до 508 К.

Правая ветвь спектра, представленного на рис. 25, связана с уменьшением спектральной площади (при понижении T_d) и возрастанием атомной подвижности в кластере. Следует отметить, что в спектрах оксида железа отсутствует «широкая компонента», отвечающая движению кластера как целого в результате, например, диффузии. Левая ветвь на кривой $A = f(T_d)$ (см. рис. 25) связана с дальнейшим снижением T_d и, соответственно, с уменьшением размеров кластеров вплоть до их исчезновения и появления отдельных атомов, димеров и тримеров Fe^{3+} (см. рис. 24, кривая 1). Таким образом, минимум на кривой зависимости $A = f(T_d)$ при $T_d = 488$ К, вероятно, связан с началом образования кластеров оксида железа с пониженной температурой плавления.

Как отмечено выше, состояние поверхности кластеров определяется поверхностной энергией, и межкластерные взаимодействия должны приводить к ее понижению. Межкластерные взаимодействия также влияют на межкластерную атомную динамику, однако под действием ПАВ они могут быть ослаблены; спектральная площадь значительно уменьшается после действия ПАВ. Таким образом, ослабление межкластерных взаимодействий приводит к увеличению кластерной подвижности и к понижению температуры плавления. По формуле (31) можно оценить значение r_{cr} , отвечающее началу плавления кластеров γ -оксида железа, и сравнить его с экспериментально найденным из мёссбауэровских спектров. Используя для γ -оксида железа значения $\rho = 5.18 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ (см.⁶³), $\Delta\alpha \approx 1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.⁶²) и $q \approx 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁶³), получим

$$r = \frac{aT_0}{\delta T}, \quad (36)$$

где $a = 0.1 - 1.0$ нм. При $T_m = 300$ К значение r составляет 0.1–1.2 нм, что хорошо согласуется со значениями 1–2 нм, найденными из мёссбауэровских спектров.

Отметим также, что эффект адсорбционного понижения прочности вещества (эффект Ребиндера), проявляющийся на атомно-молекулярном уровне за счет смачивания и деформации поверхности под действием ПАВ, можно объяснить возникновением особого переходного состояния твердое тело – жидкость, в котором атомы обладают повышенной подвижностью.

6. Квантово-статистическая модель плавления кластеров

Термодинамическая модель плавления кластеров отличается простотой, однако она ничего не говорит о том, что происходит с веществом кластера при его переходе из твердого в жидкое состояние, что представляет собой предсказываемое новое твердо-жидкостное состояние и каков критический размер кластеров, при котором возникает это состояние.

Рассмотрим некоторые характеристики твердого и жидкого состояний. Для жидкости, в отличие от твердого тела, характерна способность менять форму. Жидкость неупруга и меняет форму под действием незначительных сил. Твердое тело обладает упругостью к действию довольно значительных сил, но после определенного предела оно разрушается. Податливость жидкости предполагает наличие мягких мод атомного движения, и большинство частот колебаний атомов гораздо ниже характерных частот колебаний атомов в кристаллической решетке твердого тела ($10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Если перенести эти рассуждения на кластер, то можно ожидать, что жидкий кластер обладает плотностью состояний, соответствующих более низким частотам, а также более

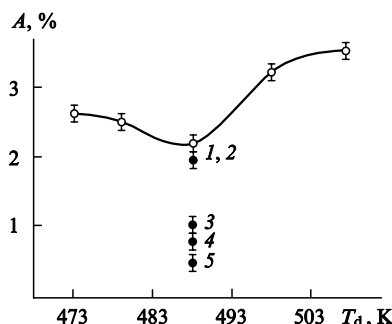


Рис. 25. Изменение спектральной площади мёссбауэровского спектра (A) наносистемы, сформированной из кластеров оксида железа, образовавшихся при разложении оксалата железа, в зависимости от температуры разложения T_d .

Светлые точки — экспериментальные данные, темные точки соответствуют действию сурфактантов: 1 — этанол, 2 — изопропиловый спирт, 3 — ПАВ Twin-65, 4 — бутанол, 5 — додецилсульфат натрия.

низким частотам переходов между состояниями и мелкими потенциальными ямами, ограничивающими такие состояния. Это позволяет низкоэнергетическим модам совершать медленные движения, ведущие к перестройке и изомеризации жидкого кластера. Другие структурные характеристики, различные для твердых тел и жидкостей, — угловые и радиальные корреляционные функции. В случае твердых тел на этих функциях ярко выражены пики, соответствующие ближайшим соседям и соседям, следующим за ближайшими. Для жидкостей характерен размытый пик, отвечающий ближайшим соседям, и едва очерченные пики, соответствующие более удаленным атомам. Эти критерии применимы и для кластеров при идентификации твердого или жидкого состояний кластера. Характеристикой различия твердого и жидкого состояний кластера может служить также легкость обмена одного атома или молекулы на такую же, но в другом месте кластера, и, соответственно, время такого обмена. Кластеры большинства веществ находятся в твердом состоянии при низких температурах и энергиях или в жидком состоянии при высоких температурах и энергиях. Кластеры могут не проявлять ни твердого, ни жидкого состояний, а находиться в некотором промежуточном состоянии «слякоти». Такое состояние может быть обнаружено и изучено, например, в компьютерных экспериментах.

Исследование фазового равновесия кластеров может быть основано на термодинамическом и динамическом подходах, что определяется характеристическими временами компьютерных операций. Для статического равновесия можно привлечь термодинамический подход, а именно — рассматривать изменение свободной энергии Гельмгольца (ΔF) для ансамбля кластеров, каждый из которых включает, например, n атомов,

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S, \quad (37)$$

где ΔE — изменение внутренней энергии при изменении состояния вещества, энтропия S рассчитывается по формуле

$$S = kT \ln Z, \quad (38)$$

где

$$Z = \sum g_i \exp \frac{E_i}{kT} \quad (39)$$

— парциальная функция, задающая распределение по состояниям системы, g_i описывает вырождение уровня энергии E_i . Квантово-статистическому вычислению функции $Z = f(T)$ посвящено огромное число работ. Зная эту функцию, можно определить практически все параметры равновесной системы с числом состояний N при данной температуре T . Для кластера, у которого значительно меньше по сравнению с массивным твердым телом число n , естественно, появляются перспективы вычисления Z . Так, при известных колебательных и вращательных уровнях кластера и степенях их вырождения можно вычислить свободную энергию кластера.

Энергетическое распределение состояний для твердого тела и жидкости существенно различается. При низких температурах плотность состояний больше для твердого тела, чем для жидкости, однако при высоких температурах ситуация меняется. Равновесный переход из твердого в жидкое состояние происходит при температуре T_{eq} . Таким образом, при низких температурах изменение энергии ΔE определяется колебательными и вращательными уровнями твердого тела. С повышением температуры определяющую роль начинает играть энтропийный фактор, т.е. разупорядочение движений, что характерно для жидкости. Значение T_{eq} (или температуры 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. Температурная зависимость $\ln Z$, соответствующая этой модели, представлена на рис. 26.

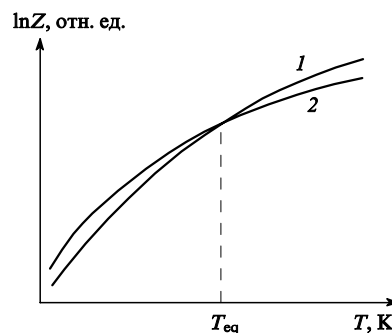


Рис. 26. Схематичное представление зависимости парциальных функций (Z) для твердого (1) и жидкого (2) кластеров с изменением температуры.

Фактически, если имеется модель расчета энергетических уровней и их вырождения, то можно вычислить энергию и другие термодинамические параметры как некоторые усредненные термодинамические характеристики, которые могут быть более надежными, чем определенные для индивидуальных уровней энергии и вырождений.

Кроме исследования твердого и жидкого состояний кластеров большой интерес представляет переходная между ними область и условия стабильности этих двух форм. Необходимо вычислить их свободные энергии и определить минимумы, отвечающие стабильным состояниям. В качестве параметра, определяющего минимум свободной энергии, используют характеристику, соответствующую степени нежесткости кластера. Параметр нежесткости (γ) может быть определен, например, феноменологически — путем сравнения двух выделенных спектроскопических частот — или на микроскопическом уровне — путем определения неупорядоченности и плотности дефектов. Оба пути определения должны давать крайние случаи — жесткого твердотельного ($\gamma = 0$) и нежесткого жидкоподобного ($\gamma = 1$) состояния.⁷² При введении этого нового параметра энергии состояния парциальные функции и свободные энергии становятся функциями γ .

Для расчета твердого состояния можно использовать модели Эйнштейна, Дебая или модель гармонического осциллятора, которые дают качественно правильный результат для описания равновесного состояния кластера. Для расчета жидкого состояния используют модель Гартенхауза — Шварца,⁷² первоначально предложенную для атомного ядра. Эта модель парного взаимодействия дает эквидистантно расположенные уровни энергии со степенью вырождения $(3n - 3)$ для кластера из n атомов. Анализ результатов, полученных с использованием данной модели, показал, что плотность состояний кластера меняется неодинаково при возрастании температуры и энергии; при высоких температурах плотность состояний жидкого кластера становится больше. При рассмотрении изменения свободной энергии $F(T, \gamma)$ с повышением температуры следует учесть следующее: при низких температурах заселены только низколежащие уровни для твердофазного состояния кластера; свободная энергия должна быть монотонно возрастающей функцией γ ; свободная энергия твердого состояния ниже, чем жидкого. Однако если температура увеличивается, свободная энергия вблизи нежесткого предела изменения параметра γ уменьшается из-за большего вклада члена $T\Delta S$ в выражении для свободной энергии (37) за счет большого числа доступных нежестких форм кластера. В таком случае вблизи нежесткого предела изменения γ при некоторой температуре

$$\frac{\partial F(T, \gamma)}{\partial \gamma} = 0.$$

Эта температура названа температурой замерзания (T_f). Твердофазное состояние стабильно только при температурах ниже T_f , выше этой температуры $F(T, \gamma)$ имеет два минимума — один вблизи $\gamma = 0$, другой вблизи $\gamma = 1$. Каждый минимум соответствует локально стабильной форме, которую можно сравнить, например, с одним из стереоизомеров. В системе в равновесии будут находиться две формы — твердая и жидкая — соотношение которых

$$\frac{[\text{твердая форма}]}{[\text{жидкая форма}]} = K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (40)$$

где $\Delta F = F_{\text{liq}} - F_{\text{sol}}$.

Две формы существуют в динамическом равновесии, при котором кластер находится какое-то время либо в твердом, либо в жидком состоянии. При температуре равновесия T_{eq} значение ΔF равно 0 и отношение (40) равно единице, при температурах ниже T_{eq} , но выше T_f , преобладает твердофазное состояние, при температурах выше T_{eq} преобладает жидкое состояние. С повышением температуры энергия системы уменьшается до тех пор, пока температура не достигнет величины T_m . Выше T_m существует только жидкое состояние кластера, зависимость $F(T, \gamma)$ монотонна и уменьшается с увеличением γ .

Зависимости свободной энергии от γ при разных температурах, включая T_f , T_m , представлены на рис. 27. Учитывая приведенные зависимости, можно представить случаи, когда один из кластеров имеет определенную температуру замерзания, ниже которой стабильны только твердофазные формы, и определенную температуру плавления, выше которой стабильны только жидкие формы. Необходимо отметить, что для кластера температуры плавления и замерзания не совпадают.

Приведенное выше описание, в принципе, пригодно для кластеров, которые обладают отчетливыми твердой и жидкой формами и которые находятся продолжительное время как в одном, так и в другом состоянии, достаточное для того, чтобы их можно было зафиксировать. В действительности немногие кластеры удовлетворяют данным условиям.⁷³ На примере простейших кластеров из атомов инертных газов показано, что это верно для Ag_7 , Ag_{13} , Ag_{15} и Ag_{19} . Другие кластеры — Ag_8 и Ag_{14} — имеют поверхность потенциальной энергии в форме потенциальной ямы с большими «изношенными» ступеньками, которые не позволяют образовывать стабильные твердые или жидкие состояния. Еще один тип

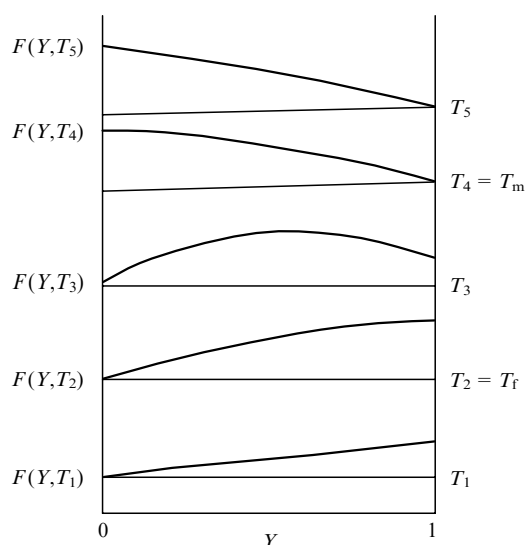


Рис. 27. Изменение свободной энергии в функции параметра жесткости γ для нескольких температур.

кластера — Ag_{17} — совершает быстрые флуктуации из твердого в жидкое состояние, так что вообще не приходится говорить о существовании твердой и жидкой фаз, а можно говорить о состоянии «слакотии».

Интересен и временной аспект существования твердой и жидкой фаз в кластерах и переходов между ними. Сколько надо времени, чтобы наблюдать фазу? В рамках термодинамического подхода, естественно, нельзя ответить на этот вопрос, необходимо вернуться к динамике процесса. Все должно определяться временем установления равновесия процесса (временем релаксации) и временем измерения. При временах наблюдения, больших по сравнению со временем релаксации, можно получать усредненную по времени картину от отдельных фаз; при меньших временах — картины, характерные для данной температуры с меняющимся соотношением фаз. Экспериментальные данные о плавлении кластеров и о существовании твердо-жидкого состояния соответствовали приведенным выше большим временам наблюдения ($> 10^{-7}$ с). Аналогичные данные получены путем измерения ширины спектральных линий в оптическом диапазоне. Так, линии молекулы-меток, например карбазола, прикрепленных к кластерам аргона, уширились и сдвигались в сторону меньших частот, что интерпретировали как плавление кластеров аргона.⁷⁴

2. Дефекты и напряжения в наноструктурах

Возникновение многочисленных дислокаций, дефектов и межкластерных напряжений в наноструктурах обусловлено наличием протяженных межфазных границ. Плотность межфазных границ (и связанных с ними дислокаций) может достигать значительной величины; например, для наноструктуры, состоящей из кластеров размером 7 нм, эта плотность составляет $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Межкластерные взаимодействия или контакты кластера с соседями создают напряжения и избыточное давление на границах кластеров. Кроме того, если считать, что концентрация дислокаций в кластере определяется отношением площади его поверхности к объему, то плотность избыточной энергии кластера (ϵ_d) будет равна³⁶

$$\epsilon_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{R_0} \frac{1}{r}, \quad (41)$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса, характеризующий смещения атомов краевых дислокаций ($b = a/\sqrt{2}$, a — постоянная решетки); ν — коэффициент Пуассона (обычно 0.3); R — максимальное расстояние, на котором еще сохраняется влияние дислокаций; R_0 — минимальный размер дислокации; r — размер кластера.

Таким образом, плотность избыточной энергии в этом приближении убывает с увеличением размера кластера и для массивного материала стремится к нулю. Следует отметить, что применимость данного подхода для нанокластеров малых размеров ограничивается толщиной поверхностного слоя кластера (равной, например, постоянной решетки a), т.е. уравнение (41) может быть использовано только для расчета избыточной энергии кластеров при $r > a$.

При исследовании влияния дефектов и дислокаций на свойства наноструктур представляет интерес рассмотреть связь размерного фактора наносистемы и плотности дефектов в ней. В данном случае также эффективен термодинамический подход, учитывающий химический потенциал и избыточную энергию поверхности кластера. Избыточная энергия приводит к возникновению избыточного давления, которое для кластера размером 1 нм составляет 1 ГПа. Нанокластер рассматривается в среде атомов основной атомной структуры и дефектов (атомов примеси, вакансий, дислокаций). Принимается, что главным источником дефектов является поверхность кластера и что дефекты могут перераспределяться между атомами внутри кластера и на

межфазных границах, а также в междоузельной среде. Для дефектов внутри кластера химический потенциал можно записать в виде

$$\mu_v = \mu_v^0(P) + kT \ln c_v, \quad (42)$$

где P и c_v — давление и концентрация дефектов внутри кластера, μ_v^0 — значение стандартного химического потенциала. Химический потенциал для междоузельной среды записывается как

$$\mu_s = \mu_s^0(P_0) + kT \ln c_s, \quad (43)$$

где P_0 , c_s — давление и концентрация дефектов в междоузельной среде, μ_s^0 — значение стандартного химического потенциала. При равновесии

$$\mu_v = \mu_s \quad (44)$$

предполагается, что суммарное количество дефектов в наноструктуре (c_0) постоянно, поэтому концентрации c_s и c_v не независимы, а связаны друг с другом соотношением

$$c_s = c_0 - \frac{1}{q} c_v, \quad (45)$$

где $q(r) = (1 + R/r)^3 - 1$ (R — толщина слоя междоузельной среды).

Разность давлений внутри и вне кластера сдвигает равновесие в наносистеме, при этом

$$\mu_v^0(\delta P) = \mu_v^0(0) + \delta P v, \quad (46)$$

где v — объем дефекта, $\delta P = P - P_0 = 2\alpha/r$ (α — среднее значение поверхностного натяжения), тогда

$$\frac{c_v}{c_0} = \left\{ \frac{1}{q(r)} + \exp \left[\frac{\Delta \mu^0(P_0) + 2\alpha v/r}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (47)$$

Зависимость c_v/c_0 для кластеров различного размера, рассчитанная в единицах r/a , где a — постоянная решетки, представлена на рис. 28. В расчетах полагалось, что $a = 2 \cdot 10^{-10}$ м для металла и $5 \cdot 10^{-10}$ м для оксида, $\alpha = 1$ Н·м, объем дефекта $v \sim a^3$, $\Delta \mu^0 = 0$. Максимальная концентрация дефектов относится к кластерам с размерами 10–50 нм, следовательно, такие кластеры обладают максимальной избыточной энергией. Рассмотренную модель легко объяснить следующим образом. В случае кластеров с размерами ~ 100 нм концентрация дефектов низка из-за их малой удельной поверхности, в случае кластеров с размерами < 10 нм удельная поверхность велика, однако поверхностное давление «выжимает» дефекты из объема кластера, поэтому малые кластеры представляют собой бездефектные объекты, что подтверждено экспериментально.

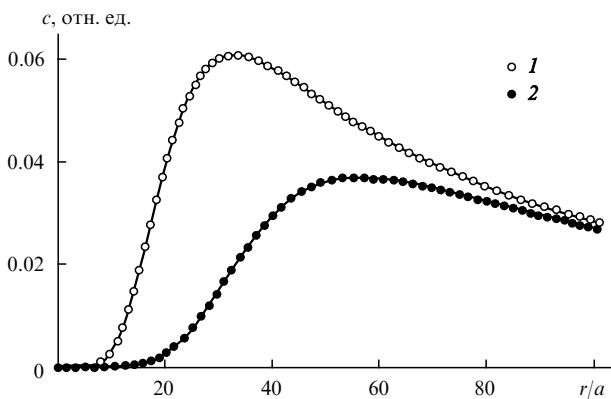


Рис. 28. Зависимости концентрации дефектов в кластере от относительного радиуса кластера для оксидов (1) и металлов (2).⁷⁵

Наличие дефектов в наноструктурах и их связь со структурными превращениями в наносистемах определяются как макроскопическими методами (например, путем измерения скорости диффузии радиоактивной метки через макрослой вещества или суммарной магнитной восприимчивости наносистемы), так и микроскопическими методами (такими, как аннигиляция позитронов или мёсбауэровская спектроскопия).^{76, 77}

3. Механические свойства нанокластеров и наноструктур

Среди механических свойств нанокластеров и наноструктур необходимо отметить их высокую твердость и сверхвысокую пластичность. Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более прочного материала. Твердость по Виккерсу (H_V), используемая далее для характеристики наноматериалов, измеряется по глубине отпечатка на поверхности после снятия напряжения и определяется в основном пределом текучести материала σ . Размер зерен материала в значительной степени характеризует его микротвердость, которая изменяется в соответствии с законом Холла – Петча,^{78, 79}

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}, \quad (48)$$

где σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций в массивном материале, k — некоторая постоянная. При температурах, значительно более низких, чем температура плавления вещества, его твердость по Виккерсу пропорциональна пределу текучести. Тогда

$$H_V \approx H_0 + k d^{-1/2}, \quad (49)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется за счет диффузионного скольжения, то при температурах, значительно более низких, чем температура плавления, уравнение скорости деформации имеет вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{b\sigma v R D}{k_B T d^3}, \quad (50)$$

где b — коэффициент пропорциональности, σ — приложенное напряжение, v — атомный объем, R — толщина границы зерна, D — коэффициент диффузии по границам зерен.⁸⁰

Если распространить действие уравнений (48)–(50) на нанокластеры, выступающие в роли зерен, то можно полагать, что механические свойства наноструктур должны сильно отличаться от свойств массивных материалов. С уменьшением размера кластера прежде всего должна возрастать твердость наноструктуры. Вместе с тем при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов, при усилении которого скорость деформации значительно увеличивается. Прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между пределом текучести и скоростью деформации, поэтому должен существовать критический размер кластера, меньше которого твердость наноматериала не будет возрастать. Еще одним фактором, способствующим повышению скорости деформации, следует считать увеличение коэффициента диффузии с уменьшением размера кластера.

Твердость наноструктуры может превышать твердость крупнозернистых материалов в несколько раз. Так, для металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni наблюдалось увеличение твердости с уменьшением размера кластера до 4–6 нм согласно закону Холла – Петча. Однако если увеличивать размер нанокластеров на одном образце путем его отжига, то закон Холла – Петча выполняется только для $d > 12–20$ нм.⁸¹

Большой интерес представляет исследование сверхвысокой пластичности оксидов металлов и керамики. Используя свойство сверхпластичности, можно достигать высокой точ-

ности размеров керамических изделий сложной формы, например с внутренними полостями и меняющейся кривизной. Сверхвысокая пластичность появляется при переводе материала в наноструктурированное состояние, кроме того, она возрастает при наличии между наночастицами прослоек аморфной фазы и разориентировании границ нанокристаллических зерен. Сверхвысокая пластичность керамики проявляется при размерах зерен < 1 мкм, причем с повышением температуры размер зерен сохраняется.⁸²

Высокую прочность и сверхпластичность можно объяснить, используя приведенную выше экстремальную зависимость концентрации дефектов и, следовательно, избыточной энергии от размера кластера (см. рис. 28). Действительно, в наносистемах, построенных из малых кластеров размером < 10 нм (без учета диффузионной подвижности), дефекты и дислокации немногочисленны; такие системы проявляют рекордную прочность. В то же время в наносистемах, построенных из кластеров промежуточных размеров $10 < d < 100$ нм, число дефектов максимально, что обуславливает их рекордную пластичность. Таким образом, для получения сверхтвердых материалов надо использовать наносистемы, сформированные из нанокластеров с $d < 10$ нм, а сверхпластичных — наносистемы из нанокластеров с $10 < d < 100$ нм.

4. Электронно-оптические свойства

а. Электропроводность наноструктур

Переход от массивного материала к наноматериалу происходит с разделением электронных зон на подзоны и отдельные электронные уровни. Переход от отдельных атомов и молекул к нанокластерам сопровождается расширением отдельных уровней до зон. Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризует эффекты квантового ограничения в нанокластерах. С уменьшением размера кластера под влиянием таких эффектов электропроводность снижается и появляется кулоновский барьер для одноэлектронного перехода между уровнями, разделенными энергией $> kT$. Этот барьер определяется энергией электростатического взаимодействия иглы туннельного микроскопа, используемого для исследования одноэлектронной проводимости кластеров,

$$E = \frac{e^2}{2C}, \quad (51)$$

где $C \sim r$ — емкость системы кластер–игла. Таким образом получены ступенчатые вольт-амперные характеристики проводимости для кластеров размером в несколько нанометров, причем число ступеней и их высота возрастают с уменьшением размера кластера и понижением температуры. Уменьшение размера кластера сопровождается потерей его металлических свойств и переходом в непроводящее молекулярное состояние, начиная с некоторого критического размера.

Одноэлектронные переходы между кластерами могут быть инициированы с помощью, например, теплового возбуждения. Такие переходы позволяют оценить критический размер кластера: если принять в формуле (51), что $C = d_{\text{ср}}$ и энергия электронного перехода $E_e \geq kT$, то при 300 К критический размер кластера будет $\sim 2-3$ нм, а при 4.2 К он будет ~ 200 нм. Оценочное значение критического размера кластера при низких температурах почти на порядок величины превосходит размеры коллоидного кластера — 17 нм. Это связано с возникновением электронных зон в таких кластерах и неприменимостью одноэлектронной модели переноса. Такая оценка значительно превышает и результаты, полученные при высоких температурах для ртути.

Ослабление проводящих свойств связано также с рассеянием электронов проводимости на поверхности кластера, которое усиливается с уменьшением его размера, что затрудняет выделение одноэлектронной проводимости и определение критического размера кластера для одноэлектронной проводимости. При объединении нанокластеров в наноструктуры сохраняются факторы, способствующие уменьшению числа носителей зарядов и их рассеянию на междоузельных границах, однако появляются новые факторы, которые могут вызвать туннельные электронные переходы между соседними нанокластерами, наличие зарядов и т.д. Заметное уменьшение проводимости по сравнению с проводимостью массивных материалов четко проявляется у наноматериалов, полученных путем компактирования нанокластеров металлов. Однако такой способ получения наноструктурированных электропроводящих материалов не указывает пути создания наноматериалов с управляемыми электрофизическими свойствами. Для создания таких наноматериалов необходимо привлечение методов химии твердого тела и кластерной химии.

Электропроводность трех-, дву- и одномерных наноструктур. Для применения нанокластерных структур в качестве проводящих материалов перспективны подходы, позволяющие организовывать разномерные наноструктуры с контролем проводимости на молекулярном уровне.

Хорошо известны организованные структуры атомных или молекулярных кристаллов, представляющие собой проводники или полупроводники. Однако в обычных условиях нанокластеры не просто заставить образовывать нанокристаллы. Выше была рассмотрена возможность организации нанокристаллов из серебра, сульфида серебра и т.д., полученных методом обратных мицелл или упорядоченных наноструктур на основе полупроводниковых наноструктурок либо нанопроволок на эпитаксиальной поверхности. Эффективным способом организации кластеров в проводящие трехмерные структуры может служить кристаллизация стабилизированных лигандами халькогенидных кластеров определенных размеров, обладающих полупроводниковыми свойствами. Ряд кластеров, отделенных друг от друга лигандной оболочкой, схематично можно представить в виде ряда потенциальных ям, содержащих электронные уровни основного и возбужденного состояний. В основном состоянии валентные электроны локализованы. В возбужденном состоянии возможно туннелирование через непроводящую среду. Это показывает, что электропроводность можно регулировать, изменяя расстояние между кластерами за счет варьирования лигандов (такие лиганды названы спейсерами).

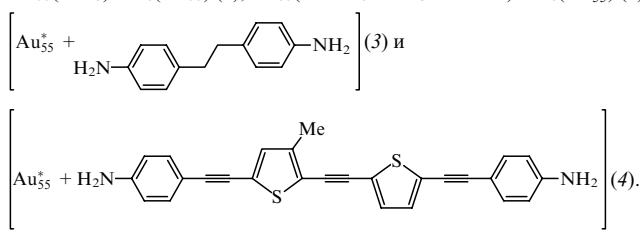
В качестве примера рассмотрим изменение проводимости (кулоновского барьера) для молекулярных кластерных кристаллов на основе Au_{55} со спейсерами различной длины (рис. 29).⁸³ Исследуемые кристаллы показали отчетливое уменьшение проводимости (увеличение кулоновского барьера) с удлинением спейсера. Эти данные подтверждают эффективность концепции направленного изменения проводимости в кластерном молекулярном кристалле за счет варьирования спейсера.

Одномерные кластерные наноструктуры призваны выполнять роль квантовых проволок, в качестве которых рассматривают, например, углеродные нанотрубки. Весьма перспективна методика создания квантовых проволок на основе нанопористого анодированного оксида алюминия, формирование которого было рассмотрено выше. Технически можно контролировать как размер, так и длину пор на уровне нескольких нанометров.⁸⁴ Пропитка пор кластерами дает плотность распределения нанопроволок 10^9-10^{10} на 1 см^2 , разделенных непроводящей матрицей оксида алюминия. Основная проблема при получении таких нанопроволок — их разрывы в процессе роста — решается путем пропитки мембраны кластерами в вакууме или с помощью



Рис. 29. Зависимость кулоновского барьера от расстояния между кластерами.⁸³

Точки на прямой отвечают кластерам (1, 2) и системам (3, 4):⁸³ $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6(\text{Au}_{55})$ (1), $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_6(\text{Au}_{55}^*)$ (2),



электрофореза. Вакуумный способ имеет недостаток, связанный с испарением раствора, содержащего кластеры, что приводит к возникновению пустот в каналах мембраны. В случае электрофореза одна из сторон мембраны находится в контакте с металлом, например золотом или алюминием, и используется в виде катода, к которому движутся кластеры. Таким образом можно заполнить весь канал, однако и здесь возможны прерывания из-за большой толщины мембраны. Например, мембрана толщиной 10 мкм с каналами такой же длины должна максимально содержать в одном канале ~4000 кластеров диаметром 2.5 нм, а этого трудно достичь. Вместе с тем мембрана толщиной несколько микрометров будет слишком хрупкой. Если все же подвергнуть толстую мембрану воздействию ионного облучения, то она станет тоньше (до 100 нм) и появится возможность получать непрерывные нанопроволоки.⁸⁵

6. Оптические свойства

Металлические нанокластеры и наноструктуры. Оптические свойства нанокластеров металлов обусловлены плазмонными колебаниями электронов в металлах. Спектры поглощения малых кластеров характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует в спектрах массивных металлов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости. Поглощением в области видимого света обусловлена, например, уникальная цветовая гамма разбавленных коллоидных золей благородных, щелочных и редкоземельных металлов.

Природа плазмонного пика следующая. Под действием электрического поля падающего излучения электроны проводимости в кластере смещаются относительно положения заряженного остова. Смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласовано по фазе. В результате смещения электронов возникает сила, стремящаяся вернуть электроны в положение равновесия, которая пропорциональна величине смещения (как для типичного осциллятора), поэтому можно говорить о собственной частоте коллективных колебаний электронов в кластере. При совпадении собственной частоты электронов с частотой внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект. При квантово-механическом подходе к рассмотрению коллективных движений электронов вводят понятие квантовых возбуждений — плазмонов, обладающих энергией $\hbar\omega$ и резонансной частотой ω_0 , которая соответствует собствен-

ной частоте коллективных колебаний электронов (обычно 10^{14} с^{-1}).

Оптические свойства коллоидных кластеров хорошо описываются в рамках классической теории Ми,^{86, 87} которая рассматривает оптические свойства сферических металлических частиц в диэлектрической матрице. В рамках данной теории возможно описание оптического резонанса, обусловленного коллективным возбуждением электронной плазмы. Для кластеров, размер которых много меньше длины волны излучения (λ), линия поглощения в области резонанса имеет лоренцеву форму и характеризуется положением максимума резонанса $\hbar\omega_0$, шириной Γ и сечением поглощения

$$\sigma = \frac{\pi e^2}{mc\Gamma\epsilon_0} \left[\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} + (\omega\Gamma)^2 \right], \quad (52)$$

где n — плотность распределения электронов, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, m_e — эффективная масса электрона проводимости, c — скорость света.

В случае сферы одновалентного металла уравнение для резонансной частоты имеет вид

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s^3}, \quad (53)$$

где r_s — радиус Вигнера–Зейтца.

Соответствующая плазменная частота для массивного металла

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v}, \quad (54)$$

где $v = (4/3)\pi r_s^3$. Тогда резонансная частота металлической сферы должна быть

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_p^2}{\sqrt{3}}. \quad (55)$$

Ширина резонансной линии

$$\Gamma_{r0} = 2\epsilon_2(\omega) \left[\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (56)$$

где $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ — соответственно действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости кластера.

Необходимо отметить, что теория Ми не дает размерного эффекта, тем не менее результаты многих измерений показывают, что ω_0 и Γ зависят от размера кластера. Для малых кластеров значительную роль должны играть столкновения электронов с их поверхностью (средняя длина свободного пробега электронов составляет ~20 нм). При этом

$$\Gamma_r = \Gamma_{r0} + \frac{2\omega_0^2}{\omega^3} v_F \left[\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \right)^2 + \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{A}{r}, \quad (57)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми, A — константа. Очевидно, что эта формула не выполняется в случае малых размеров кластеров, т.е. при $r \rightarrow 0$. Действительно, металлическое состояние, присущее массивному металлу и большим кластерам, будет теряться при локализации электронов на отдельных атомных уровнях, а также при переходе от зоны проводимости и валентной зоны к отдельным локализованным уровням. В этом случае понятие плазмонного резонанса должно быть заменено резонансным электронным поглощением между отдельными электронными уровнями. При таком (классическом) рассмотрении нельзя получить критический размер кластера, но он может быть установлен из экспериментальных данных.

В работе⁸⁸ отмечено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных по положению резонансной частоты и ширине линии спектра. Относительно узкая линия

для кластеров серебра обусловлена более простой зоной проводимости этого металла по сравнению с аналогичными зонами золота или меди, у которых имеется растянутый переход между зонами выше 2 эВ для массивного металла. Узкие линии плазмонного резонанса для кластеров серебра дают основание предположить, что их можно использовать в оптических материалах для характеристики взаимодействия кластеров с окружающей средой и изучения влияния химии поверхности. Заметим, что узкие линии в спектрах, подобные линиям кластеров серебра, наблюдались для плазмонного резонанса щелочных металлов, что связывают с оболочечным строением кластеров (моделью желе) и с участием только *s*-электронов в резонансе (как в случае серебра). Однако кластеры щелочных металлов чрезвычайно реакционноспособны и строить из них оптические наноматериалы сложно.

Размерные эффекты для кластеров серебра в матрице аргона, на основе которых можно определить критический размер для появления плазмонных колебаний, отражены на рис. 30.

Наблюдаются отчетливо выраженный сдвиг резонансной частоты в сторону коротких длин волн («голубой» сдвиг) и уширение спектральных линий с уменьшением размера кластера вплоть до появления линий отдельных мономеров, димеров, тримеров и т.д. На основании анализа экспериментальных данных получены следующие эмпирические зависимости для резонансной энергии и полуширины линии:

$$\hbar\omega = 3.21 + 0.58 \frac{1}{d}, \quad (58)$$

$$\Gamma = 0.04 + 0.59 \frac{1}{d}, \quad (59)$$

где d — средний диаметр кластера (в нанометрах), размерность $\hbar\omega$ и Γ — электрон-вольт.

При сравнении экспериментальных спектров установлено следующее: если размер кластера ~ 1 нм и число атомов серебра в кластере не превышает 10, наблюдаются отдельные резонансные электронные линии, которые дают оценочное значение критического размера кластера серебра для плазмонного резонанса ~ 1 нм.

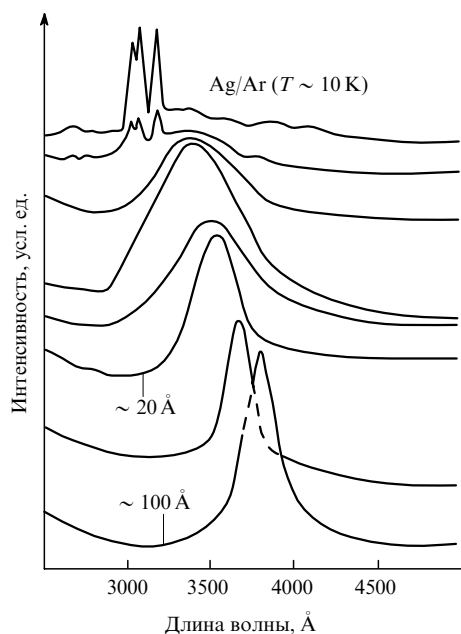


Рис. 30. Спектры поглощения поверхностных плазмонов для кластеров серебра в матрице аргона. Размеры кластеров убывают снизу вверх.⁸⁸

Полупроводниковые наноструктуры и наноустройства.

Для кластеров полупроводников также наблюдаются заметные размерные эффекты — сдвиги частоты поглощения оптических фотонов и увеличение силы осциллятора, — которые уже используют в различных наноматериалах и наноустройствах, например световых диодах или лазерах с перестраиваемой длиной волны. С уменьшением размера кластера полосы, отвечающие электронному возбуждению, сдвигаются в область высоких энергий, а сила осциллятора (интенсивность поглощения) концентрируется на нескольких переходах. Эти изменения, связанные с изменением характера переходов между валентной зоной и зоной проводимости для массивного материала, приводят к линейчатому спектру для кластера. Энергия перехода может быть определена как

$$E \approx \frac{1}{r^2},$$

где r — радиус кластера. В соответствии с этой формулой энергия перехода с уменьшением размера кластера увеличивается. Данное выражение может быть получено из соотношения неопределенностей

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar$$

(p — импульс, x — координата), если принять, что $\Delta x = r_{\text{cr}}$.

Для полупроводников поглощение и излучение энергии связаны с возбуждением электрона, а также с образованием и распадом экситона (водородоподобного связанного состояния электрона проводимости и положительно заряженной дырки). Уравнение энергии экситонного возбужденного состояния записывают в виде

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{3r^2 m_{\text{ef}}}, \quad (60)$$

где n — целое число, m_{ef} — эффективная масса экситона.

Зависимость коэффициента поглощения коллоидными кластерами CdS размерами от 6.4 до 48 нм от длины волны падающего излучения приведена на рис. 31. Изменение диапазона поглощения или люминесценции может быть вызвано изменением межкластерных взаимодействий,⁸⁹ фотохромными и электрохромными эффектами. Изменение длины

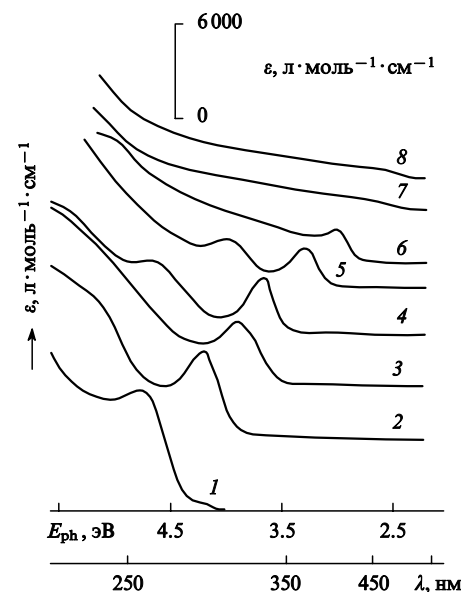


Рис. 31. Коэффициенты поглощения оптического излучения для кластеров CdS разного размера в зависимости от энергии фотонов.⁸⁹ Размер кластера, нм: 1 — 6.4, 2 — 7.2, 3 — 8.0, 4 — 9.3, 5 — 11.6, 6 — 19.4, 7 — 28.0, 8 — 48.0.

волны излучения в зависимости от размера кластера можно использовать, например, в светодиодах или лазерах с перестраиваемой длиной волны.

В качестве примера рассмотрим светоперестраиваемые диоды на основе CdSe.⁹⁰ Светоизлучающая ячейка организована следующим образом: нанокластеры CdSe находятся в тонком слое на поверхности люминесцирующего полимера (поли-*n*-фениленвинилена), сам полимер был синтезирован на слое оксида индия и олова, который способен пропускать носители в виде дырок. Нанокластеры CdSe покрывали пленкой магния и алюминия для инжекции в нанокластеры CdSe электронов. Приложение напряжения к такой системе вызывает электролюминесценцию, длина волны которой изменяется при изменении размера кластера.

Электрохромные свойства наблюдаются для наноструктурированного оксида вольфрама WO₃ и композиций TiO₂/WO₃, WO₃/V₂O₅, WO₃/MoO₃.⁹¹ Данные по изменению поглощения излучения на пленках оксида вольфрама при различных значениях электрического напряжения представлены на рис. 32. При положительном потенциале (0 В или выше) поглощения не происходит, однако с увеличением отрицательного потенциала поглощение увеличивается в ИК-области. При положительном потенциале пленки имеют голубой цвет, при отрицательном (начиная с -1.2 В) их цвет изменяется на коричневый.⁹¹

Другой пример: используя нанокластеры (квантовые точки), можно создавать лазерные устройства с регулируемой длиной волны за счет изменения их размеров. Для этого необходимо получить упорядоченные наноструктуры из кластеров одного размера, окруженных полупроводниковыми твердыми растворами. Последние, инжектируя электроны и дырки в нанокластеры, могут инициировать заселение электронами высших энергетических состояний. Переход нанокластеров в низшее энергетическое состояние в результате релаксации должен приводить к генерации фотонов с одинаковой длиной волны, которые фокусируются в когерентный лазерный пучок света. Принципиальная схема такого лазерного устройства приведена на рис. 33.

Для использования нанокластеров в оптических устройствах необходимо выполнение ряда условий, связанных с их размерами. Минимальный критический размер нанокластера определяется условием наличия в нем хотя бы одного электронного уровня и характеризуется разностью энергий ΔE_c в зоне проводимости, отвечающей оптическому излучению. Этот электронный уровень для прямоугольной потенциальной ямы существует, если ΔE_c превышает величину

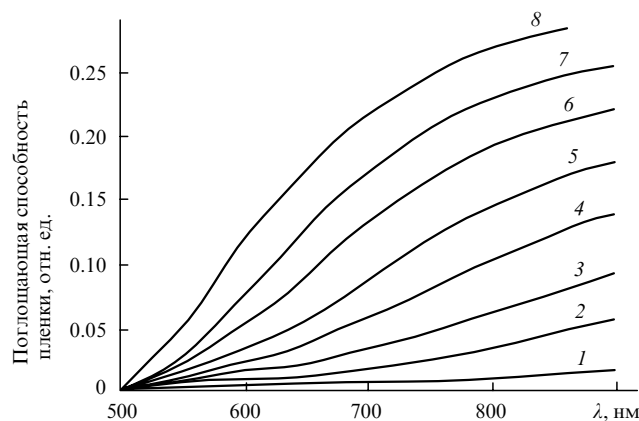


Рис. 32. Зависимости электрохромного эффекта для наноструктурированного WO₃ от приложенного напряжения 0 (1), -0.2 (2), -0.3 (3), -0.4 (4), -0.5 (5), -0.6 (6), -0.7 (7), -0.8 В (8).⁹¹

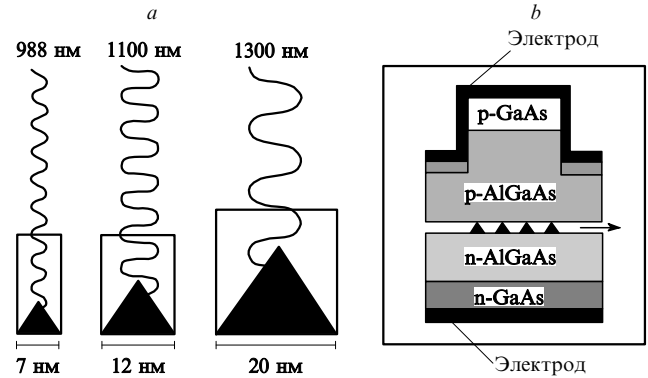


Рис. 33. Схема лазера на основе нанокластеров InAs.

a — изменение длины волны фотона в соответствии с изменением размеров нанокластера; *b* — схема устройства, включающего нанокластеры InAs (треугольники), среду, состоящую из электронного инжектора n-AlGaAs/n-GaAs (-), дырочного инжектора p-AlGaAs/p-GaAs (+) и электродов; стрелкой показан выход светового излучения.

$$\Delta E_c^0 = \frac{\hbar^2}{2m_c^*} \left(\frac{\pi}{D_{\min}} \right)^2 \equiv \Delta E_1, \quad (61)$$

где m_c^* — эффективная масса электрона, ΔE_1 — энергия первого уровня в прямоугольной яме шириной D . Если принять ΔE_c для подобных полупроводников равной 0.3 эВ, то диаметр нанокластера должен быть не менее 4 нм.

Максимальный критический размер нанокластера определяется с учетом того, что разность между энергетическими уровнями кластера становится сопоставимой с тепловой энергией, что приводит к возрастанию заселенности высоколежащих уровней

$$kT \leq E_2 - E_1, \quad (62)$$

где E_2 , E_1 — энергии первого и второго энергетических уровней, связанных с размерным квантованием нанокластера. В действительности достаточно условия

$$kT \leq E_1. \quad (63)$$

В соответствии с этим условием для различных композиций GaAs и InAs максимальный размер кластера составляет 12–20 нм.

Пористый кремний. Пористый кремний проявляет свойства, которые отсутствуют у кристаллического кремния, например необычные химические свойства поверхности, биосовместимость и оптические свойства, связанные с квантовыми ограничениями.⁹²

Пористый кремний получают травлением поверхности кристаллического кремния. Он состоит из изогнутых кремниевых нитей нанометровых размеров. Для кристаллического кремния радиационные переходы между валентной зоной и зоной проводимости формально запрещены по условиям симметрии. Тем не менее переходы происходят, но только с участием фотонов, поэтому скорость радиационных переходов мала. По этой причине кремний не используют для генерации оптических сигналов. В пористом кремнии наблюдается интенсивная фотолуминесценция, которую вначале связывали с возможным нарушением правил отбора в наносистеме, не удовлетворяющей трансляционной симметрии. Квантовые ограничения действительно играют основную роль в механизме появления фотолуминесценции при изменении соотношения интенсивностей радиационных и нерадиационных переходов. Интенсивность радиационных переходов несколько возрастает, но главным образом уменьшается интенсивность нерадиационных переходов, в частности, резко убывает вероятность трехчастич-

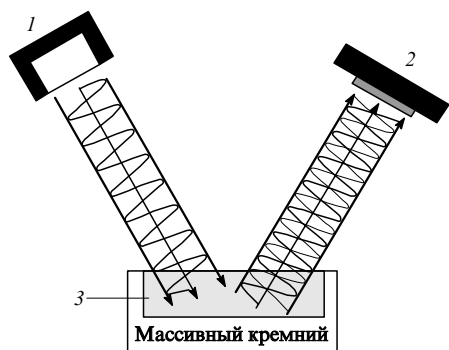


Рис. 34. Схема сенсора с использованием интерферометра на пористом кремнии.⁹³

1 — падающее излучение, 2 — детектор результата интерференции, 3 — пористый кремний.

ных оже-процессов (связанных с испусканием электронов после поглощения светового излучения) по сравнению с кристаллическим кремнием.

Особые оптические свойства пористого кремния могут быть использованы для создания оптических сенсоров, в частности, для регистрации изменения коэффициентов отражения при адсорбции различных молекул. Например, с помощью регистрации изменения длины волны в интерферометре Фабри–Перо можно определять малые количества вещества в воздухе на границе пористый кремний–массивный кремний после диффузии газа через пористую мембрану (рис. 34). Излучение, отраженное от поверхности пористого кремния и межфазной границы с массивным кремнием, образует интерференционный спектр. Адсорбция различных молекул в кремниевую мембрану приводит к измеряемому сдвигу интерференционных полос. Результаты исследования сорбции воздуха, содержащего 1.7% этанола, при разной толщине слоя пористого кремния приведены на рис. 35.⁹³

Наиболее низкая концентрация этанола, которая может быть определена таким сенсором, составила 250 ppm. Важно отметить хорошую воспроизводимость и эффективность повторного использования подобных устройств, а также возможность широкого варьирования параметров самого пористого кремния с помощью травления, что позволяет обнаруживать и исследовать различные газовые компоненты. Кроме того, применение такого сенсора позволяет производить временное разделение бинарных смесей в воздухе, например этанола и ацетона, поскольку коэффициенты отражения, зависящие от скорости диффузии и адсорбции, у компонентов смеси различные. Это несколько похоже на газовую хроматографию, однако у интерференционного сен-

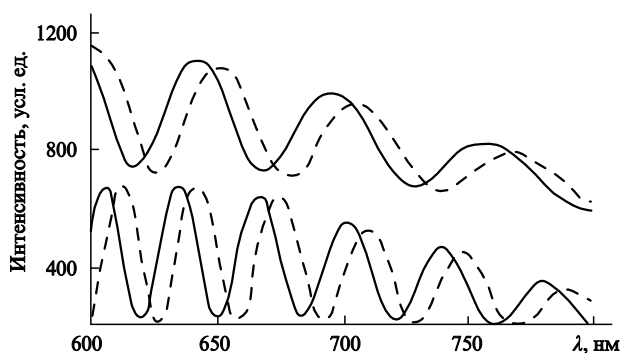


Рис. 35. Спектры отражения для образцов пористого кремния различной толщины до (сплошная кривая) и после (пунктир) сорбции смеси 1.7% этанола в воздухе.⁹³

сора есть преимущество, заключающееся в сочетании разделения и детектирования.

Еще один оригинальный аспект использования пористого кремния состоит в стимулировании локального взрыва в поре.⁹⁴ Вероятно, этот эффект связан с наличием гидрированной поверхности пористого кремния и проведения реакции в нанореакторе, что вызывает ускорение процесса. Так, после пропитки водным раствором $Gd(NO_3)_3$ свежеприготовленного пористого кремния, он может быть подвергнут детонации с помощью механического или химического взрывателя. В результате микровзрыва развивается температура до 2000 К, что дает возможность провести микроскопический анализ металлов по эмиссионным спектрам. Возможно проведение микровзрывов в пористом кремнии после конденсации в поре кислорода. Детонацию взрыва в этом случае вызывают с помощью УФ-излучения или слабого механического воздействия.⁹⁵ Мощность одного такого микровзрыва составляет $12 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$, а высвобождаемая энергия в тротиловом эквиваленте — $4.2 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$. Помимо атомной эмиссии и элементного анализа микровзрывы могут быть использованы в микроэлектромеханических системах, в качестве источников энергии для электронных систем, а также в саморазрушающихся компьютерных сетях для охраны коммерческих и национальных интересов.

Фотонные кристаллы. Фотонные кристаллы образуются из частиц диэлектриков или полупроводников с размерами, сравнимыми с длиной волны фотонов; например, для излучения видимого диапазона это сотни нанометров. Поэтому для таких структур наблюдаются дифракционные процессы и выполняются условия, подобные условиям рассеяния рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Это, в свою очередь, приводит к возникновению когерентных эффектов при рассеянии и поглощении излучения, весьма чувствительных к энергии фотонов и направлению их распространения. Так, фотонные кристаллы имеют периодически меняющийся коэффициент отражения, что позволяет изменять оптические свойства материалов. Одномерные структуры используют как интерференционные фильтры, однако больший интерес представляют дву- и трехмерные кристаллы. Для двумерных фотонных кристаллов, организованных из нанопроволок, были получены дисперсионные кривые рассеяния при прохождении световых фотонов, подобные дисперсионным зависимостям электронов. По аналогии с такими понятиями, как электронная валентная, запрещенная и зонная проводимость, введены понятия диэлектрической зоны, фотонной запрещенной зоны и воздушной зоны.⁹⁶ Удаление одного из рядов цилиндров в фотонном кристалле вызывает появление уровня в запрещенной зоне подобно р- или n-уровню в электронной запрещенной зоне. Путем удаления одного цилиндра и создания полости или изменением размера цилиндра можно варьировать частоту прохождения фотона с помощью изменения размера нанокластера (рис. 36).

В энергетических и дисперсионных спектрах трехмерных фотонных кристаллов также установлено наличие щелей фотонных состояний, подобных запрещенным зонам в энергетических и дисперсионных спектрах электронов атомных кристаллов. С учетом этого можно предположить существование фотонной щели с частотами, при которых фотон не может распространяться внутри кристалла и происходит его упругое отражение от нанокристаллического слоя. Такой эффект открывает возможности синтеза наноматериалов с изменяющимися оптическими свойствами для использования в световодах, перестраиваемых лазерах, а также создания основы для интегрированных электронных сетей на базе оптических интегрированных систем. В диэлектрике фотоны распространяются с большей частотой, чем электроны в проводнике, и могут нести гораздо большую информацию. Диапазон частот, передаваемый по оптоволоконной системе, составляет величину, измеряемую терагерцами, в то время

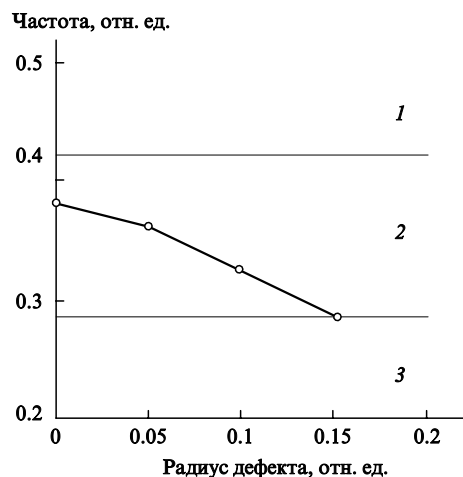


Рис. 36. Частотная зависимость локализованных состояний в фотонной запрещенной зоне.
1 — воздушная зона, 2 — фотонная запрещенная зона, 3 — диэлектрическая зона.

как для электрического проводного тока — сотнями гигагерц.

При создании фотонных кристаллов с щелью фотонных состояний применяют разнообразные приемы. Один из таких приемов состоит в использовании свойства сфер критического субмикронного (несколько сотен нанометров) размера в коллоидном растворе произвольно организовываться в гранецентрированную решетку по принципу плотнейшей упаковки, что ограничивает дальнейший рост частиц. Таким способом получен синтетический опал, включающий монодисперсные сферы оксида кремния. Однако такой кристалл не обладает устойчивой фотонной щелью, она легко разрушается при наличии различного рода дефектов и несовершенств. Синтетический опал используют в качестве матрицы для получения полупроводникового материала: кремний фильтруют в поры нанокристаллического опала, при удалении матрицы-темплата получают нанокристаллический обращенный опал (сравните обращенную структуру мицелл нанометрового размера), в котором кремний включает упорядоченную структуру пустот (рис. 37).

Расчет показал, что если полупроводник обладает достаточно высоким коэффициентом отражения (> 2.85), то он

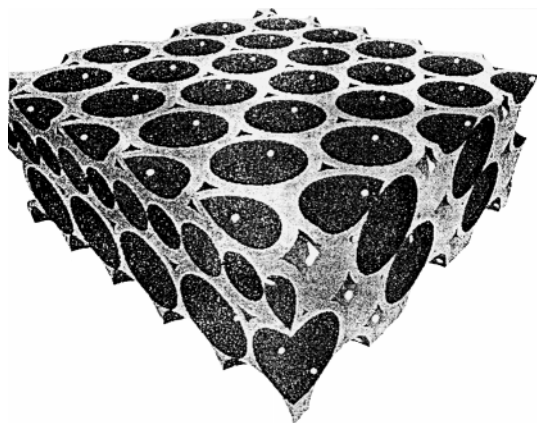


Рис. 37. Сечение нанокристалла, образованного после фильтрации кремния (серое поле) в структуру опала и выщелачивания сфер SiO_2 . Неполная фильтрация приводит к появлению дополнительным треугольного типа (или алмазного типа) пор.⁹⁷

будет иметь фотонную щель. Экспериментально это обнаружено для фотонного кремниевого кристалла.⁹⁸ В этой связи большой интерес представляет создание фотонных кристаллов, способных к интенсивному испусканию света, например на основе GaS, InS, GaP, или создание упорядоченных полосей на основе структуры алмаза, которая, по расчетам, может иметь еще большую фотонную щель и меньше зависеть от дефектов и разупорядоченности.

5. Магнито-электрические и магнитные свойства

а. Гигантское магнетосопротивление

Эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС) состоит в значительном уменьшении сопротивления наноматериала при действии магнитного поля (до 1000%). Для сравнения можно отметить, что при таком же воздействии магнетосопротивление массивных образцов изменяется незначительно (например, сопротивление пермаллоя 80% Ni–20% Fe возрастает всего на 3%). Эффекты ГМС наблюдали при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизмы возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Нанокластерные металлические материалы, проявляющие ГМС (магнитные кластеры), получают путем растворения нанокластеров одного металла, например железа или кобальта, в матрице другого металла, обладающего хорошей электропроводностью, например меди и серебра, причем эти два компонента должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости матрицы на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитными свойствами. Однако для электронов проводимости, движущихся со скоростью Ферми, магнитные моменты кластеров заблокированы, поскольку время измерения намагниченности (~ 100 с) намного больше характеристического времени прохождения электрона через образец ($\sim 10^{-9}$ с). Отмечено, что электронная структура металлической матрицы заметно не влияет на магнитные свойства кластеров.⁹⁹

Если электроны в металлах рассеиваются прежде, чем меняют направление спина, то относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния и на электропроводность. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов изменяется, что приводит к их взаимодействию с электронами проводимости, т.е. к изменению электропроводности. Величина ГМС и само существование этого эффекта определяются соотношением между длиной свободного пробега электрона и расстоянием между соседними магнитными кластерами, которое зависит от концентрации нанокластеров металла в матрице. При низкой концентрации и, соответственно, большой длине свободного пробега электрон претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем он вступит во взаимодействие с магнитным кластером. В этом случае направление магнитного момента кластера не влияет на электронное рассеяние и эффект ГМС отсутствует. При большой концентрации кластеров металла магнитные кластеры взаимодействуют друг с другом и участвуют в перколяционных процессах, что приводит к исчезновению ГМС.

Оптимум наблюдается для наносистемы Co–Ag.⁹⁹ При изменении концентрации кобальта от 15 до 40% наблюдается эффект ГМС. Зависимости изменения относительных величин ГМС при разных температурах измерения от концентрации кобальта в образце представлены на рис. 38. Максимальный эффект ГМС наблюдался при концентрации кобальта $\sim 20\%$, что связывают с критическим размером кластеров кобальта в матрице серебра.

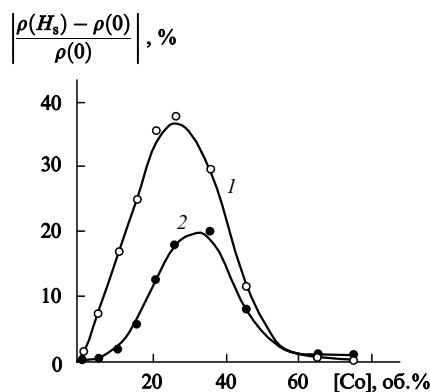


Рис. 38. Изменение магнетосопротивления $|\rho(H_s) - \rho(0)|/\rho(0)$ для наносистемы Co-Ag при разной концентрации кобальта при 5 (1) и 300 К (2).⁹⁹

Эффект ГМС возрастает с понижением температуры. Механизм возникновения этого эффекта может быть объяснен на основе модели двух токов. Согласно этой модели, в разориентированной наносистеме рассеяние электрона на магнитном моменте кластера вероятно в двух направлениях, (например, вверх или вниз). В упорядоченной с помощью внешнего магнитного поля наносистеме одно из направлений, а именно вдоль оси поля, обладает меньшим сопротивлением, чем другое, что ведет к суммарному уменьшению сопротивления на $\Delta\rho$. Значение $\Delta\rho$ коррелирует с размером кластера как $\Delta\rho \sim 1/d$. Этот факт показывает, что ГМС определяется отношением поверхности магнитных кластеров и площади межфазных границ к объему кластеров и свидетельствует о том, что спин-зависимое рассеяние электронов происходит именно на межфазных границах между кластерами и матрицей.

Малые кластеры кобальта суперпарамагнитны, и направление магнитного момента кластера может быть легко изменено под влиянием внешнего магнитного поля или взаимодействия с электронами проводимости. Однако такое взаимодействие возможно, если время флуктуации магнитного момента больше времени пробега электронов проводимости. Если в уравнение для оценки времени суперпарамагнитной релаксации (29) для кобальта поставить $K = 10^6$ Дж·моль⁻³, то при $\tau_{\text{сг}} \geq \tau_0$ получим значения минимального размера кластера, при котором появляется эффект ГМС, равные ~4–8 нм при комнатной температуре и ~1 нм при 4.2 К.

В керамических материалах ГМС наблюдается в более узком температурном интервале.¹⁰⁰ Температурные зависимости изменения магнетосопротивления ($|\rho(H_s) - \rho(0)|/\rho(0)$, %), сопротивления (ρ) и намагниченности (M) для $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ представлены на рис. 39.

Максимальное значение ГМС составляет ~1300% при $T = 200$ К. В области 100–200 К происходит переход металл–полупроводник и намагниченность возрастает. Появление ГМС можно также объяснить влиянием суперпарамагнетизма в этой области температур. В температурном интервале наблюдения ГМС в мёсбауэровских спектрах появляется суперпарамагнитный дублет, связанный с возникновением наноразмерных областей флуктуаций магнитного момента керамики (обусловленных легированием керамики ионами железа).¹⁰¹ Время температурных флуктуаций магнитного момента также определяется по формуле (29); оценочное значение критического размера нанокластера керамики для возникновения ГМС составляет ~2–4 нм при $K = 10^5$ Дж·м⁻³. Уменьшение температуры приводит к снижению эффекта ГМС, увеличению размеров областей флуктуации и исчезновению суперпарамагнетизма. Этот эффект можно уподобить перколяционному эффекту для металличе-

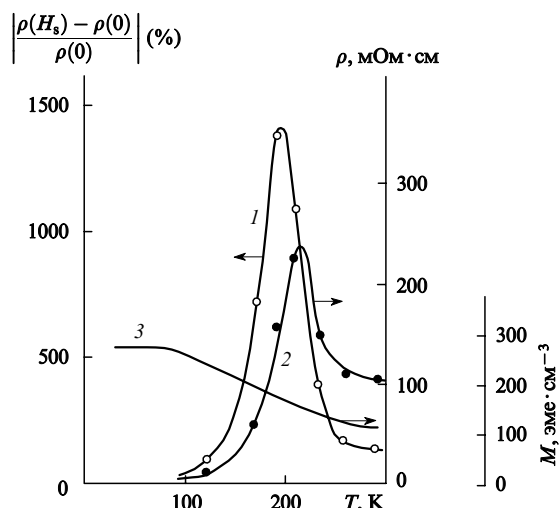


Рис. 39. Температурная зависимость $|\rho(H_s) - \rho(0)|/\rho(0)$, ρ и M керамики $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$.¹⁰⁰

ской матрицы. Вывод о суперпарамагнитных флуктуациях керамической матрицы подтверждают также данные по неупругому рассеянию нейтронов.¹⁰²

На основании такого вывода можно предположить, что ГМС в области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние возникает за счет появления флуктуирующих областей нанометрового размера, обладающих магнитным упорядочением. Размер этих областей увеличивается с понижением температуры, при этом время суперпарамагнитной релаксации и конечного перехода в магнитоупорядоченное, ферромагнитное состояние возрастает. Температурный интервал, в котором происходит магнитный переход, составляет десятки градусов, но именно в таком интервале возникает эффект ГМС, обусловленный изменением рассеяния электронов проводимости за счет изменения времени релаксации магнитного момента, расстояния между флуктуирующими кластерами и их размеров (при температурах ниже температуры фазового перехода ферромагнитные наноблоки отсутствуют, а при высоких температурах отсутствует металлическая проводимость).

6. Квантовое магнитное туннелирование

В кластерных молекулярных кристаллах могут осуществляться квантово-туннельные переходы, сопровождаемые дискретным изменением намагниченности нанокластера и всего нанокристалла. Такие эффекты установлены для кластерного монокристалла $[\text{Mn}_{12}(\text{AcO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot \text{AcOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, построенного из одинаковых по размеру кластеров Mn_{12} с ацетатными лигандами.¹⁰³ Эта наноструктура характеризуется ступенчатым характером кривой намагниченности (рис. 40).

Петля гистерезиса состоит в основном из вертикальных и горизонтальных участков. Время релаксации магнитного момента, соответствующее горизонтальным участкам, больше времени измерения ($t_m \sim 600$ с); на наклонных участках время релаксации близко к времени измерения. Это приводит к ряду минимумов на кривой зависимости времени суперпарамагнитной релаксации τ от внешнего магнитного поля, которые соответствуют ступеням на петле гистерезиса. Экспериментально установлены критические значения H_0 , отвечающие ступеням; значение H_0 меняется от 0 до 2.64 Тл с шагом

$$\Delta H = H_{n+1} - H_n = 0.44 \text{ Тл};$$

именно в таких точках происходит скачкообразное изменение времени релаксации магнитного момента кластера. Эти

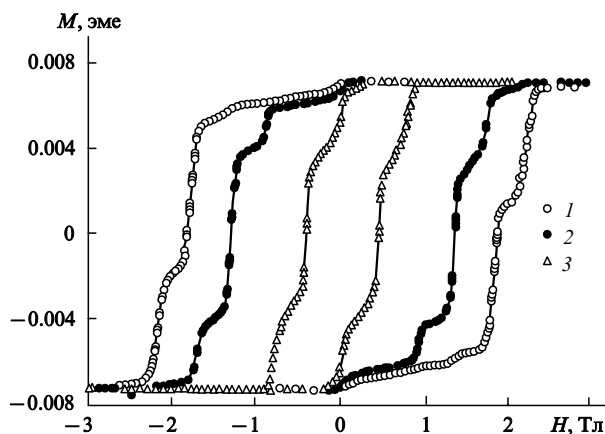


Рис. 40. Кривые намагниченности кластерного монокристалла ацетата Mn_{12} при разных температурах.¹⁰³ Температура, К: 1.77 (1), 2.10 (2), 2.64 (3).

эффекты можно объяснить с учетом электронного строения и туннельных переходов между электронными уровнями молекулярного кластера Mn_{12} . Внутреннее ядро кластера, включающее ионы марганца, имеет тетрагональное двухслойное строение: атомы Mn^{4+} образуют внутренний кубановый каркас со структурой Mn_4O_4 и спином $S = 3/2$, а восемь внешних атомов Mn^{3+} со спином $S = 2$ образуют наружный слой. Обменные взаимодействия внутри кластера стабилизируют основное ферримангнитное состояние кластера с коллективным спином $S = 10$. Под действием энергии кристаллографической анизотропии с аксиальной симметрией

$$\Delta E = DS^2$$

основное состояние спина расщепляется на два уровня с $S_z = \pm 10$ и константой кристаллического поля $D = 0.61$ Тл. Для термоактивированного процесса при $kT \gg \Delta E$ происходят нерезонансные спиновые переходы с вероятностью и временами перехода, характерными для более крупных кластеров. В случае же низких температур появляется вероятность квантового туннелирования проекции магнитного момента при совпадении уровней энергии во внешнем магнитном поле между $M = S_n$ и $M = -S_n$. Расчет по формуле

$$\Delta H = \frac{D}{g\mu_B} = 0.44 \text{ Тл},$$

где g — гиромагнитное отношение, μ_B — магнетон Бора, дает значение $D = 0.6$ К.

Таким образом, релаксация магнитного момента кластера ускоряется, когда настройка магнитным полем приводит к совпадению энергетических уровней всех кластеров в наноструктуре. Этот эффект соответствует квантовому туннелированию во всей наноструктуре. Такие кластеры рассматривают как молекулярные магниты, которые можно применять для хранения и реализации информации, но с колоссальной плотностью записи. Использование многоуровневого туннелирования позволяет применять подобные наноустройства в квантовых компьютерах, при этом, очевидно, будут достигнуты как существенное увеличение емкости памяти, так и быстродействие устройств.

в. Магнитные фазовые переходы

Магнитные фазовые переходы обычно характеризуются как фазовые переходы первого или второго рода в зависимости от того, меняются ли намагниченность или характер магнитного упорядочения скачком или изменения носят плавный характер вблизи критических температур (соответственно

точек Кюри для ферромагнетика или точек Нееля для анти- и ферримангнетиков). Изменения объема элементарной ячейки или тепловой эффект при фазовом переходе первого рода могут играть заметную роль, но могут быть и незначительными. Большинство массивных магнетиков обладает фазовыми переходами второго рода, однако в ряде веществ имеет место фазовый переход первого рода как при переходе из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние, так и при изменении типа магнитного упорядочения. В качестве примера таких веществ можно привести $MnAs$ (ферромагнетик $\rightarrow$ парамагнетик), MnO , UO_2 , Eu (антиферромагнетик $\rightarrow$ парамагнетик), $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (антиферромагнетик $\rightarrow$ слабый ферромагнетик).¹⁰⁴

Для нанокластеров и наноструктур магнитные фазовые переходы приобретают особое значение, поскольку начинают проявляться множество новых по сравнению с массивными материалами факторов, изменяющих характер и механизм переходов (размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия и взаимодействия нанокластеров с матрицей, влияние магнитных полей и т.д.). Особенности магнитных переходов можно использовать как новый инструмент для изучения структуры наносистем, а также для создания новых наноматериалов и наноустройств.

В нанокластерах и наноматериалах также наблюдаются магнитные фазовые переходы первого и второго рода. Магнитные фазовые переходы второго рода в кластерах металлов и оксидов металлов, как и в большинстве массивных магнетиков, характеризуются ланжевеновскими зависимостями намагниченности и плавным исчезновением магнитного порядка, а также спонтанной намагниченностью в области температур T_C или T_N . Нанокластеры размерами < 10 нм обладают суперпарамагнитными свойствами, что приводит к эффективному снижению T_C или T_N .

В отличие от массивных оксидов металлов, для которых характерны магнитные фазовые переходы второго рода, для нанокластеров этих оксидов установлены магнитные фазовые переходы первого рода, при которых при определенной температуре наносистема скачком теряет спонтанную намагниченность или с уменьшением размера менее критического переходит в парамагнитное (а не суперпарамагнитное) состояние.³⁶

Проблема наблюдения и изучения магнитных фазовых переходов первого рода в случае нанокластеров состоит прежде всего в выделении этих переходов на фоне возможного проявления суперпарамагнетизма. В большинстве случаев имеет место разброс кластеров по размерам. Кроме того, для наносистем, если они не образуют кластерных кристаллов, неизбежен разброс межкластерных взаимодействий. Все это затрудняет обнаружение магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах и наноструктурах с помощью измерений намагниченности, дающей усредненные магнитные характеристики. В этой связи весьма эффективными должны быть спектроскопические методы, позволяющие характеризовать отдельно магнитные и немагнитные фракции в одном образце, в частности мёссбауэровская спектроскопия с характеристическими временами $10^{-7} - 10^{-10}$ с.

Магнитные фазовые переходы по-разному проявляются в системах с изолированными кластерами (или кластерами со слабыми межкластерными взаимодействиями) и в наноструктурах, включающих кластеры размером до 100 нм и обладающих сильными межкластерными взаимодействиями. В этих двух случаях причины и механизмы магнитных фазовых переходов различны. В связи с этим целесообразно рассмотреть магнитные фазовые переходы первого рода для наносистем, включающих изолированные малые нанокластеры размерами < 10 нм и наноструктуры, включающие более крупные (до 100 нм) кластеры, обладающие сильными межкластерными взаимодействиями и где возможны магнит-

ные переходы, связанные с коллективным изменением наноструктуры.

Наносистемы с изолированными кластерами. Магнитная упорядоченность кластера представляет собой коллективное явление. Так, единичные атомы железа, обладающие магнитным моментом, концентрация которых в немагнитной, например полимерной, матрице низкая, проявляют парамагнитные свойства при всех температурах. Несколько атомов железа уже обладают обменным взаимодействием, которое, однако, для небольшого числа атомов, например менее десятка, не приводит к самопроизвольной намагниченности из-за тепловых флуктуаций и быстрой спин-спиновой релаксации. Число магнитных моментов и, соответственно, размер кластера должны быть такими, чтобы суммарная обменная энергия превосходила энергию тепловых флуктуаций, которая всегда составляет $\sim kT$. С помощью методов квантовой статистики можно, задав определенное расположение уровней кластера, вычислить его суммарную обменную энергию и сравнить ее с энергией тепловых флуктуаций. Это даст возможность определить критический размер кластера, менее которого он потеряет спонтанную намагниченность и магнитное упорядочение.

Однако на характер обменных взаимодействий и, следовательно, на критический размер кластера будут влиять многочисленные факторы, например состояние его поверхности, межкластерные взаимодействия, форма кластера и т.д. Поэтому точное вычисление такого критического размера — весьма сложная задача. Между тем оценки квантовых ограничений, которые возникали при рассмотрении электрических, оптических, тепловых и других свойств, вполне применимы и для определения критического размера магнитного кластера. Действительно, если принять, что

$$\Delta p \Delta x = \Delta p d_{cr} \approx \hbar,$$

где p — импульс, x — координата, d_{cr} — критический размер (диаметр) кластера, то

$$\Delta p = \frac{\hbar}{d_{cr}},$$

и тогда неопределенность энергии электрона, обменного взаимодействия или магнона за счет квантового ограничения будет

$$\Delta \varepsilon \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar}{2m} (d_{cr})^{-2}.$$

Теперь, если эту величину приравнять энергии обменного взаимодействия, которая главным образом ответственна за возникновение магнитного упорядочения, т.е. $\Delta \varepsilon \approx kT_C$, где T_C — температура Кюри массивного материала, то критический размер (в метрах) можно определить из простого соотношения

$$d_{cr} \sim 2 \cdot 10^{-8} T_C^{-1/2}. \quad (64)$$

Так, для $T_C \sim 500 - 1000$ К величина $d_{cr} \approx 1$ нм. Это критический размер магнитного кластера, менее которого он теряет магнитное упорядочение и переходит в магнитнеупорядоченное (например, парамагнитное) состояние при любой температуре. Такое же значение соответствует и нижнему ограничению размера кластера, при котором он проявляет суперпарамагнетизм (верхнее ограничение ~ 10 нм определяется многими параметрами, например энергией магнитной анизотропии, температурой, временем измерения и т.д.). Таким образом, все кластеры с размерами $d < d_{cr}$ должны находиться в магнитнеупорядоченном состоянии.

Для определения критического размера кластера применима термодинамическая теория магнитных фазовых переходов в нанокластерах.^{105, 106} Эта же теория предсказывает возникновение магнитных фазовых переходов первого рода в

нанокластерах и изменение характера перехода в зависимости от их размеров.

Магнитные фазовые переходы первого рода могут иметь место в массивных телах, для которых объем элементарной ячейки меняется при переходе из магнитоупорядоченного в немагнитное состояние, т.е. в материалах, обладающих магнитострикцией и допускающих гистерезисный характер температурных зависимостей удельного объема и намагниченности.¹⁰⁷

Температура Кюри (Нееля) зависит от изменения объема

$$T_C = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right). \quad (65)$$

Здесь T_0 — температура Кюри вещества с кристаллической решеткой, не подвергнутой сжатию, β — константа магнитострикции вещества, V и V_0 — молярные объемы вещества в магнитоупорядоченном (сжатом) и в немагнитном (парамагнитном) состоянии соответственно.

Для осуществления магнитных переходов первого рода в нанокластерах принимается зависимость, подобная зависимости (65).

Уравнение, отражающее изменение плотности свободной энергии Гиббса при переходе кластера из магнитоупорядоченного в немагнитное состояние, записывается с учетом изменения объема кластера в результате магнитострикции, сжимаемости под действием давления

$$P = \frac{2\alpha}{r}$$

за счет поверхностного натяжения кластера с радиусом r

$$\Delta G = -\frac{1}{2} N k T m^2 + \frac{1}{2} \eta \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + \frac{2\alpha}{r} \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{1}{2} N k T \left[\ln \left(1 - \frac{m^2}{4} \right) + m \ln \frac{1+m}{1-m} \right]. \quad (66)$$

Здесь N — число атомов со спином $1/2$, $m = M/M_S$ — относительная величина намагниченности, η — объемная сжимаемость, α — поверхностное натяжение. Это уравнение включает четыре члена, которые имеют следующий смысл: первый соответствует плотности обменной энергии, второй — энергии деформации кластера, третий — энергии поверхности, четвертый — энтропийный член, обеспечивающий температурную зависимость намагниченности ланжевовского типа.

Для получения стабильного магнитного состояния кластера необходимо найти минимум свободной энергии в зависимости от изменения объема и намагниченности при магнитном фазовом переходе. После решения системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G}{\partial V} &= 0, \\ \frac{\partial \Delta G}{\partial m} &= 0, \end{aligned} \quad (67)$$

определяющих равновесное состояние системы, получается выражение

$$\frac{T}{T_{C0}} = m \left(\frac{1}{3} \gamma m^2 + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} \right)^{-1} \quad (68)$$

где $\gamma = (3/2) N k T_0 \eta \beta^2 / (1 - \eta \beta P)$, а температура Кюри $-T_{C0} = T_0 (1 - \eta \beta P)$ уменьшается по сравнению с T_0 за счет давления, вызываемого поверхностным натяжением кластера.

Расчетные кривые изменения относительной намагниченности от температуры при разных значениях параметра γ представлены на рис. 41. Параметр γ определяет характер

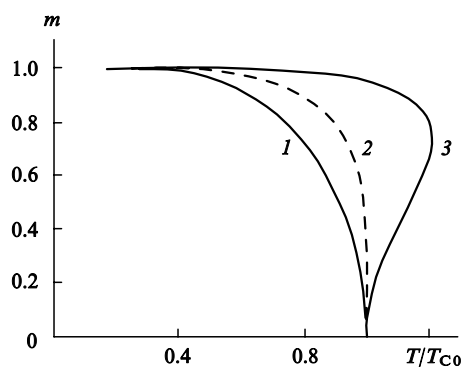


Рис. 41. Изменение относительной величины намагниченности кластера для различных величин γ . 1 — $\gamma < 1$, 2 — $\gamma = 1$, 3 — $\gamma > 1$.

магнитного фазового перехода. Так, значения $\gamma < 1$ соответствуют магнитным фазовым переходам второго рода, а значения $\gamma \geq 1$ отвечают магнитным фазовым переходам первого рода, когда кластер теряет магнитное упорядочение скачком. При этом Z-образный участок кривой намагниченности соответствует возрастанию свободной энергии, т.е. нестабильным магнитным структурам. Скачкообразное изменение намагниченности, реально соответствующее магнитному фазовому переходу первого рода, показано пунктиром.

По значению параметра γ можно также оценить критический размер кластера, при котором он скачком переходит из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. Величину γ удобно представить в виде

$$\gamma = \frac{T_{Cc}}{T_{C0}}, \quad (69)$$

где

$$T_{Cc} = \frac{3}{2} NkT_0^2 \eta \beta^2.$$

При $\gamma \geq 1$ кластеры переходят в парамагнитное состояние за счет магнитного фазового перехода первого рода, если

$$r \leq r_{cr} = \frac{2\alpha\beta\eta}{1 - T_{Cc}/T_0}. \quad (70)$$

Большие кластеры с $r > r_{cr}$ будут терять намагниченность с повышением температуры при магнитных фазовых переходах второго рода.

Для осуществления магнитных фазовых переходов первого рода необходимы кластеры вещества, имеющего достаточную сжимаемость η . (Кластерам с нулевой сжимаемостью будут соответствовать $r_{cr} = 0$ и магнитные фазовые переходы второго рода). Основная величина, которая влияет на появление или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода и варьирование критических размеров кластера (см. уравнение (66)), — поверхностное натяжение α . В этой модели фазовых переходов рассматривается изолированный кластер с величиной поверхностного натяжения α на границе кластера с вакуумом. Любое взаимодействие кластера со стабилизирующей его матрицей и с соседними кластерами приведет к уменьшению α , r_{cr} , а также к исчезновению магнитных фазовых переходов первого рода. Следовательно, изучение таких переходов может служить инструментом для характеристики межкластерных взаимодействий и взаимодействий кластеров с межфазными границами.

Для наблюдения магнитных фазовых переходов первого рода была синтезирована наносистема, состоящая из нанокластеров ферригидрита железа $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, включенного в поры полисорба диаметром от 13 до 75 нм.^{36, 105} Такая

матричная наносистема позволяет получать изолированные друг от друга кластеры оксидов металлов или концентрировать несколько кластеров в одной поре. Полисорбы представляли собой сополимеры стирола и дивинилбензола без функциональных групп на поверхности. Стенки пор такого полисорба обладают гидрофобными свойствами, что значительно уменьшает взаимодействие кластеров ферригидрита с матрицей и ведет к увеличению r_{cr} . Для изменения межкластерных взаимодействий и числа кластеров в поре изменяли концентрацию атомов железа. С целью повышения чувствительности мёссбауэровской спектроскопии использовали железосодержащие кластеры, обогащенные изотопом ^{57}Fe , которые синтезировали в порах путем пропитки полисорбов спиртовыми растворами $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией железа $1.2 \cdot 10^{-2}$ и $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ и последующей обработки воздухом с примесью газообразного аммиака. Увеличение размера поры полисорба от 13 до 75 нм приводило к увеличению размеров кластеров в них.

Мёссбауэровские спектры кластеров ферригидрита в порах полисорба ($c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) при разных температурах измерения приведены на рис. 42. При всех температурах спектры состоят из магнитной СТС с узкими линиями и центрального дублета. При повышении температуры часть СТС превращается в парамагнитный дублет, минуя формы, которые соответствуют суперпарамагнитному уширению и сдвигу линий, приводящему к значительному уменьшению магнитного поля на ядре. На основании этих результатов можно считать, что в данных условиях в кластерах ферригидрита происходят магнитные фазовые переходы первого рода в области температур 4.2–6 К.

Анализ мёссбауэровских спектров¹⁰⁵ позволяет выявить влияние взаимодействий кластеров со стенкой поры, а также межкластерных взаимодействий, на характер магнитных,

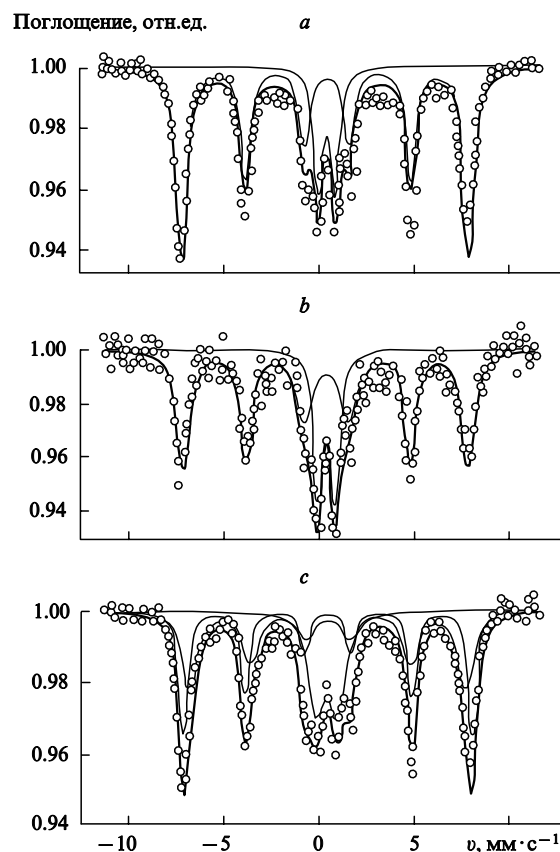


Рис. 42. Мессбауэровские спектры кластеров ферригидрита в полисорбе с размерами пор 13 (a, b) и 20 нм (c).¹⁰⁵ $c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ при температурах 4.2 (a, c) и 10 К (b).

фазовых переходов. Прежде всего необходимо отметить, что отличие мёссбауэровских спектров синтетических и природных ферригидритов с размерами кластеров 2–5 нм, которым соответствуют магнитоупорядоченные структуры, и кластеров ферригидрита в полисорбе таковы: у первых установлена магнитная СТС при 4.2 К и широкие линии СТС ($\sim 1.5\text{--}2\text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, см.¹⁰⁸), у вторых — гораздо более узкие линии ($\sim 0.6\text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$). Это различие связано с изолированностью кластеров ферригидрита в порах сополимера и свидетельствует о слабых взаимодействиях кластеров как между собой, так и со стенками поры, по сравнению с аналогичными взаимодействиями в поликристаллическом ферригидрите. Действительно, концентрация железа $1.2\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ соответствует примерно одному кластеру ферригидрита размером 1–2 нм в поре объемом $10^{-22}\text{--}10^{-23}\text{ м}^3$, и магнитные свойства кластера будут зависеть от взаимодействия кластера с поверхностью матрицы. Таким образом, уже при температурах 4.2–6.0 К наблюдается магнитный фазовый переход первого рода; часть кластеров с размерами менее некоторого критического скачком теряет спонтанную намагниченность и переходит в парамагнитное состояние.

При повышении температуры до 10 К в мёссбауэровском спектре доля СТС уменьшается за счет появления суперпарамагнитной релаксации. Увеличение размера поры до 20 нм сопровождается при неизменной концентрации атомов железа ($c = 1.2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) увеличением размеров кластера, что приводит к возрастанию доли СТС (см. рис. 42, с), снижению вероятности магнитных фазовых переходов первого рода и увеличению взаимодействия кластеров с поверхностью поры. Повышение концентрации ^{57}Fe в десять раз при неизменном размере поры сопровождается нуклеацией уже нескольких кластеров в одной поре (до 5–8 кластеров с размерами $\sim 2\text{ нм}$), возрастанием межкластерных взаимодействий и, как следствие, суммарным уменьшением $r_{\text{сг}}$, при которых происходят магнитные фазовые переходы первого рода.¹⁰⁵ Однако в данном случае этот эффект позволяет оценить размер кластеров ферригидрита, участвующих в суперпарамагнитной релаксации. По формуле (29) для кластеров с концентрацией железа $1.2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при $\tau_0 = 110^{-9}\text{ с}$, $\tau_{\text{сг}} \sim 189\cdot 10^{-9}\text{ с}$, $T = 10\text{ К}$ и $K = 1.7\cdot 10^5\text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$ верхний предел оценен на уровне $\sim 2.2\text{ нм}$.

Таким образом, эти наносистемы позволяют наблюдать магнитные фазовые переходы первого и второго рода (суперпарамагнетизм) для кластеров с размерами $\sim 2\text{ нм}$, причем магнитные фазовые переходы были обнаружены в диапазоне температур 4.2–6 К.

Увеличение размера поры до 75 нм при концентрации железа $1.2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ приводит к кардинальным изменениям спектра. В такой наносистеме наблюдаются магнитные фазовые переходы второго рода и кластеры проявляют только свойства суперпарамагнетиков. Расчет суперпарамагнитной релаксации дает оценочное значение $r \sim 2.5\text{ нм}$ для обеих концентраций железа, поскольку средний размер поры определяет средний размер кластера в поре. При повышении концентрации железа в поре образуются несколько кластеров, увеличиваются межкластерные взаимодействия, критический размер кластера уменьшается и магнитные фазовые переходы первого рода становятся невозможны.

Представляет интерес сравнить экспериментальные оценки $r_{\text{сг}}$, полученные с использованием мёссбауэровских спектров, данных по концентрации атомов железа в поре и расчетных формул (68)–(70). Для интервалов значений критической температуры магнитного фазового перехода первого рода $\sim 4.2\text{--}6\text{ К}$, температуры магнитного фазового перехода второго рода (температуры блокирования) для малых кластеров $\sim 20\text{--}30\text{ К}$, значений молярного объема $14.4\cdot 10^{-29}\text{ м}^3$, величины, обратной сжимаемости, $\sim 1.5\cdot 10^{11}\text{ Па}$ и поверхностного натяжения кластера $\sim 1\text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ получается $r_{\text{сг}} \sim 1\text{ нм}$, что соответствует экспериментальным

оценкам $r_{\text{сг}} \sim 1.5\text{--}2\text{ нм}$. Признаки магнитных фазовых переходов первого рода наблюдали на малых кластерах других оксидов железа (см, например,³⁶), однако такие признаки отсутствовали для кластеров металлов (Fe, Co, Ni), что, вероятно, связано с их меньшей сжимаемостью.

Важным фактором, определяющим возникновение или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода, является давление. Согласно термодинамической модели магнитных фазовых переходов в нанокластерах (см. уравнения (68)–(70)), температура критической точки перехода уменьшается с ростом внешнего давления согласно уравнению

$$T_{C0} = T_0(1 - \beta\eta P). \quad (71)$$

Существует простой способ создания избыточного давления в ограниченной емкости — путем замораживания в ней воды. При этом объем льда на 8% превосходит объем воды и может создавать давление до нескольких гигапаскалей в порах нанометрового размера. При исследовании эффектов гидратации, замораживания наноструктуры и действия давления на кластер при замораживании воды в нанопорах были проведены две серии опытов с системами, включающими нанокластеры оксигидроксида железа в порах ионообменной смолы (сульфокатионите) и в железонакопительном белке (ферритине) в сухом и гидратированном состояниях.¹⁰⁹

Основное различие мёссбауэровских спектров кластеров гидроксида железа гидратированных и сухих образцов проявляется в диапазоне температур 8.5–15 К. Так, сравнение спектров сухих образцов сульфокатионита, содержащего кластеры оксигидроксида железа, при 13 К и спектров гидратированных образцов при 10 К показало идентичности этих спектров, а следовательно, можно сделать вывод о существовании температурного сдвига магнитного фазового перехода при гидратации. Этот переход полностью обратим. В спектре гидратированного ферритина, включающего железосодержащее оксидное ядро (подобно сульфокатиониту), увеличивается доля парамагнитного дублета по сравнению со спектром сухого образца. Сравнение спектров позволяет определить величину сдвига температуры магнитного фазового перехода под действием давления $\Delta T = 3\text{--}4\text{ К}$.

Наноструктуры. Магнитные фазовые переходы первого рода, стимулированные межкластерными напряжениями и дефектами, возникают в наносистемах, содержащих нанокластеры размерами 20–50 нм. Такие наноструктуры образуются в твердофазных химических реакциях, например при спекании кластеров, и характеризуются значительными межкластерными взаимодействиями. Подобная наноструктура, включающая кластеры α - и γ -оксидов железа, наряду с магнитными фазовыми переходами первого и второго рода обладает также магнитным фазовым переходом слабый ферромагнетик – антиферромагнетик и магнитным фазовым переходом нового типа, сопровождающимся образованием двойниковых наноструктур.¹¹⁰

Магнитные фазовые переходы первого рода, подобные переходам в кластерах (1–3 нм) ферригидрита (см.¹⁰⁵), наблюдали в наноструктуре α - и γ -оксидов железа, образованной в начале спекания кластеров в твердофазной химической реакции.¹¹⁰ Изображения этой наноструктуры, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, представлены на рис. 22.

Магнитные фазовые переходы первого рода. Выше было отмечено, что наиболее эффективным методом исследования магнитных фазовых переходов первого рода в кластере является мёссбауэровская спектроскопия. Мёссбауэровские спектры наноструктуры α - и γ -оксидов железа при разных температурах измерения приведены на рис. 23. С повышением температуры наблюдаются магнитные фазовые переходы из упорядоченного магнитного состояния наноструктуры, которому соответствует магнитная СТС, в пара-

магнитное (суперпарамагнитное) состояние. При 77 К спектры состоят из двух магнитных СТС, соответствующих $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\Delta E_Q = -0.29 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\Delta E_Q = 0 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$). С повышением температуры вплоть до $T = 120 \text{ К}$ в спектрах появляется квадрупольный дублет с $\Delta E_Q = 0.78 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и изомерным сдвигом относительно СТС металлического железа $\delta = 0.42 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, однако общий характер спектров не меняется. Начиная с $T = 120 \text{ К}$, происходит трансформация спектров в спектры с одной системой магнитной СТС ($\Delta E_Q = 0 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$).

Мёссбауэровские спектры в диапазоне температур 120–300 К характеризуются обратимыми превращениями магнитной СТС в парамагнитный дублет без заметного смещения или уширения линий, характерных для магнитных фазовых переходов второго рода (или суперпарамагнетизма). Это свидетельствует о наличии магнитных фазовых переходов первого рода (намагниченность наноматериала исчезает скачком). Такие переходы происходят при критических температурах $T_{C0} = 120\text{--}300 \text{ К}$, пониженных по сравнению с T_0 для массивных образцов α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (соответственно 856 и 965 К). Отсутствие суперпарамагнетизма для таких больших кластеров становится очевидным из оценки с помощью формулы (29). Если принять константу магнитной анизотропии $K \approx 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ и $\tau_0 = 10^{-9}\text{--}10^{-10} \text{ с}$, то время релаксации τ будет на несколько порядков величины превышать время измерения (период ларморовой прецессии ядра $^{57}\text{Fe} \sim 10^{-8} \text{ с}$). Таким образом, суперпарамагнетизм не влияет на магнитные свойства подобных наноструктур и не может привести к понижению T_{C0} .

В наноструктуре α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ намагниченность и магнитное упорядочение исчезают за счет магнитного фазового перехода первого рода (скачком): величина магнитной индукции уменьшается от $\sim 50 \text{ Тл}$ до 0. Необходимо отметить, что для изолированных кластеров ферригидрата установлен критический размер $r_{cr} \sim 1.5 \text{ нм}$, при уменьшении которого кластеры скачком переходили в парамагнитное состояние. Существовала также узкая область температур 4.2–10 К, характерная для фазовых переходов первого рода. Эти эффекты были связаны с влиянием поверхностного натяжения.

Для кластеров размером 20–50 нм давление за счет поверхностного натяжения должно быть на порядок меньше; кроме того, сильное межкластерное взаимодействие уменьшает величину α . Следовательно, должны быть другие причины, вызывающие магнитные фазовые переходы первого рода и уменьшение T_{C0} в такой наноструктуре (соответствующей $\gamma \geq 1$, см.¹⁰⁵). Очевидно, эти причины связаны с влиянием дефектов наноструктуры на ее свойства (см. уравнение (28)). Предполагается, что плотность дефектов у кластеров оксидов железа размерами 20–50 нм максимальна. Для кластеров больших размеров влияние поверхности как источника дефектов невелико, для кластеров меньших размеров поверхностное давление достаточно, чтобы «выжать» дефекты из кластера. Таким образом, кластеры малых размеров не имеют дефектов.¹¹¹

Если следовать этой модели, должна существовать максимальная плотность дефектов, при которой в наносистеме возникают кластеры критического размера в несколько десятков нанометров. Если размеры кластеров меньше критического, в наносистеме начинают происходить магнитные фазовые переходы первого рода, а если больше — магнитные фазовые переходы второго рода, характерные уже для массивных материалов.

Наличие максимума на зависимости концентрации дефектов от размера кластера (см. уравнение (47)) отражается на температурных зависимостях намагниченности нанокластерной структуры, включающей кластеры различного размера. Можно предположить линейную зависимость

критической температуры от концентрации дефектов в кластере

$$T_C = T_{C0}(1 + \beta c_v), \quad (72)$$

где $\beta < 0$, c_v — концентрация дефектов в кластере.

Термодинамический потенциал наносистемы магнитные кластеры – среда – дефекты с учетом магнитного взаимодействия кластеров записывается в виде суммы, включающей поверхностную энергию и изменение химического потенциала при изменении размера кластера и плотности дефектов в нем,

$$G = \Delta\mu n_v + \alpha s n_v - 0.5 N_v k T_{C0} (1 + \beta c_v) m^2 + N k T \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1 - m^2}{4} + m \ln \frac{1 + m}{1 - m} \right), \quad (73)$$

где $\Delta\mu = \mu_0 + k T \ln(N_s n_v / N_v n_s)$ — разность химических потенциалов для дефектов, находящихся внутри и на поверхности кластера; N_v — число атомов в кластере; N_s — число атомов в межкластерной среде, приходящееся на один кластер; n_v — число дефектов в кластере; n_s — число дефектов в межкластерной среде, приходящееся на один кластер; α — поверхностное натяжение кластера в межкластерной среде; s — поверхность кластера; $m = M/M_0$ — относительная намагниченность кластера; N — число спинов в кластере. Для нанокластеров оксида железа разных размеров при условии минимизации энергии расчетные температурные зависимости относительной намагниченности представлены на рис. 43.¹¹¹

Температурная зависимость намагниченности соответствует данным работы¹¹¹. Для оксидных кластеров эта зависимость предсказывает существование критического размера в интервале 30–40 нм, который отвечает максимуму плотности дефектов в кластере. При размерах больше или меньше указанного интервала происходит смена магнитных фазовых переходов — от магнитных переходов первого рода к переходам второго рода.

Коллективные магнитные фазовые переходы с образованием двойниковых наноструктур. Рассмотрим подробнее рис. 23. При низких температурах ($T < 120 \text{ К}$) в наноструктуре присутствуют обе фазы — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При температурах выше 120 К кроме перехода Морина (переход от антиферромагнитной структуры к структуре со слабым ферромагнетизмом; в массивных оксидах железа происходит при 256 К, см.^{104, 112}) структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ трансформируются в одну общую структуру, по параметру ΔE_Q подобную фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, но с сохранением симметрии струк-

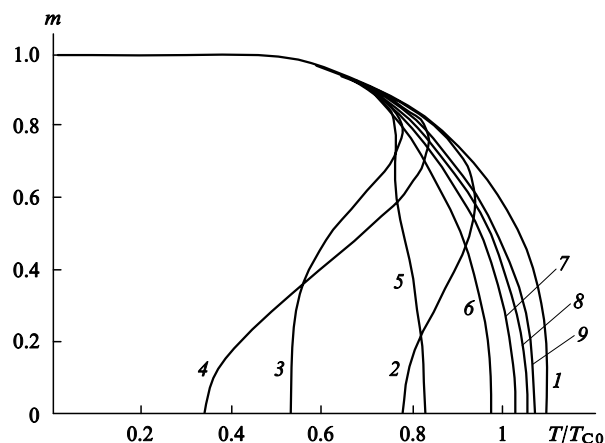


Рис. 43. Температурные зависимости T/T_{C0} относительной намагниченности (m) оксида железа при значениях $r/a = 6$ (1), 12 (2), 25 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 300 (7), 400 (8), 500 (9).¹¹¹

тур фаз α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ (по данным рентгеноструктурного анализа). Температурные зависимости изомерного сдвига показывают резкое изменение δ при 120 К. В результате δ для α -фазы уменьшается, а для γ -фазы возрастает скачком до среднего значения $\delta = 0.45$ мм · с⁻¹. Эти данные также свидетельствуют о том, что в наноструктуре происходят коллективные превращения γ - и α -фаз в α -подобную фазу с сохранением кубической симметрии шпинели. Такой переход можно объяснить образованием двойниковой структуры. Известно, что двойникование имеет место при кристаллизации, механической деформации и спекании зародышей, при быстром тепловом расширении или сжатии и при нагревании деформированных кристаллов.^{113, 114}

Наноструктуры, образованные под действием давления со сдвигом. Действие давления со сдвигом на массивное вещество приводит к наноструктурированию и к уменьшению размеров нанокристаллитов до 5–10 нм. Одновременно пластическая деформация приводит к генерации большого числа дефектов, влияющих на магнитные свойства наноструктур, в частности на характер и критические параметры магнитных фазовых переходов. После снятия воздействия на нанокомпозиты, включающие нанокластеры α - и γ -оксидов железа, в них сохраняются напряжения и дефекты, происходят магнитные фазовые переходы первого рода; наблюдается снижение T_{C0} , обусловленное увеличением плотности дефектов. Для массивных тел наноструктурирование также должно приводить к сдвигу критических точек магнитных фазовых переходов и изменению их характера (с первого рода на второй или наоборот).

Здесь мы рассмотрим магнитные фазовые переходы в наносистемах на основе нанокластеров α - и γ -Fe₂O₃ (I) и металлического европия (II). Первая наносистема включала нанокластеры α - и γ -Fe₂O₃ с размерами 20–50 нм (I.1) и такие же нанокластеры α - и γ -Fe₂O₃ с добавкой 50% мономерного акриламида (I.2). Вторая наносистема состояла из наночастиц металлического европия (II.1), металлического европия с добавкой 1% нанокластеров α - и γ -Fe₂O₃ размером 20–50 нм (II.2) и металлического европия с добавкой 10% адамантана (II.3).^{111, 115}

Установка высокого давления с наковальнями Бриджмена позволяла получать давления до 5 ГПа и одновременно накапливать суммарный сдвиг с шагом 10 градусов за 5 с. В опытах применяли давление 2 ГПа, угол поворота наковальни изменяли от 120 до 240°.

В системе (I.2) под действием давления до 2 ГПа со сдвигом акриламид полимеризуется. После снятия напряжения в полимере остаются неизменными сдвиговые деформации, которые препятствуют рекристаллизации α - и γ -Fe₂O₃ и восстановлению прежнего фазового равновесия. Действие давления со сдвигом привело к увеличению доли немагнитной компоненты в этой системе, однако наиболее яркий результат обнаружен для наносистемы (II.2). Мёссбауэровский спектр ⁵⁷Fe наноструктуры (II.2) при 300 К после действия давления со сдвигом (рис. 44) демонстрирует практически полную потерю магнитного упорядочения в кластерах α - и γ -Fe₂O₃, что свидетельствует об уменьшении среднего размера нанокристаллитов и о снижении температуры Кюри или Нееля ниже комнатной.

Данные мёссбауэровской спектроскопии для наносистем на основе металлического европия показывают противоположное: температура перехода для европия повышается.

Мёссбауэровские спектры ¹⁵¹Eu наноструктур (II.1), (II.2), (II.3) при 90 К после действия на них давления со сдвигом представлены на рис. 45.

Спектр наноструктуры (II.1) включает кроме металлической компоненты, которой соответствуют 4 линии СТС, линии диоксида и оксида европия (рис. 45,а). Спектр наноструктуры (II.2) состоит из трех компонент — широкой линии металлического европия и линий EuO и Eu₂O₃ (рис. 45,б). В спектре наноструктуры (II.3) присутствуют три

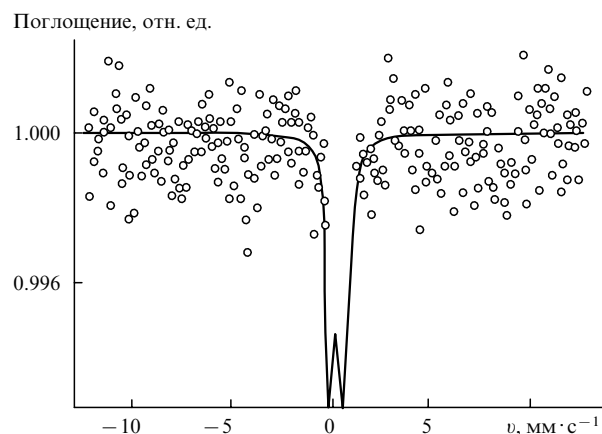


Рис. 44. Мёссбауэровский спектр ⁵⁷Fe наноструктуры II.2 при комнатной температуре после действия давления со сдвигом.

компоненты, отвечающие линиям магнитной СТС металлического европия в магнитоупорядоченном состоянии, очень широкой линии металлического европия и линии EuO (рис. 45,с).

На основе анализа экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. В наноструктурах (I.1), (I.2), (II.2), подвергнутых действию давления со сдвигом, наблюдаются магнитные фазовые переходы первого рода (намагниченность наноструктуры исчезает скачком при некоторой критической температуре). В спектре изученных наносистем при повышении температуры измерения от 77 до 300 К наблюдается переход нанокластеров оксидов железа из магнитного состояния, характеризующегося магнитной СТС, в парамагнитное состояние без уширения и сдвига линий, что связано с существованием критического размера кластера.

2. Критические температуры магнитных фазовых переходов (T_C или T_N) для наноструктур (I.1), (I.2) и (II.2) значительно ниже температур магнитных фазовых переходов массивных образцов. При введении акриламида или метал-

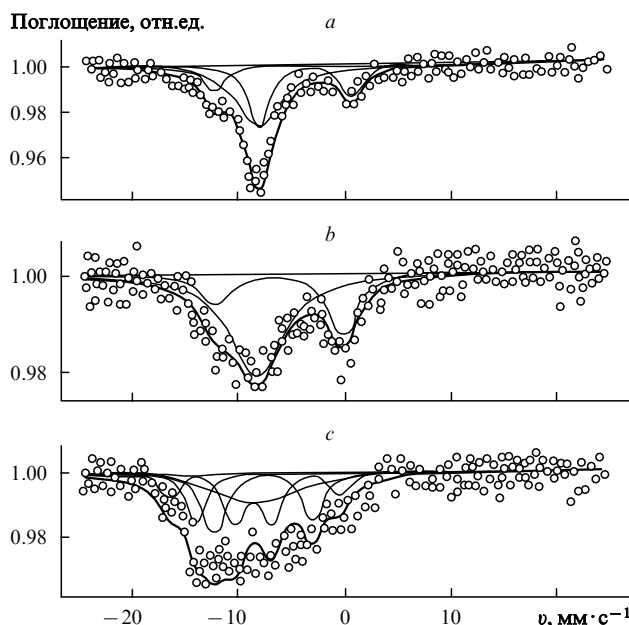


Рис. 45. Мёссбауэровские спектры ¹⁵¹Eu наноструктур II.1 (а), II.2 (б), и II.3 (в) при 90 К после действия давления 2 ГПа с углом поворота наковальни 120°.

лического европия критические температуры еще больше понижаются.

3. Для наносистемы (II.1), в отличие от наносистемы (I.1), характерен магнитный фазовый переход второго рода. Это следует из того, что выше критической температуры перехода (~ 80 К, см. ¹¹⁶) в мёсбауэровском спектре наблюдается суперпозиция узкой линии от немагнитного европия и широкой линии с неразрешенной магнитной СТС от магнитоупорядоченного европия. Таким образом, температура магнитного фазового перехода T_N для наноструктурированного европия больше T_N для массивного металла на ~ 100 К.

4. Добавление к металлическому европию 1% нанокластеров α - и γ -Fe₂O₃ (наносистема (II.2)) или 10% адамантана (наносистема (II.3)) приводит к дальнейшему повышению T_N , особенно для наносистемы (II.3).

Перечисленные выше свойства характерны для наноструктур с относительно крупными нанокластерами, в которых должна сохраняться также большая плотность дефектов, образовавшихся при действии высокого давления со сдвигом. Эти результаты позволяют использовать распределение плотности дефектов в наноструктуре, имеющее максимум в области размеров кластеров 30–50 нм, для характеристики магнитных свойств таких наноструктур. Критические плотности дефектов должны соответствовать критическим размерам кластера при изменении характера магнитного фазового перехода от первого рода к переходу второго рода и наоборот.

Модель магнитных фазовых переходов в наноструктурированных системах с дефектами ¹¹⁵ позволяет объяснить все рассмотренные выше эффекты как в оксидных, так и в металлических наносистемах.

Для кластеров оксидов железа размерами 20–50 нм должны наблюдаться магнитные фазовые переходы первого рода (Z-образные кривые). Намагниченность таких кластеров при температуре выше T_C исчезает скачком. При этом значение T_C также зависит от размеров кластеров, составляющих систему. Если размер кластера больше максимального критического ($> r_{cr}^{max}$), то происходит магнитный фазовый переход второго рода, характерный для массивных образцов, и T_C возрастает. Уменьшение размера ($< r_{cr}^{min}$) также приводит к магнитным фазовым переходам второго рода вследствие снижения концентрации дефектов.

На характер магнитных фазовых переходов и значение T_C влияет магнитное взаимодействие между кластерами. Однако изменение расстояния между ними слабее отражается на температурной зависимости намагниченности, чем изменение размера. Так, максимальное увеличение T_C при уменьшении расстояния между кластерами от величины, равной R , до величины, равной постоянной решетки a , составляет $\sim 6\%$.¹¹⁵ При этом магнитные фазовые переходы первого рода становятся магнитными фазовыми переходами второго рода.

Наноструктурирование под действием давления со сдвигом наносистем (I.1) и (I.2) приводит к уменьшению среднего размера кластера и среднего расстояния между ними. В случае наносистемы (I.1) влияние уменьшения размера кластера на T_C компенсируется компактированием, увеличивающим магнитное взаимодействие кластеров. В случае наносистемы (I.2) (или (II.2)) происходят только уменьшение T_C и увеличение вклада магнитного фазового перехода первого рода. Это особенно заметно для наноструктуры (II.2), в которой все нанокластеры оксида железа теряют магнитное упорядочение при комнатной температуре. Таким образом, с увеличением межкластерного расстояния магнитные взаимодействия уменьшаются, затягиваются скачкообразные магнитные фазовые переходы и вероятность магнитных фазовых переходов первого рода повышается.

Для наносистемы (II.1) действие давления со сдвигом приводит к наноструктурированию материала. Исходный металл при температуре ниже T_N обладает доменной струк-

турой, в которой размер доменов достигает десятков нанометров.¹⁰⁴ Выше $T_N \sim 80$ К в массивном металлическом европии происходит магнитный фазовый переход первого рода, при котором скачком теряется магнитное упорядочение. В магнитоупорядоченном состоянии структуру металлического европия можно рассматривать состоящей из доменов-нанокластеров, упакованных в кристаллической решетке металлического европия. Если размеры этих магнитных доменов-нанокластеров близки к 20–30 нм, то на них обеспечивается максимальная плотность дефектов, а следовательно, и напряжений, которые и вызывают в металлическом европии магнитные фазовые переходы первого рода.

Подтверждением этих выводов можно считать большие значения коэффициентов магнитоstriction для редкоземельных металлов. Под действием давления со сдвигом размер доменов-кластеров уменьшается до размера меньше критического, что приводит к снижению концентрации дефектов и снятию напряжений в наносистеме. В результате происходит разрушение магнитного фазового перехода первого рода и, как следствие, «втягивание» магнитоупорядоченного состояния в область более высоких температур. Это приводит к повышению T_N для металлического европия. Добавление к последнему 1% кластеров оксида железа способствует усилению данного эффекта вследствие более высоких напряжений деформации сдвига для оксидов железа по сравнению с металлическим европием, обуславливающих уменьшение размеров нанокластеров, входящих в наноструктуру. В большей степени этот эффект проявляется после введения в европиевую матрицу молекулярных кластеров адамантана, которые сохраняют напряжения в наноструктуре после снятия давления. Кроме того, введение в качестве примеси кластеров оксидов железа и молекул адамантана, по-видимому, способствует равномерному наноструктурированию при действии давления со сдвигом. Таким образом, наноструктурирование вещества может приводить как к уменьшению, так и к увеличению значения T_C (T_N) наноматериалов.

* * *

Итак, нанокластеры и наноструктуры обладают особенностями стабильности и структуры, которые можно характеризовать как возникновение дискретности вещества на наноуровне. Этот уровень дискретности проявляется при формировании нанокластеров и наноструктур, рассмотрении механических, тепловых, электрических, оптических и магнитных свойств. Для характеристики дискретности служат магнитические числа и критические размеры нанокластеров, которые связаны как со стабильностью и предпочтительностью образования наночастиц некоторых размеров, так и с проявлением особых свойств нановещества, например с изменением температуры плавления, теплоемкости, одноэлектронной проводимостью, возникновением лазерного излучения, появлением магнитных фазовых переходов первого рода и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32006).

Литература

1. *The Chemistry of Nanomaterials. Properties and Applications. Vol. 1.* (Eds C.N.R.Rao, A.Muller, A.K.Cheetham). Wiley VCH, Weinheim, 2004
2. Ch.P.Pool Jr., F.J.Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley, Hoboken, 2003
3. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
4. Г.Б.Сергеев. *Нанохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 2003
5. Р.А.Андривеский, А.В.Рагуля. *Наноструктурные материалы*. Академия, Москва, 2005

6. И.П.Суздаlev. *Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКнига, Москва, 2005
7. H.Haberland. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 1*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 213
8. A.W.Adams. *Physical Chemistry of Surface*. Wiley, New York, 1976
9. C.Brechignac. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 1*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 255
10. W.Ekardt. *Phys. Rev. B*, **29**, 1558 (1984)
11. W.D.Knight, K.Clemenger, N.A.de Heer, W.A.Saunders, M.Y.Chou, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141 (1984)
12. O.Echt. In *Physics and Chemistry of Small Clusters*. (Eds P.Jena, B.K.Rao, S.N.Khanna). Plenum, New York, 1987. P. 623
13. K.E.Schrivier, J.L.Persson, E.C.Honea, R.L.Whetten. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2539 (1990)
14. M.F.Jarrold. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 1*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 288
15. K.Rademann, B.Kaiser, U.Even, F.Hensel. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2319 (1987)
16. G.M.Pastor, J.Dorantes-Davila, K.H.Bennemann. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 459 (1988)
17. E.E.B.Cambell. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 1*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 331
18. E.Dornenburg, H.Hinterberger. *Z. Naturforsch. A*, **4**, 765 (1950)
19. N.Furstenau, F.Hillenkamp. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.*, **37**, 135 (1981)
20. S.W.McElvany, B.I.Dunlap, A.O'Keefe. *J. Chem. Phys.*, **86**, 715 (1989)
21. I.Plessler, Z.Vagar, R.Naaman. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1559 (1986)
22. J.Bernholc, J.C.Phillips. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3258 (1986)
23. S.Yang, K.J.Taylor, M.J.Craycraft, J.Conceicao, C.L.Pettiette, O.Chesnovsky, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988)
24. G.E.Scuseria. *Science*, **271**, 942 (1996)
25. T.Guo, R.E.Smalley, G.E.Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **99**, 352 (1993)
26. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
27. H.W.Kroto. *Science*, **242**, 1139 (1988)
28. W.R.Creasy. *J. Chem. Phys.*, **92**, 7223 (1990)
29. W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulus, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **318**, 354 (1990)
30. G.Ulmer, E.E.B.Campbell, R.Khunle, H.G.Busman, I.V.Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 114 (1991)
31. P.P.Radi, M.T.Hsu, J.Brodbelt-Lustig, M.Rincon, M.T.Bower. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4817 (1990)
32. E.E.B.Campbell, G.Ulmer, H.G.Busman, I.V.Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 505 (1990)
33. S.C.O'Brien, J.R.Heath, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988)
34. O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, G.Seifert, K.Veitze. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9745 (2000)
35. J.A.Barker. *Rare Gas Solids. Vol. 1*. Academic Press, London, 1977
36. И.П.Суздаlev, П.И.Суздаlev. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
37. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
38. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ*. Химия, Санкт-Петербург, 1992
39. R.L.Whetten, J.T.Khoury, M.M.Alvarez, S.Murthy, I.Vezmar, Z.L.Wang, P.W.Stephens, C.L.Cleveland, W.D.Luedtke, U.Landman. *Adv. Mater.*, **8**, 428 (1996)
40. C.Petit, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988)
41. M.P.Pileni, T.Gulik-Krzywicki, J.Tanori, A.Filankembo, J.C.Dedieu. *Langmuir*, **14**, 7359 (1998)
42. V.V.Hardikar, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 133 (2000)
43. S.Ramakrishnan. In *The Chemistry of Nanomaterials. Vol. 2. Properties and Applications*. (Eds C.N.Rao, A.Muller, A.K.Cheetham). Wiley VCH, Weinheim, 2004. P. 494
44. И.Ф.Ефремов. *Периодические структуры*. Химия, Ленинград, 1971
45. L.Motte, F.Billondet, E.Lacaze, J.Douin, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 138 (1997)
46. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonovitz, C.T.Cresge, K.D.Shmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.Shlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
47. Y.Wei, D.L.Jin, T.Z.Ding, W.H.Shih, X.H.Liu, S.Z.D.Cheng, Q.Fu. *Adv. Mater.*, **10**, 313 (1998)
48. A.K.Raychaudhuri. In *The Chemistry of Nanomaterials. Vol. 2. Properties and Applications*. (Eds C.N.Rao, A.Muller, A.K.Cheetham). Wiley VCH, Weinheim, 2004. P. 693
49. F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson. *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
50. K.C.C.Kharas, L.F.Dahl. In *Evolution of Size Effects in Chemical Dynamics*. (Eds I.Prigogin, S.A.Rice). Wiley, New York, 1988
51. P.Chini. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 1985 (1980)
52. B.K.Teo, N.J.A.Sloan. *Inorg. Chem.*, **24**, 4545 (1985)
53. М.Н.Варгафтик, Н.Ю.Козицина, Н.В.Черкашина, Р.И.Рудый, Д.И.Кочубей, Б.Н.Новгородов, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **39**, 806 (1998)
54. А.Мюллер, С.Рой. *Успехи химии*, **71**, 1107 (2002)
55. С.С.Талисманов, И.Л.Еременко. *Успехи химии*, **72**, 627 (2003)
56. A.Muller, P.Kogerler. *Coord. Chem. Rev.*, **182**, 3 (1999)
57. A.Muller, E.Beckmann, H.Bogge, M.Schmidtman, A.Dress. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1162 (2002)
58. A.Muller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
59. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
60. Я.Г.Гегузин. *Физика спекания*. Наука, Москва, 1984
61. W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Ulmann. In *Introduction to Ceramics*. Wiley, New York, 1976. P. 183
62. Б.Ф.Ормонт. *Докл. АН СССР*, **124**, 132 (1959)
63. *Физические величины. Справочник*. (Под ред. И.П.Григорьев, У.С.Мейлихова). Энергоатомиздат, Москва, 1991
64. И.П.Суздаlev, А.М.Афанасьев, А.С.Планинда, В.И.Гольдманский, Е.Ф.Макаров. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **55**, 1752 (1974)
65. I.P.Suzdalev, I.V.Kurinov, E.Yu.Tsymbal, V.V.Matveev. *J. Phys. Chem. Sol.*, **55**, 127 (1994)
66. J.M.D.Coe, D.Khalafalla. *Phys. Status Solidi A*, **11**, 2290 (1972)
67. И.П.Суздаlev, В.Н.Буравцев, А.В.Вольнская, Ю.В.Максимов, В.В.Матвеев, В.К.Имшенник, С.В.Новичихин. *Хим. физика*, **14**, 114 (1995)
68. I.P.Suzdalev, N.I.Shklovskaya. *Colloid Surf., A*, **108**, 315 (1996)
69. Ph.Buffat, J.P.Borel. *Phys. Rev., Sect A*, **13**, 22 (1976)
70. Y.Osima, K.Takayagi. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **27**, 287 (1993)
71. A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, **256**, 1425 (1992)
72. S.Gartenhaus, C.Schwartz. *Phys. Rev.*, **108**, 482 (1957)
73. R.S.Berry. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 1*. (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 187
74. S.Bosiger, S.Leutwyler. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1895 (1987)
75. И.П.Суздаlev, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов. *Изв. АН. Сер. физ.*, **67**, 1025 (2003)
76. H.E.Schaefer, R.Wurschum, R.Birringer, H.Gleiter. *Mater. Sci.*, **15-18**, 955 (1987)
77. Ю.В.Максимов, И.П.Суздаlev, М.Я.Кушнерев, Р.А.Аренц. *Физика металлов и металловедение*, **37**, 267 (1974)
78. E.O.Hall. *Proc. Phys. Soc. London*, **174**, 25 (1951)
79. N.J.Petch. *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 25 (1953)
80. R.L.Coble. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1679 (1963)
81. R.W.Siegel, G.E.Fougere. *Nanosruct. Mater.*, **6**, 205 (1995)
82. O.D.Sherby, O.A.Ruano. In *Superplastic Forming of Structural Alloys*. (Eds C.E.Patton, C.H.Hamilton). The Metall. Soc. of AIME, New York, 1982. P. 241
83. G.Schmid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1077 (1998)
84. C.Martin. *Science*, **266**, 1466 (1994)
85. G.Hornyak, M.Kroll, R.Pugin, G.Sawitowski, G.Schmidt, J.O.Bovin, G.Karsson, H.Hoffmeister, S.Hopfe. *Chem.-Eur. J.*, **3**, 1951 (1997)
86. G.Mie. *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908)
87. U.Kreibig, M.Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995

88. K.P.Charle, W.Schulze. In *Clusters of Atoms and Molecules. Vol. 2.* (Ed. H.Haberland). Springer-Verlag, Berlin, 1994. P. 263
89. M.V.Artemyev, U.Woggon, H.Jaschinski. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11617 (1999)
90. V.L.Colvin, M.C.Schlamp, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **370**, 354 (1994)
91. S.Hotchandani, I.Bedja, R.W.Fessenden, P.V.Kamat. *Langmuir*, **10**, 17 (1994)
92. A.P.Alivisatos. *Science*, **271**, 933 (1996)
93. J.M.Schmelzer, J.M.Buriak. In *The Chemistry of Nanomaterials. Vol. 2.* (Eds C.N.R.Rao, A.Muller, A.K.Cheetham). Wiley VCH, Weinheim, 2004. P. 523
94. F.V.Mikulec, J.D.Kirtland, M.J.Sailor. *Adv. Mater.*, **14**, 38 (2002)
95. D.Kovalev, V.Y.Timoshenko, N.Künzner. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 068301 (2001)
96. J.D.Joannopoulos, P.R.Villeneuve, S.Fan. *Nature (London)*, **386**, 143 (1997)
97. K.Busch, S.John. *Phys. Rev.*, **58**, 3896 (1998)
98. Yu.A.Vlasov, X.Zh.Bo, J.C.Sturm, D.J.Norris. *Nature (London)*, **414**, 289 (2001)
99. C.L.Chien. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **25**, 129 (1995)
100. S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, R.Chen. *Science*, **264**, 413 (1994)
101. M.Pissas, G.Kallias, E.Devlin, A.Simopoulos, D.Niarchos. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5770 (1997)
102. 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)
103. L.Thomas, F.Lionti, R.Ballou, D.Gatteschi, R.Sessoli, B.Barbara. *Nature (London)*, **383**, 145 (1996)
104. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
105. 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)
106. И.П.Суздаlev, А.Х.Траутвайн. *Хим. физика*, **15**, 96 (1996)
107. С.В.Bean, D.S.Rodbell. *Phys. Rev.*, **126**, 104 (1962)
108. E.Murad, J.H.Johnston. *Modern Inorganic Chemistry. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Vol. 2.* Plenum Press, New York, 1987
109. И.П.Суздаlev, А.С.Плачинда, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, С.И.Рейман, В.И.Хромов, Д.А.Дмитриев. *Хим. физика*, **17**, 104 (1998)
110. И.П.Суздаlev, Ю.В.Максимов, С.В.Новичихин, В.Н.Буравцев, В.К.Имшенник, В.В.Матвеев. *Хим. физика*, **19**, 105 (2000)
111. И.П.Суздаlev, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, А.А.Жаров, В.К.Имшенник, С.В.Новичихин, В.В.Матвеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1848 (2003)
112. И.Е.Дзялошинский. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **33**, 1454 (1957)
113. Г.Шульце. *Металлофизика*. Мир, Москва, 1971
114. Д.Хирш, И.Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, Москва, 1972
115. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, Yu.V.Maksimov, A.A.Zharov, V.K.Imshennik, S.V.Novichikhin, V.V.Matveev. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 485 (2003)
116. К.Тейлор, М.Дарби. *Физика редкоземельных соединений*. Мир, Москва, 1974

DISCRETENESS OF NANOSTRUCTURES AND CRITICAL DIMENSIONS OF NANOCLUSTERS

I.P.Suzdalev, P.I.Suzdalev

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)137-8318*

The theoretical models and experimental data related to the formulation of the discreteness concept for nanoclusters and nanostructures are analysed. The discreteness is shown to be due to the existence of critical dimensions determined by the magic numbers of atoms and thermodynamic parameters. These nanoclusters are distinguished by the highest stability in the formation of nanostructures and by special properties.

Bibliography — 116 references.

Received 13rd January 2005