

Наносистемы и физические основы нанотехнологии

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

А. А. Елисеев
А. В. Лукашин

под редакцией академика
Ю. Д. Третьякова

Данный курс лекций основан на материалах недавно вышедшей книги

«Функциональные материалы»

к.х.н. **А.А. Елисеева**

и д.х.н. **А.В. Лукашина**

под редакцией академика **Ю.Д. Третьякова**,

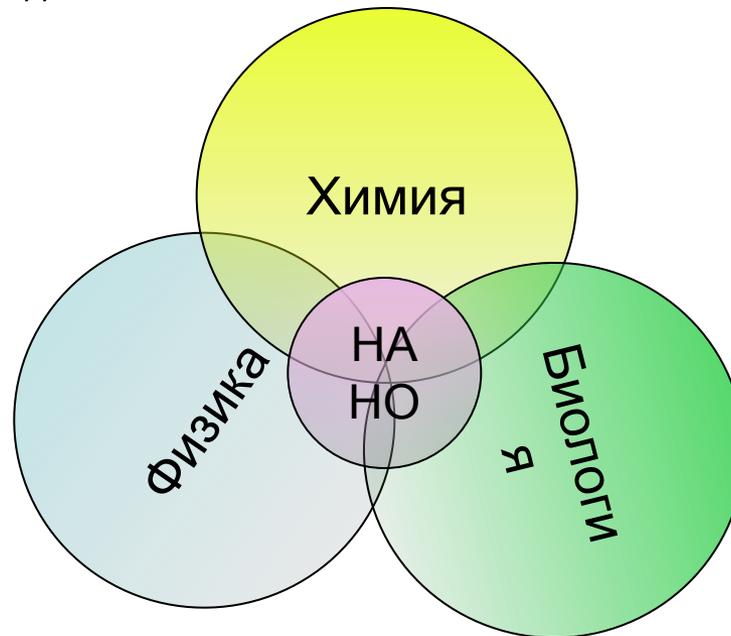
в которой рассматриваются структура, физические свойства наноматериалов, методы их синтеза и исследований, описываются примеры использования наноматериалов для создания нанoeлектромеханических систем, разнообразных устройств нано- и молекулярной электроники, а также магнитных носителей информации. Данная книга является одним из немногих учебных пособий, предназначенных для фундаментальной междисциплинарной подготовки в области нанотехнологии и наноматериалов.

Наносистемы и физические основы нанотехнологии

Цели и задачи учебных занятий. В настоящем курсе рассматриваются важнейшие особенности функциональных наноматериалов, включая их структуру, физические свойства, методы синтеза и исследования, а также примеры использования для создания нанoeлектромеханических систем, разнообразных устройств нано-и молекулярной электроники, а также магнитных носителей информации.

Наноматериалы – материалы, функциональные свойства которых определяются наноструктурой, то есть ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм.

При разработке, создании и практическом применении наноматериалов необходим **междисциплинарный** подход.



Структура и содержание учебных занятий

1. Нанокластеры. Классическая теория зародышеобразования. Методы синтеза кластеров. Физико-химические свойства кластеров. Магические числа. Теоретическая модель кластера.

2. Наноструктуры.

2.1. Нульмерные наноструктуры.

2.2. Одномерные наноструктуры.

2.3. Тубулярные наноструктуры. Углеродные нанотрубки. Структура углеродных нанотрубок, дефектность. Многослойные нанотрубки. Механизмы роста нанотрубок. Методы синтеза углеродных нанотрубок. Неорганические тубулярные структуры.

2.4. Двумерные наноструктуры. Осаждение пленок из газовой фазы. Физические методы осаждения пленок. Методы химического осаждения пленок.

2.5. Трехмерные наноструктуры.

3. Свойства веществ в нанокристаллическом состоянии.

3.1. Оптические и электронные свойства наносистем. Оптические свойства наночастиц металлов. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Зоная структура. Зависимость зонной структуры от размера наночастиц. Дефекты на поверхности нанокристаллов.

3.2. Фотонные кристаллы. Фотонные запрещенные зоны. Методы формирования фотонных кристаллов. Опалы как шаблон для создания трехмерных фотонных кристаллов. Материалы на основе фотонных кристаллов. Области применения.

3.3. Магнитные свойства наносистем. Доменная структура. Суперпарамагнетизм. Энергия магнитной анизотропии. Анизотропия формы. Анизотропия механического напряжения. Обменная анизотропия. Процессы перемагничивания, вихревые поля. Магнитостатическое взаимодействие нанонитей.

3.4. Механические свойства наносистем. Закон Холла-Петча. Структура межфазных границ. Дефекты. Влияние границ раздела. Упругие свойства. Нанокompозиты.

4. Методы получения наноматериалов. Физические методы синтеза. Химические методы синтеза. Методы разделения наночастиц по размеру. Процессы самосборки в наносистемах. Синтез наночастиц в аморфных матрицах. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах. Наночастицы в двумерных нанореакторах. Нанолитография. Оптическая литография. Внеосевая литография. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ). Ионно-лучевая литография (ИЛЛ). Безмасочная литография (direct writing). Технологии нанопечати.

5. Методы исследования веществ в нанокристаллическом состоянии

5.1. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)

5.2. Автоионная микроскопия (АИМ)

5.3. Методы электронной микроскопии

5.4. Спектроскопические методы

5.4.1. Радиоспектроскопия. Микроволновая микроскопия.

Ядерный магнитный резонанс. Электронный парамагнитный резонанс.

5.4.2. ИК- и КР- спектроскопия

5.4.3. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия.

5.4.4. Мессбауэровская спектроскопия

5.5. Дифракционные методы исследования

МОДУЛЬ 2. Самостоятельная работа под руководством преподавателя (8 аудиторных занятия, 16 академических часов)

6. Применение функциональных наноматериалов.

№	Название доклада	Докладчик	Дата
1	Наномеханизмы и наноустройства. Микро- и наноэлектромеханические системы. Микро и нанотрибология. Наномеханика. Актюаторы. Сенсоры. Молекулярные актюаторы.	Шапиро Дмитрий	1 ноября
2	Наноэлектроника. Современные транзисторы. Проявление квантовых эффектов. Транзисторы на основе углеродных нанотрубок.	Захарова Аня	8 ноября
3	Наноэлектроника Квантовые компьютеры. Материалы для квантового компьютера.	Чуликов Владимир	15 ноября
4	Молекулярная электроника. Определние напряжения пробоя самособирающихся нанослоев из ароматических и алифатических сульфонов. Использование слабой связи для измерения электрических свойств молекул.		
5	Магнитные носители информации.	Лихачев Дмитрий	22 ноября
6	Материалы для бионанотехнологии. Конструкционные наноматериалы для медицины. Нанофармакология и нанолечения. Магнитные наноматериалы в медицине. Магнито-жидкостная гипертермия. Наносистемы для диагностики заболеваний. Наноинструменты для микробиологии и медицины.	Прохорова Юлия Пустовойт Полина	29 ноября 27 сентября

ВВЕДЕНИЕ

1. Нано не ново !

Цветные стекла. Окраска кремлевских звезд «кассиевым пурпуром» - наночастицы золота в стекле (XVII век).

Цветная глазурь на керамических плитках (XV – XVI века). Использовались отражающие свойства микроскопических металлических частиц.

Коллоидные системы – золи, коллоидные растворы, прямые и обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, микроэмульсии, полимерные молекулы (1 – 1000 нм).

2. «Наночастица» < 100 нм (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry)

3. **Наночастица** – это частица, обладающая свойствами, отличными от свойств объемных материалов. То есть размер наночастицы сопоставляется с корреляционным радиусом определенного физического явления – длиной свободного пробега электронов или фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размером магнитного домена, размером зародыша твердой фазы. В этих случаях используется термин «квантоворазмерные» эффекты.

Типы наночастиц

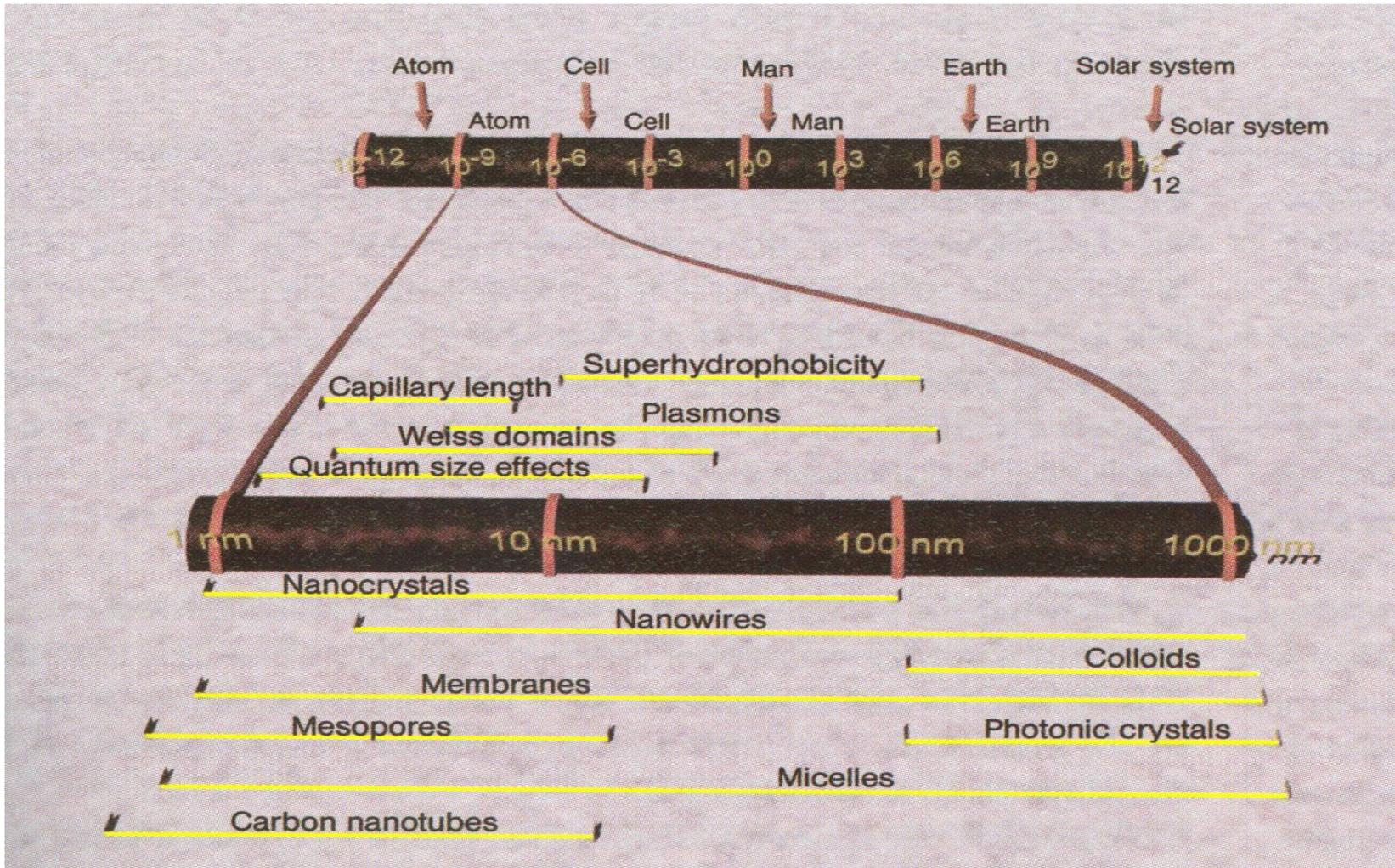
Нанокластеры
(нанокристаллы)

1 – 5 нм
 10^4 атомов

Наночастицы
(наноструктуры)

Нитевидные и пластинки
> 100 нм в 1 или 2 направлениях

5 – 100 нм
 $10^4 - 10^8$ атомов



Классификация по линейным размерам (0D, 1D, 2D, 3D)

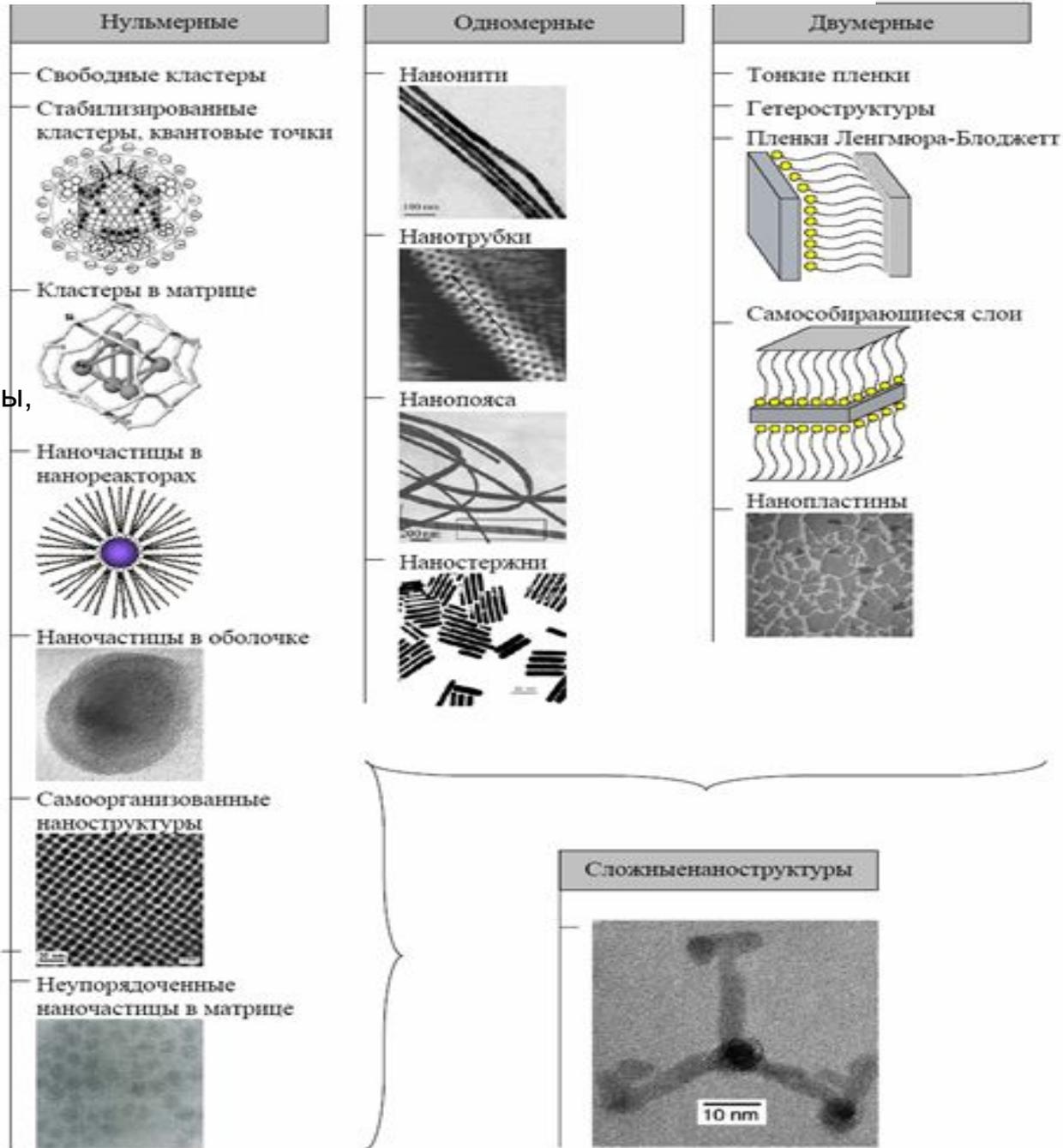
Нульмерные – свободные и стабилизированные нанокластеры, фуллерены, эндофуллерены, квантовые точки.

Одномерные – наностержни, нанонити, нанотрубки, наноленты, вискеры.

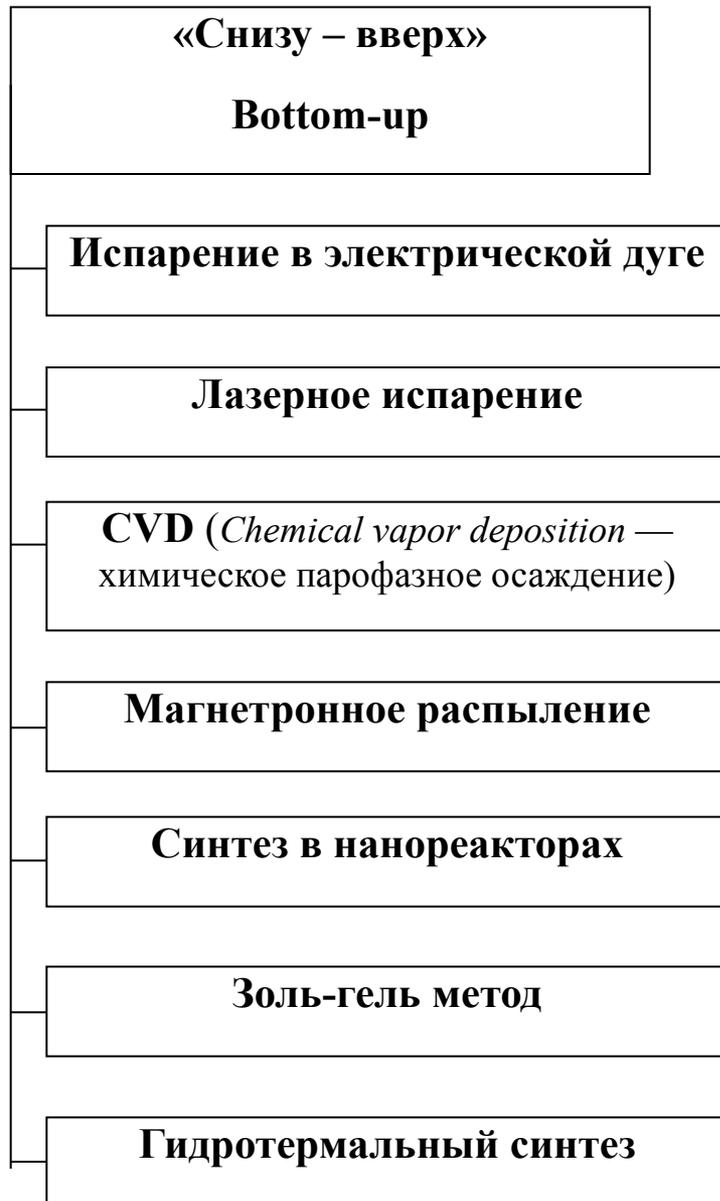
Двумерные – тонкие пленки ($d =$ несколько сотен нм), гетероструктуры, пленки Лэнгмюра-Блоджетта, нанопластины, адсорбционные и самособирающиеся монослои, двумерные массивы объектов с размерами в нанометровом диапазоне.

Трехмерные – наночастицы, наночастицы в оболочке, нанокомпозиаты, трехмерные самоорганизованные массивы нанообъектов. Последние могут включать в себя квантовые точки, нанонити, многослойные пленки, слоистые соединения и т.д.

Промежуточная размерность – фракталы, дендримеры, то есть структуры, обладающие самоподобием.



Методы получения наноматериалов



Коллоидные системы – золи, коллоидные растворы, прямые и обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра-Блоджет.

В чем интерес?

Уменьшение частиц приводит к росту доли поверхностных атомов в частице (увеличению удельной поверхности)



- увеличение предельной адсорбции,
- увеличение каталитической активности,
- рост вклада поверхностных процессов в поведение системы.

Магнитные, оптические, электрические свойства?

Эффекты размерного квантования:

- ❖ Образование квантовых точек (размеры наночастиц полупроводника сравнимы с де-бройлевской длиной волны электрона)
- ❖ Изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситона
- ❖ Окраска металлических частиц из-за плазмонного резонанса
- ❖ Переход ферромагнетиков в суперпарамагнитное состояние
- ❖ Увеличение прочности нанокомпозитов с уменьшением размера наночастиц по закону Холла-Петча
- ❖ Нанотрибология (распределение поверхностных атомных потенциалов, позволяющее контролировать силы трения между наноструктурированными поверхностями)
- ❖ Изменение каталитической активности

Основоположники

Гамов (Gamow) Георгий Антонович (Джордж) (1904-1968), известный американский физик-теоретик.

Родился в Одессе 4 марта 1904 года. После окончания гимназии приехал в Петроград, где поступает в университет на физический факультет, который с успехом оканчивает в 1926 году. В 1928 году, применив квантовую механику, первым в мире создает теорию альфа-распада, одного из 4 типов радиоактивности.

Теоретические работы были замечены академиком А.Ф. Иоффе, который пригласил Гамова на работу в Ленинградский Физико-технический институт.

В 1933 году по рекомендации А.Ф.Иоффе Георгия Гамова направляют в заграничную командировку для ознакомления с физическими лабораториями Запада.

В 1936 году - обобщает теорию бета-распада, вводит в физику понятие "взаимодействие Гамова-Теллера".

Первым в мире начал рассчитывать модели звезд с термоядерными реакциями, в 1942 году предложил модель оболочки красного гиганта, исследовал роль нейтрино при вспышках новых и сверхновых звезд.

В 1946-48 гг. Г. Гамов разрабатывает теорию образования химических элементов путем последовательного нейтронного захвата. В эти же годы он первым в мире выдвигает теорию "горячей Вселенной", из которой вытекало существование реликтового излучения, образовавшегося в момент Большого Взрыва (подтверждена А.Пензиасом и Р.Вильсоном, которые в 1978 году стали Нобелевскими лауреатами).

В 1954 году Георгий Гамов публикует статью, где первым ставит проблему генетического кода, доказывая, что "при сочетании 4 нуклеотидов тройками, получаются 64 различные комбинации, чего вполне достаточно для «записи наследственной информации».

В октябре 1968 года Р.Холли, Х.Коране и М.Ниренбергу была присуждена Нобелевская премия за расшифровку генетического кода.

В 1958 году Лео Есаки изготовил туннельный диод, а в 1973 году получил Нобелевскую премию по физике за экспериментальное обнаружение эффекта туннелирования электронов в этих диодах.

Скончался 20 августа 1968 года.

В 30-е годы решил уравнение Шредингера, описывающее возможность преодоления частицей энергетического барьера даже в случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера.

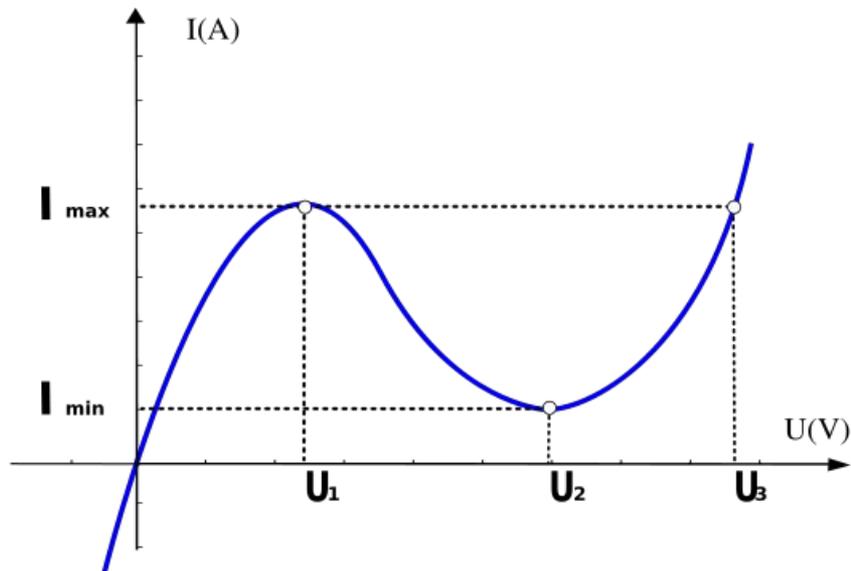
Туннелирование.

В настоящее время процессы туннелирования легли в основу технологий, позволяющих оперировать со сверхмалыми размерами порядка единиц нанометров.



Олег Владимирович Лосев

10.05.1903 (Тверь) – 22.01.1942 (Ленинград)

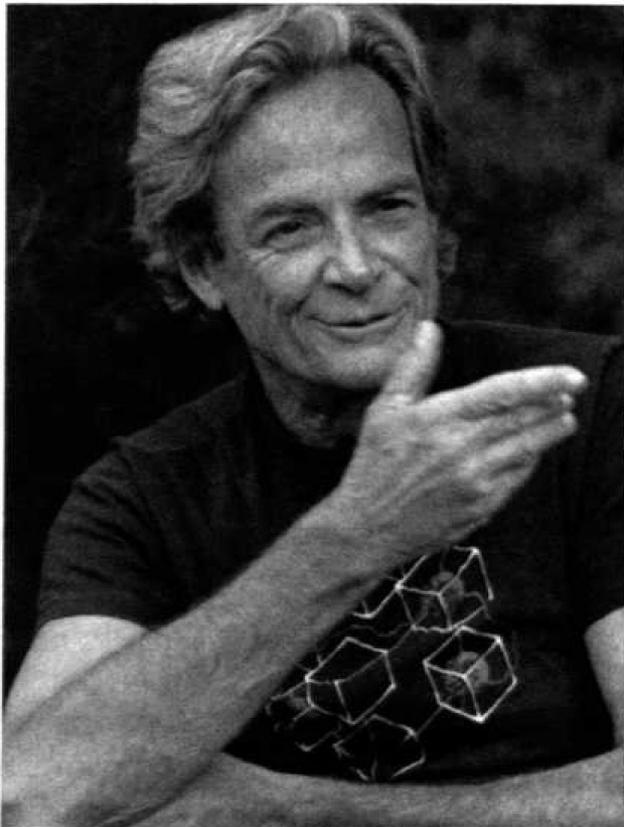


В начале 1920-х в России Олег Лосев обнаружил кристадинный эффект в диодах из кристаллического ZnO выращенного гидротермально из водного раствора гидроксида цинка и цинката калия - эффект отрицательного дифференциального сопротивления.

После этого изобретения началась травля изобретателя со стороны Абрама Моисеевича Иоффе и Абрама Фёдоровича Иоффе, в результате чего оно было забыто и переоткрыто в 1958 году на других материалах.

Ричард Фейнман (*Richard Phillips Feynman*) - 11.05.1918 – 15.02.1988 —
выдающийся американский учёный.

Родился в еврейской семье, эмигрировавшей в США в конце XIX века из России и Польши



«Там внизу много места» (“There’s Plenty of room at the bottom”), 29 декабря 1959 год.

Обсуждаются возможности научно-технического направления, которое в наши дни получило название нанотехнологии.

«...Мне хочется обсудить одну малоизученную область физики, которая представляется весьма важной и перспективной и может найти множество ценных технических применений. Речь идет о проблеме контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров. Внизу (т. е. «внизу или внутри пространства», если угодно) располагается поразительно сложный мир малых форм, и когда-нибудь (например, в 2000 г.) люди будут удивляться тому, что до 1960 г. никто не относился серьезно к исследованиям этого мира.»

1981 – сканирующий туннельный микроскоп (Г. Биннинг, Г. Рорпер)

1986 г. – атомно-силовой микроскоп (Цюрихское отделение IBM)

Эрик Дрекслер (25.04.1955)

известный американский ученый, «отец нанотехнологий», инженер, популяризатор нанотехнологий. Автор концепции нанотехнологического механосинтеза, первый теоретик создания молекулярных *нанороботов*, концепции «серой слизи».

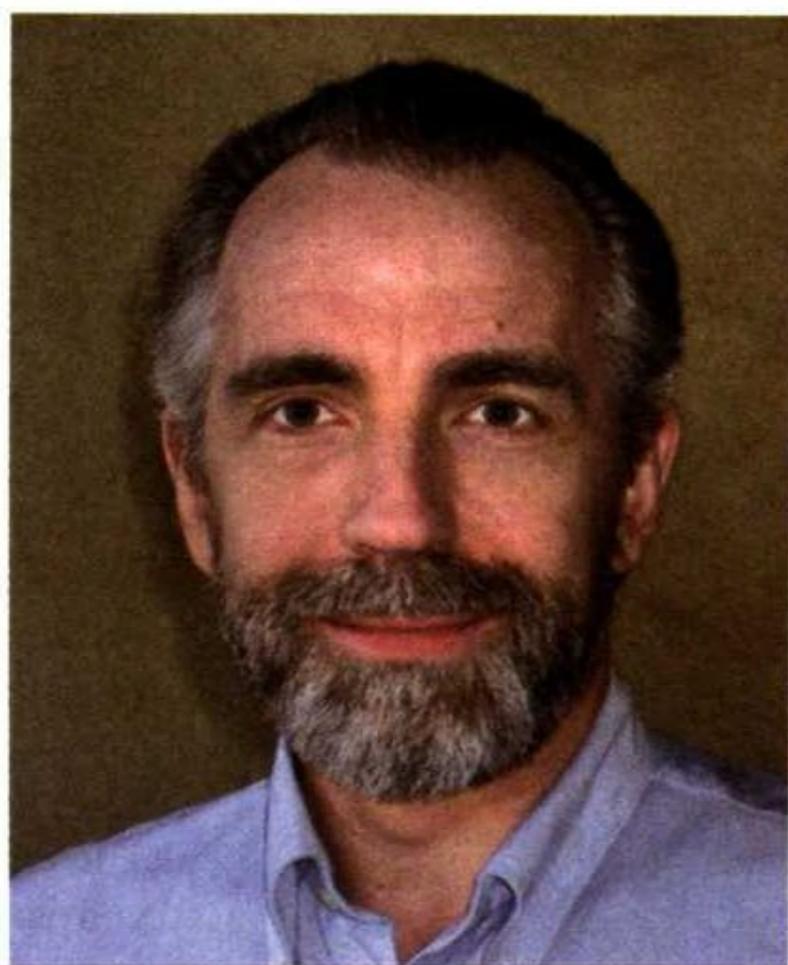
«Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи» - 1986 г.

В своей работе Дрекслер говорил, что будущее молекулярных и нанотехнологий заключается в создании функциональных устройств с помощью нанороботов (ассемблеров), способных строить из атомов различные объекты. Конструирование ассемблеров - путем формирования химических связей в результате механического сближения электронных оболочек атомов.

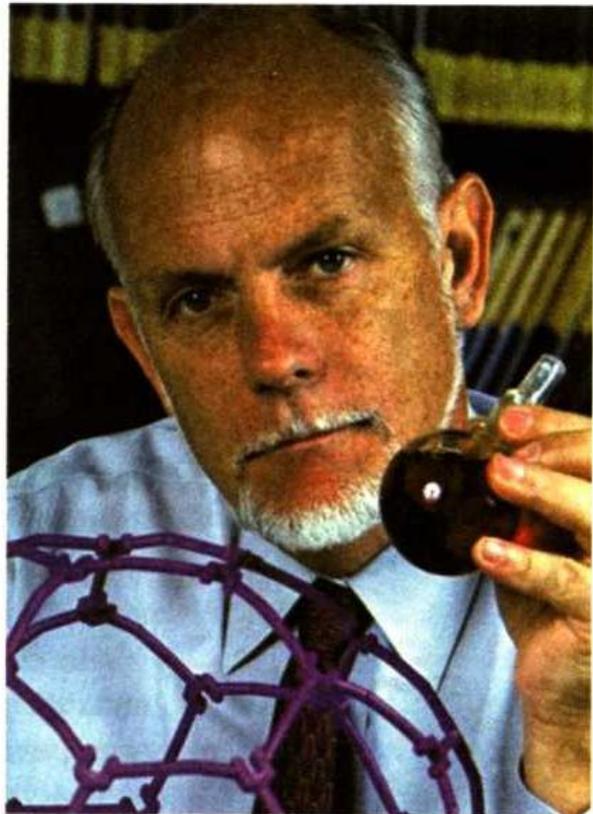
В основе процесса должно быть заложено самовоспроизводство (размножение или репликация).

Сбой в программе может привести к техногенной катастрофе: роботы начнут перерабатывать все доступную материю в самих себя.

Национальная нанотехнологическая инициатива (ННИ) – 2000 г.



Ричард Смолли (*Richard Errett Smalley*) 06.06.1943 — 28.10.2005) — американский физик, в 1996 году получил Нобелевскую премию за открытие новой формы углерода — фуллеренов.



Получив за открытие фуллеренов Нобелевскую премию, Смолли открыл при университете Центр нанонауки и технологий (*Rice Center for Nanoscience and Technology — CNST*). Его группа разрабатывает метод синтеза нанотрубок из монооксида углерода под высоким давлением и передает технологию созданной при центре компании Carbon Nanotechnologies.

Подсчитал, что нанороботу, размножающемуся со скоростью 10^6 /с потребуется 10 млн. лет, чтобы накопить один грамм продукта саморазмножения, но и этот процесс невозможен, так как требует огромных энергетических затрат.

Дж. Уайтсайдс – американский физик, профессор.

Способные к размножению бактерии имеют размеры порядка единиц микрон. Именно такие размеры позволяют иметь сложную молекулярную структуру, что обеспечивает обменные процессы и способность к воспроизводству.



Нанокластеры

Классическая теория зародышеобразования. Методы синтеза кластеров. Физико-химические свойства кластеров. Магические числа. Теоретическая модель кластера.

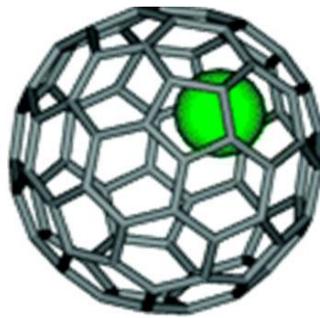
Кластер – это образование, содержащее в себе более одного атома.

Кластер – химическое соединение, в котором атомы металла образуют между собой химическую связь (проф. Ф. Коттон, 1964 год).

Кластеры подразделяются на - молекулярные, газовые безлигандные, коллоидные, матричные и твердотельные.

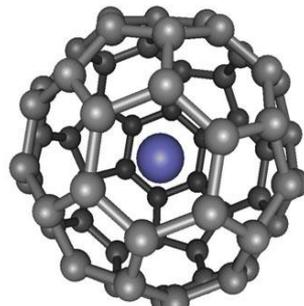
Общая формула $M_m L_n$: $m/n < 1$ (малые, до 12 атомов), $m/n \sim 1$ (средние), $m/n > 1$ (большие, до 150 атомов), $m/n \gg 1$ (гигантские, > 1 нм).

Кластеры не требующие стабилизации лигандами **(безлигандные)** стабильны только в вакууме. Для стабилизации покрывают полимерами или синтезируют в матрицах. Пример – фуллерены, золото.



$M@C_{82}$

- углеродный каркас C_{82} ;
- нецентральное положение внедренного атома;
- передача валентных электронов от внедренного атома на углеродную оболочку;

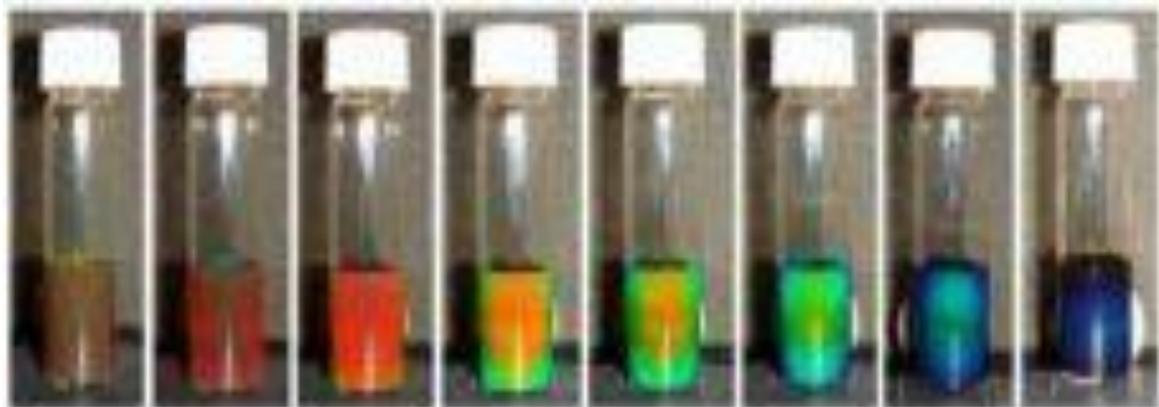


$N@C_{60}$

- постоянный дипольный момент;
- хороший акцептор и донор электронов по сравнению с фуллереном C_{60} ;

Нанокластеры

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах: лиофильные (гидрофильные) – сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя сольватные комплексы (оксиды кремния, железа и других металлов в водной среде), и лиофобные (гидрофобные).



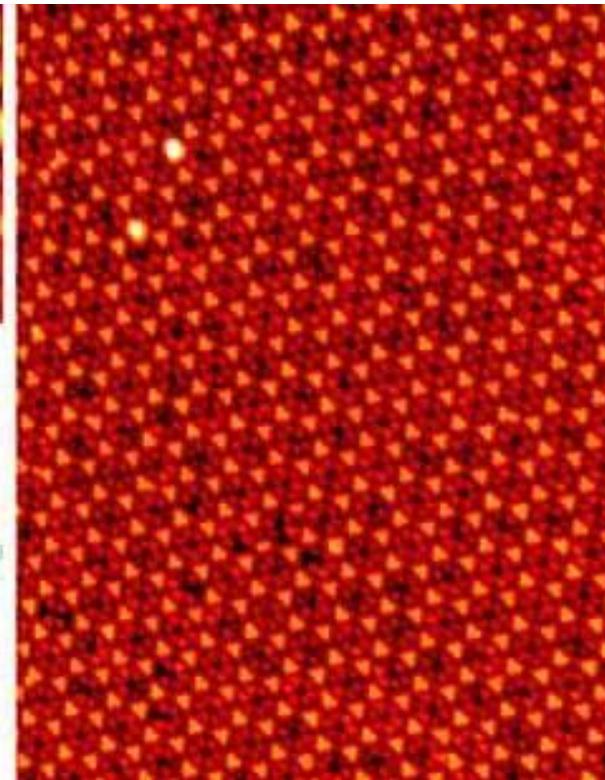
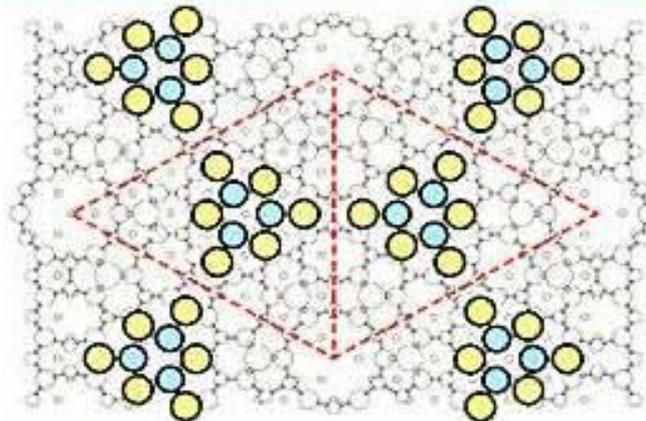
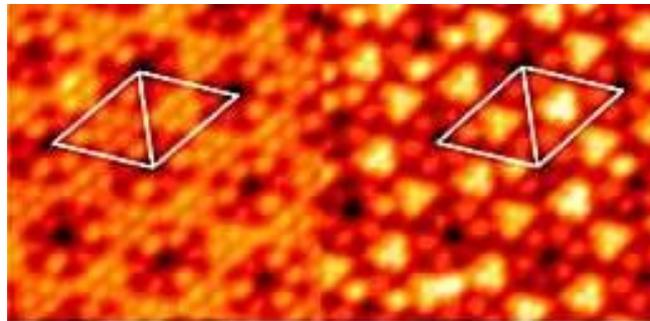
Нанокластеры

Твердотельные нанокластеры образуются в результате различных превращений в твердой фазе. Твердофазные взаимодействия сопровождаются образованием зародышей продукта реакции. Размер зародышей увеличивается при термической обработке.

Матричные нанокластеры – изолированные друг от друга кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации.

Сверхкластеры – кластеры, которые содержат в узлах решетки не отдельные атомы, а более мелкие кластеры или наночастицы.

Упорядоченный массив магических кластеров Al, полученный на поверхности Si(111) в результате самоорганизации осажденных атомов Al: СТМ-изображение и схематическое изображение атомного строения магических кластеров. Каждый кластер состоит из шести атомов Al (желтые кружки) и трех атомов Si (голубые кружки)



Классическая теория зародышеобразования (Механизмы формирования кластеров)

В основе рассмотрения лежит теория зародышеобразования М. Фольмера, Р. Беккера, В. Деринга, переработанная Я.И. Френкелем и Я.Б. Зельдовичем: зарождающиеся кластеры новой фазы ведут себя как сферические жидкие капли, находящиеся в атмосфере пересыщенного пара. Свободная энергия складывается из поверхностной энергии (+) и объемной энергии (-), определяемой разностью энергии пересыщенного пара и жидкости. Для кластера, состоящего из n атомов или молекул, поверхностная энергия может быть записана в виде:

$$E_{\sigma} = \sigma A(n) = 4\pi\sigma(3v/4\pi)^{2/3} n^{2/3} \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение или поверхностная энергия на единицу площади, $A(n)$ – площадь поверхности кластера и v – объем одной молекулы или атома.

При переходе n молекул из газовой среды в кластер, вклад объемной энергии (E_b) в свободную энергию формирования кластера составляет $n(\mu_l - \mu_v)$, где μ_l и μ_v – химические потенциалы жидкости и газа соответственно. В предположении идеального газа:

$$E_b = (\mu_l - \mu_v)n = -nk_B T \ln S \quad (2)$$

k_B – константа Больцмана, T – температура и S – пересыщение: $S = P/P_e$
 P – давление пара, P_e – давление насыщенного пара при данной температуре. Таким образом, сумма выражений (1) и (2) является свободной энергией формирования кластера, состоящего из n атомов или молекул:

$$E(n) = E_{\sigma} + E_b = 4\pi\sigma(3v/4\pi)^{2/3} n^{2/3} - nk_B T \ln S$$

1. Вклад E_{σ} и E_b при формировании кластера
2. Концентрацию и стабильность кластера в пересыщенном паре

Классическая теория зародышеобразования.

Положительная энергия поверхности раздела фаз препятствует зародышеобразованию.

Минимальный размер кластера (содержащего n^* молекул или атомов) в равновесных условиях можно легко подсчитать из условия $dE/dn = 0$:

$$n^* = 32\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^3$$

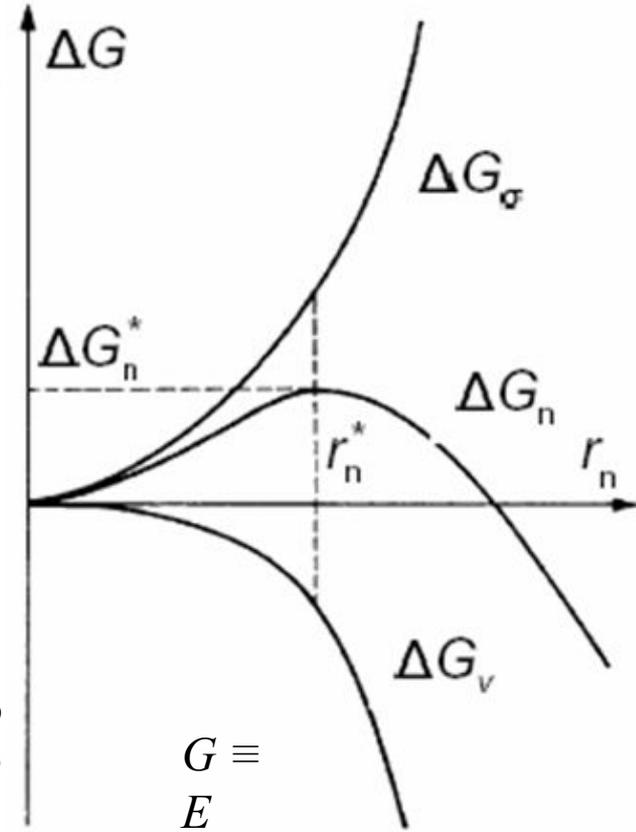
$$r^* = 2\sigma v / (k_B T \ln S).$$

r^* - критический размер кластера или зародыша, меньше которого кластер термодинамически неустойчив.

Таким образом высота энергетического барьера, который надо преодолеть системе для начала процесса зародышеобразования:

$$E(n^*) = 16\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^2$$

Увеличение степени пересыщения в системе ведет к уменьшению критического размера кластера и понижению энергетического барьера.

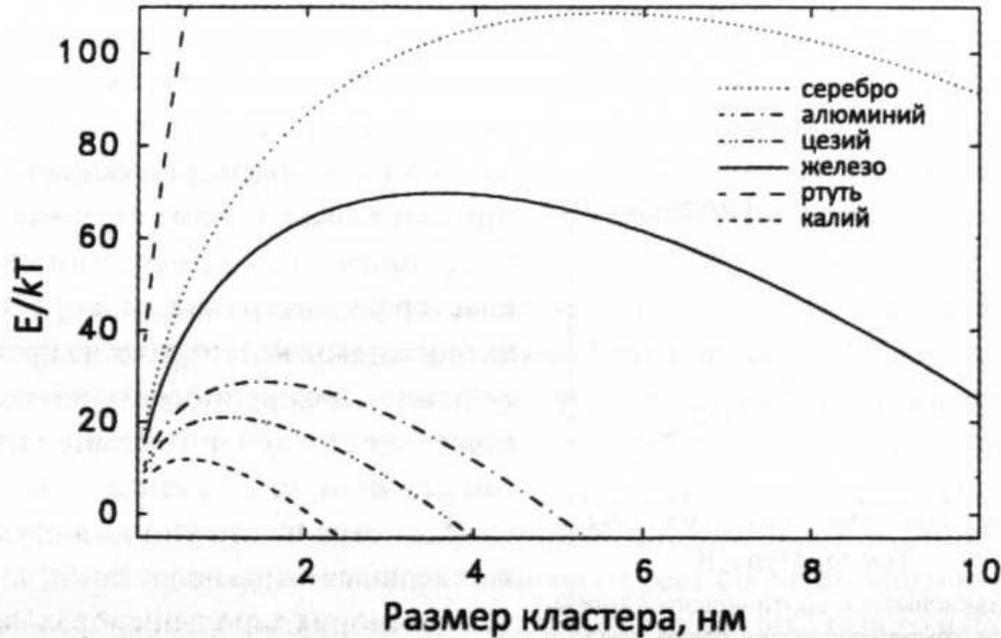


Степень пересыщения S можно повысить либо увеличивая давление пара P , либо понижая равновесное давление P_e . Давление P может быть увеличено путем повышения числа атомов в паре или понижения числа атомов, покидающих зону зародышеобразования. Равновесное давление можно уменьшить, понижая температуру системы:

$$P_e = P_0 e^{L(0)/RT}$$

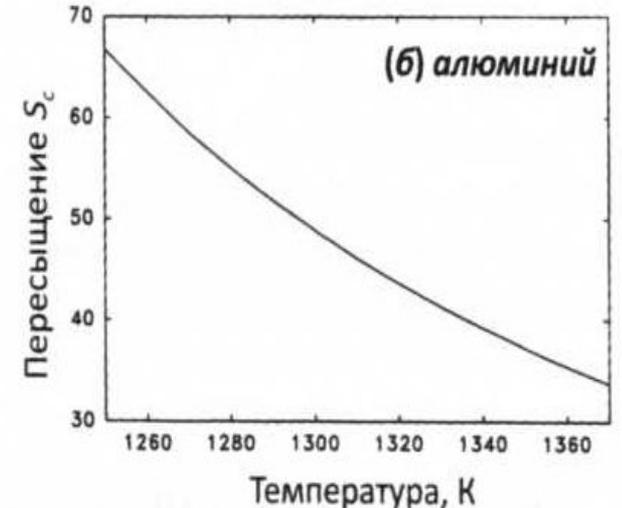
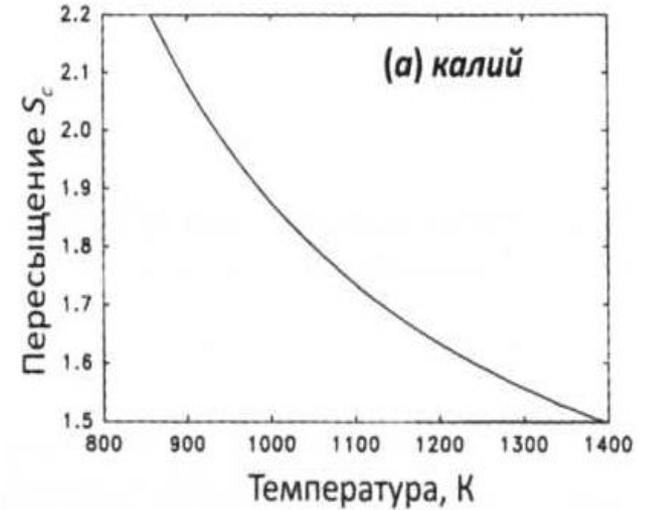
где $L(0)$ – удельная скрытая теплота при абсолютном нуле температуры, P_0 – константа, и R – универсальная газовая постоянная.

Классическая теория зародышеобразования.



Зависимость свободной энергии формирования нанокластеров от размеров частиц для различных металлических кластеров

$P_0 = 0.5$ мм рт. ст., $P_e = 0.01$ мм рт. ст.
 Cs, K, Al, Ag, Fe, Hg
 424K, 464K, 1472K, 1262K, 1678K, 328K



Зависимость критического пересыщения S_c от температуры для K и Al

Скорость гомогенного зародышеобразования J , определяемая как число образовавшихся кластеров в единице объема в единицу времени, может быть выражена уравнением:

$$J = K e^{-E(n^*)/k_B T}$$

Фактор K включает в себя как коэффициент эффективности столкновений молекул пара с кластерами размера n^* , так и величину отклонения распределения кластеров по размерам от равновесного. Критическое пересыщение S_c может быть определено как пересыщение, при котором скорость гомогенного зародышеобразования J равна единице.

Классическая теория зародышеобразования.

Недостатки:

- ✓ Классическая теория не применима в области высоких пересыщений, где скорость изменение состояния газа в точке зародышеобразования намного выше, чем скорость установления локального метастабильного равновесия.
- ✓ В области высоких пересыщений кластеры могут содержать менее десяти атомов, следовательно использование величины поверхностной энергии и плотности, характерных для объемных объектов, неправомерно.
- ✓ Применение теории для кристаллических кластеров затруднительно, так как величина поверхностного натяжения при таких высоких температурах, как правило неизвестна.

Классическая теория зародышеобразования.

Существуют три основных модели зародышеобразования из пересыщенного раствора:

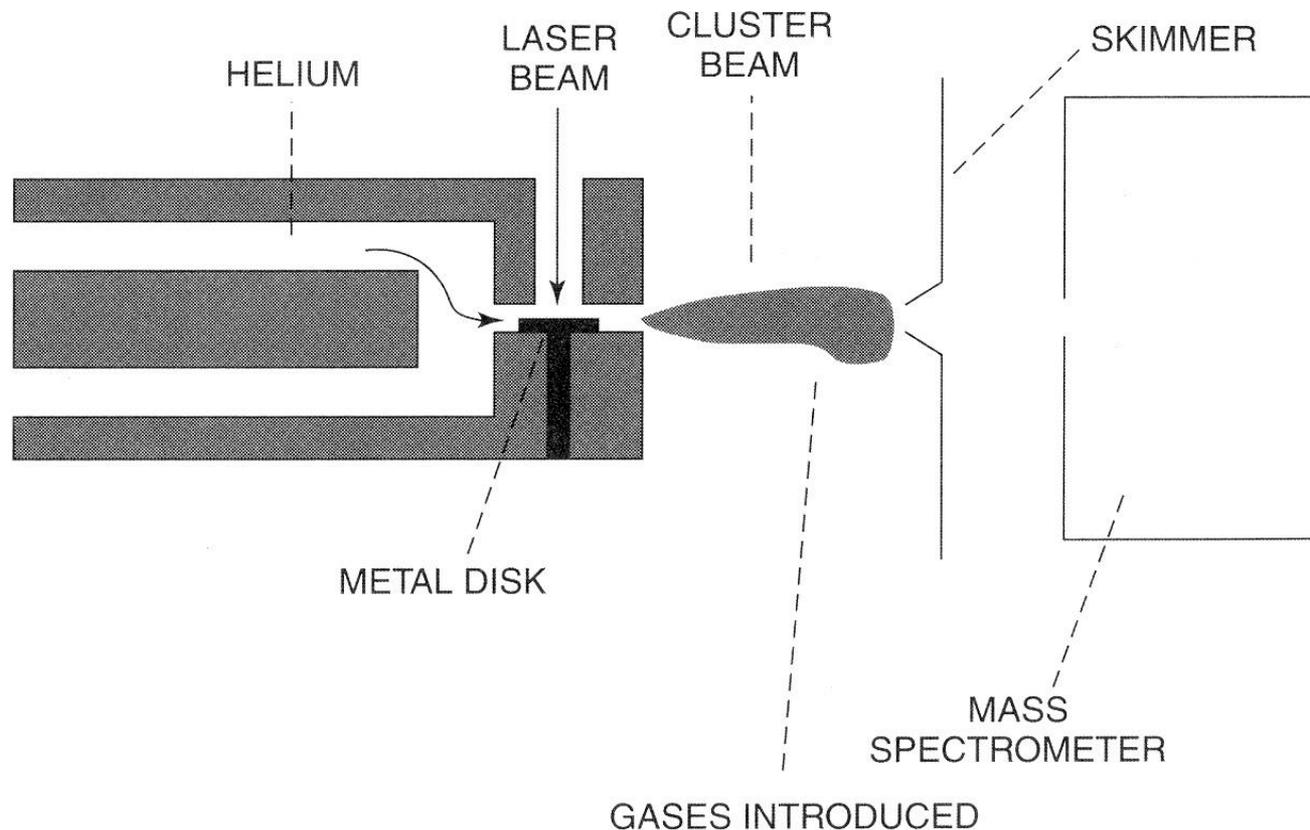
1. **флуктуационная** (ФМЗ) - зародыши возникают в результате флуктуаций плотности растворенного вещества (локальные области раствора объемом V_f с повышенной плотностью $\rho_f > \rho_m$). $V_c < V_{cr}$, $V_c > V_{cr}$ (объем кластера)
2. **кластерная** (КМЗ) - зародыши образуются из нанокластеров, которые, в свою очередь, возникают из флуктуационных скоплений. При $V_c < V_{cr}$ есть некоторое время жизни, в течение которого нанокластеры способны изменяться в своем объеме, уменьшаясь вплоть до полного распада либо увеличиваясь вплоть до перехода в устойчивые зародыши.
3. **флуктуационно-кластерная** (ФКМЗ) - зарождение кристаллов происходит путем взаимодействия ранее образовавшихся нанокластеров с $V_c < V_{cr}$ и флуктуационных скоплений. Возможность такого взаимодействия обусловлена непрерывной миграцией нанокластеров в объеме среды и неоднородностью пространственно-временного распределения флуктуаций, в результате чего местоположение флуктуаций, возникающих в период миграции нанокластеров, может случайным образом совпадать с местоположением нанокластеров.

Методы синтеза кластеров

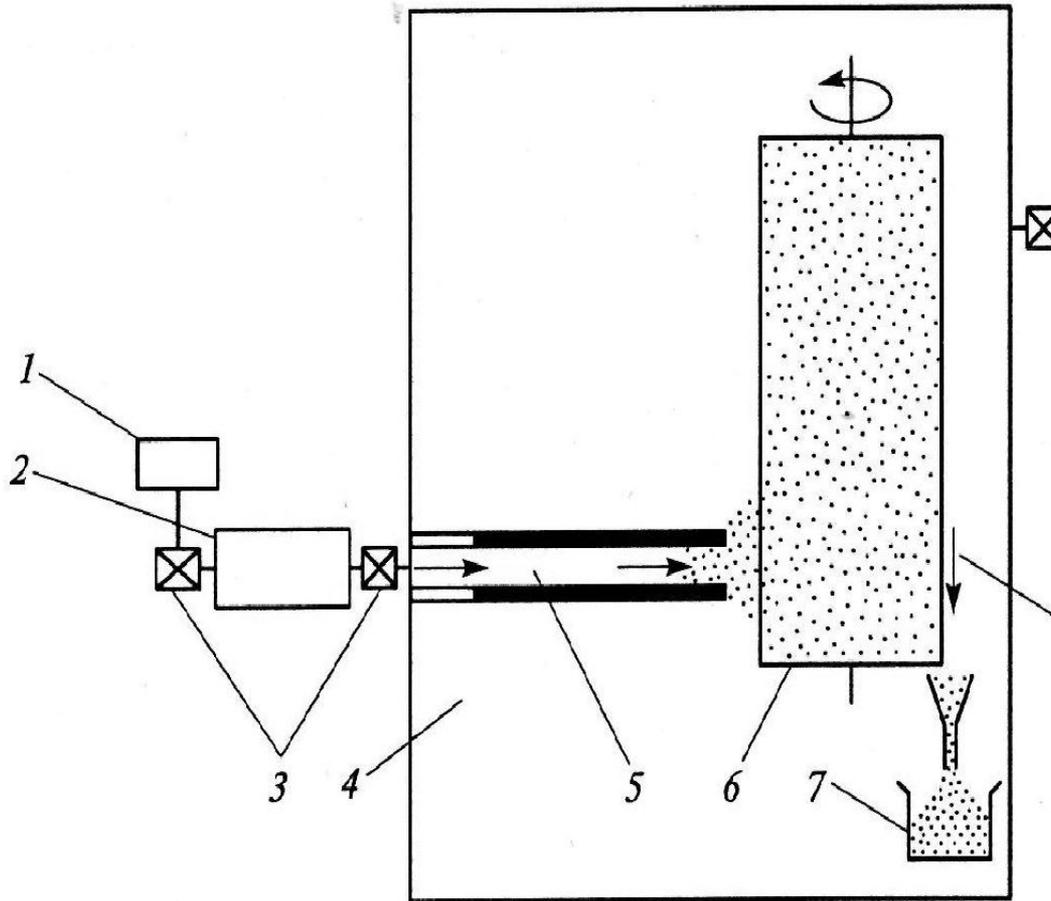
Конденсация из газовой фазы (создание пересыщенного пара с последующим осаждением). Способы получения пересыщенного пара: термическое испарение (до 1500°C); ионное, плазменное (до 3000 – 5000°C) или магнетронное распыление; лазерная абляция; испарение взрывом). Получают: оксиды, галогениды, халькогениды, пниктогениды (PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb, ...). Скорость охлаждения $10^6 - 10^9$ градуса/с.

Большой разброс по размерам.

Матричная изоляция (аргон, криптон, ксенон).



Промышленное производство нанопорошков оксидов (Al_2O_3 , CeO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3), а также карбидов и нитридов.



Газы-реагенты:

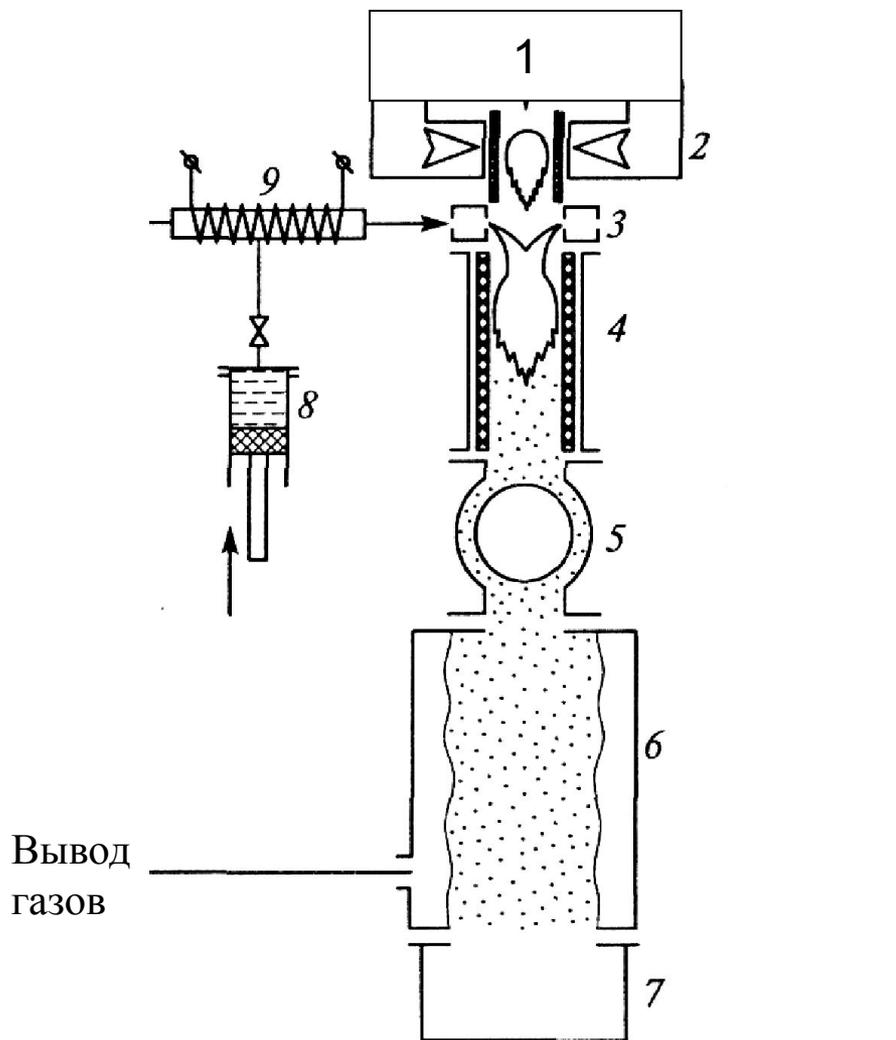
1. кислород O_2 (в случае оксидов),
2. метан CH_4 (в случае карбидов),
3. азота N_2 или аммиака NH_3 (в случае нитридов)

Размер, а также состав наночастиц:

1. изменение давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент),
2. интенсивность и длительность нагрева,
3. температурный градиент между испаряемым материалом и поверхностью, на которую происходит конденсация пара.

Схема установки для получения керамических нанопорошков. 1 – подвод газа-носителя, 2 – источник прекурсора, 3 – регулирующие клапаны, 4 – рабочая камера, 5 - нагреваемый трубчатый реактор, 6 - охлаждаемый вращающийся цилиндр, 7 – коллектор.

Плазмохимический синтез



Наночастицы формируются в низкотемпературной (4000-8000 К) азотной, аммиачной, углеводородной или аргоновой плазме дугового, высокочастотного (ВЧ) или сверхвысокочастотного (СВЧ) разрядов.

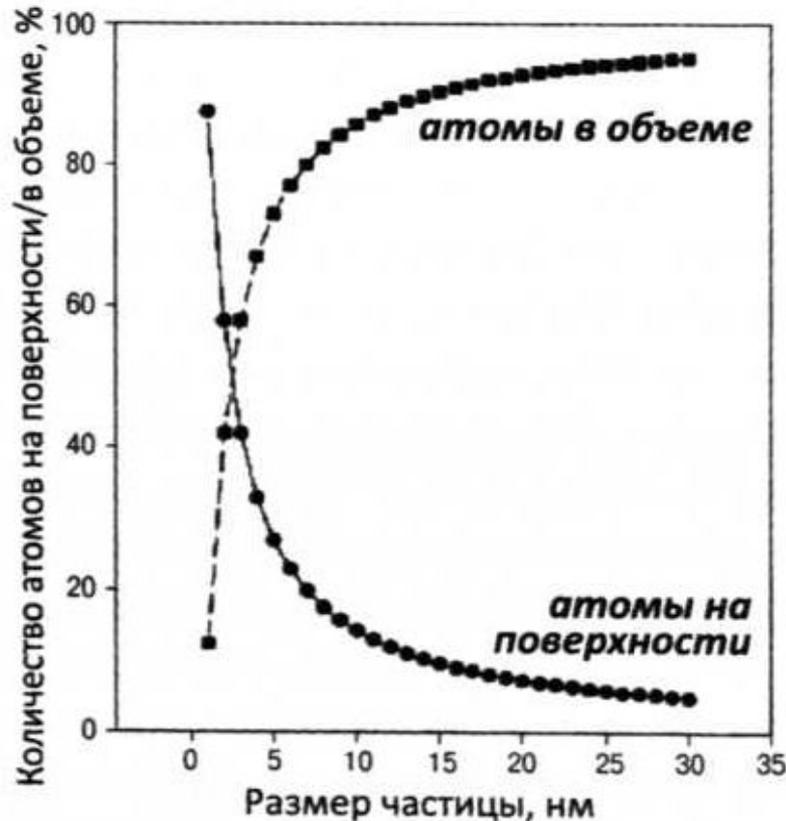
Получения нанопорошков керамики (Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , AlN , Si_3N_4 , TiN , BC , SiC , TaC , WC и др.), а также порошков композиционного состава ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$, $\text{TiB}_2 + \text{TiN}$).

Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза

1 – СВЧ-генератор, 2 – плазмотрон, 3 – устройство ввода реагентов, 4 – реактор, 5 – теплообменник, 7 – сборник порошка, 8 – дозатор реагентов, 9 – испаритель

Структура и свойства кластеров

При уменьшении размера частиц до единиц нанометров происходит резкий рост доли поверхностных атомов в наночастице, то есть увеличивается удельная поверхностная энергия, изменяется поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться сама структура, электронные свойства.



Для модели жидкой капли:

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^3 n, \quad A = 4 \pi R_0^2 n^{2/3}$$

R_0 – радиус атома или молекулы, n – число атомов

Уравнение Томсона-Кельвина:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{2 \sigma v}{r R T}\right)$$

r – радиус средней кривизны поверхности раздела фаз (радиус капли), σ – межфазное поверхностное натяжение,

p – давление пара, c – растворимость и R – газовая постоянная.

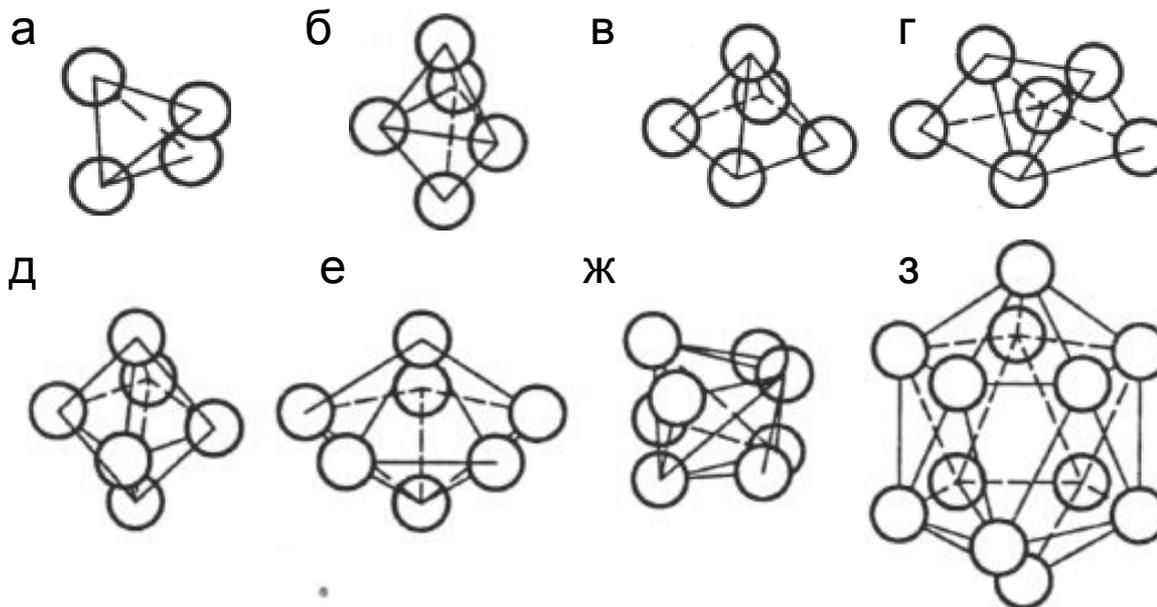
$r > 0$, следовательно $p > p_0$

$r < 0$, следовательно $p < p_0$

Однако! Причина значительного изменения многих функциональных свойств наноматериалов (магнитных, оптических, электрических, ...) по сравнению с объемной фазой состоит не только в увеличении удельной поверхности и росте числа поверхностных атомов. При этом, зависимость свойств нанокластеров от их размера оказывается **немонотонной** – проявление «магических чисел».

Структурные магические числа

Расчеты показывают, что в принципе возможно существование различных конфигураций из плотно упакованных атомов, причем, все эти конфигурации представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник.



Конфигурации нанокластеров из n плотноупакованных атомов. а – тетраэдр ($n = 4$); б – тригональная бипирамида ($n = 5$) как сочетание двух тетраэдров; в – квадратная пирамида ($n = 5$); г – трипирамида ($n = 6$), образованная тремя тетраэдрами; д – октаэдр ($n = 6$); е – пентагональная бипирамида ($n = 7$); ж – звездообразный тетраэдр ($n = 8$) образован пятью тетраэдрами – к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з – икосаэдр ($n = 13$) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка

Структурные магические числа

Для ГЦК решетки число атомов в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника составляет

$$n = \frac{1}{3}(10N^3 + 15N^2 + 11N + 3) \quad \text{где } N - \text{ число слоев вокруг центрального атома (включая центральный атом),}$$

$$\text{а число атомов на поверхности (начиная с } N = 1) \quad n_s = 10N^2 - 20N + 12$$

Shell Number	Diameter	Number of FCC Nanoparticle Atoms		
		Total	On Surface	% Surface
1	$1d$	1	1	100
2	$3d$	13	12	92.3
3	$5d$	55	42	76.4
4	$7d$	147	92	62.6
5	$9d$	309	162	52.4
6	$11d$	561	252	44.9
7	$13d$	923	362	39.2
8	$15d$	1415	492	34.8
9	$17d$	2057	642	31.2
10	$19d$	2869	812	28.3
11	$21d$	3871	1002	25.9
12	$23d$	5083	1212	23.8
25	$49d$	4.90×10^4	5.76×10^3	11.7
50	$99d$	4.04×10^5	2.40×10^4	5.9
75	$149d$	1.38×10^6	5.48×10^4	4.0
100	$199d$	3.28×10^6	9.80×10^4	3.0

Примеры:

13-атомные (однослойные)

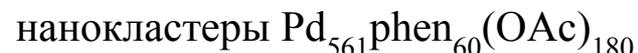
нанокластеры



55-атомные (двухслойные)

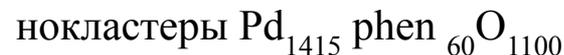


561-атомные (пятислойные)



(phen – фенатролин),

1415-атомные (семислойные) на-



Для ГПУ решетки набор

структурных “магических”

чисел: 1, 13, 57, 153, 321,

581 и т.д.

^aThe diameters d in nanometers for some representative FCC atoms are Al 0.286, Ar 0.376, Au 0.288, Cu 0.256, Fe 0.248, Kr 0.400, Pb 0.350, and Pd 0.275.

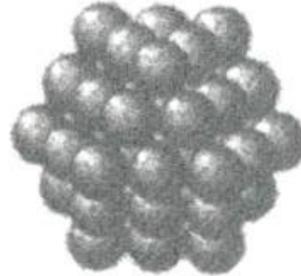
Магические числа

Nuclearity
Shells

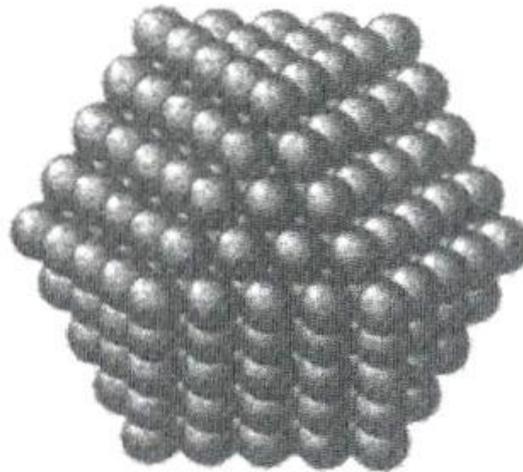
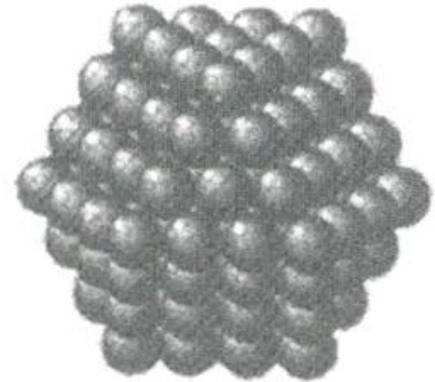
13
1



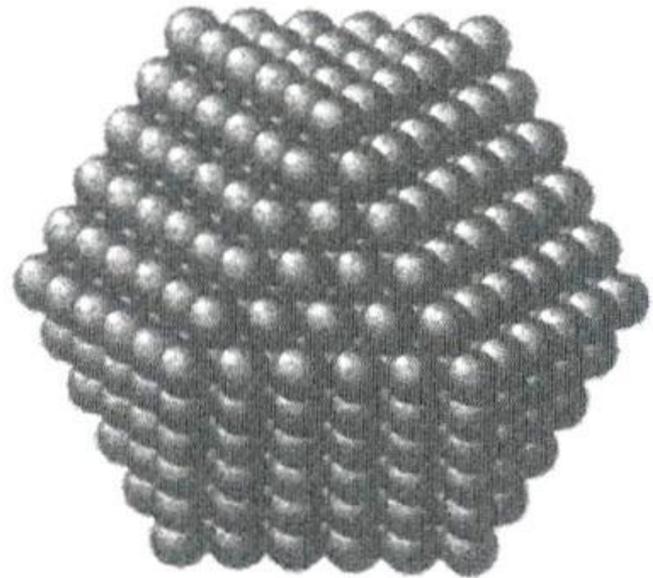
55
2



309
4



561
5



1415
7

Структурные магические числа Безлигандные металлические нанокластеры

Устойчивость безлигандных металлических нанокластеров обусловлена двумя рядами магических чисел :

- ❖ один из которых связан с геометрическим фактором (N), т.е. плотной упаковкой атомов (как у лигандных нанокластеров),
- ❖ другой – с особой электронной структурой нанокластеров, состоящей из двух подсистем: объединенных в ядро положительно заряженных ионов и окружающей их электронов, которые образуют электронные оболочки (N_e), подобные электронным оболочкам в атоме. Наиболее устойчивые электронные конфигурации нанокластеров образуются при условии полного заполнения электронных оболочек, что соответствует определенным числам электронов – так называемым “электронным магическим ” числам. Например, Na_n , при $n = 2, 8, 20, 40, 58, \dots, 1220$, - стабильные конфигурации ($N_e = 15$), соответствующие наиболее устойчивой электронной конфигурации. При $n = 1415$ ($N = 8$) и выше – устойчивые структурные конфигурации.

Структурные магические числа Нанокластеры углерода

$n < 24$ – малые кластеры

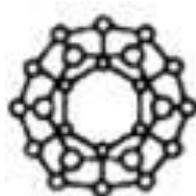
Устойчивы при

$n = 7, 11, 19, 23$

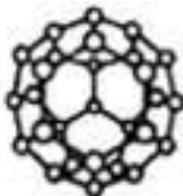
$n > 24$ – большие кластеры

Устойчивы при

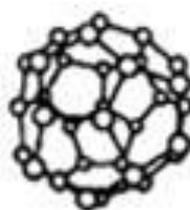
$n = 24, 28, 32, 36, 50, \mathbf{60}, \mathbf{70}, \dots$



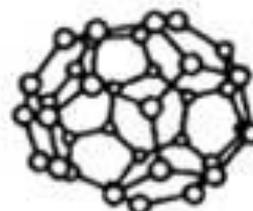
C₂₄



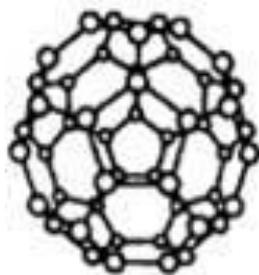
C₂₈



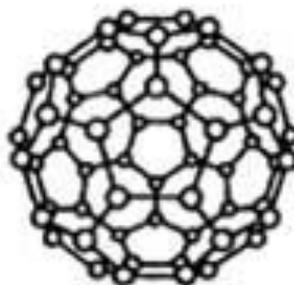
C₃₂



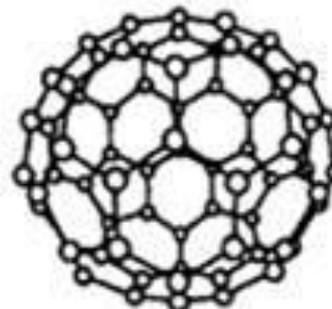
C₃₆



C₅₀



C₆₀



C₇₀

Распространенность кластеров

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku														

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



— Гомометаллические кластеры



— гетерометаллические кластеры

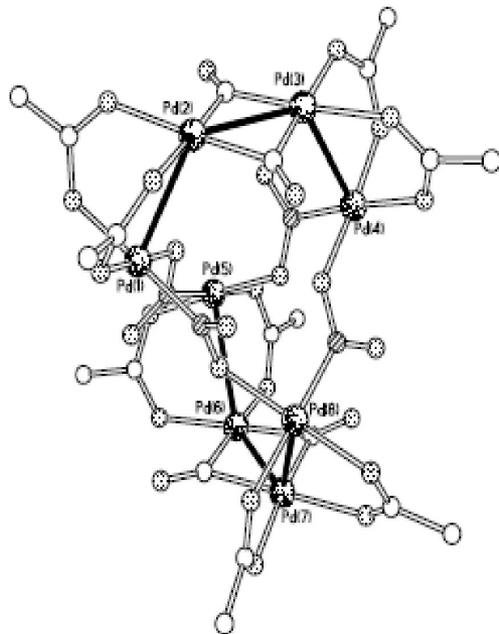


— металлоцепи

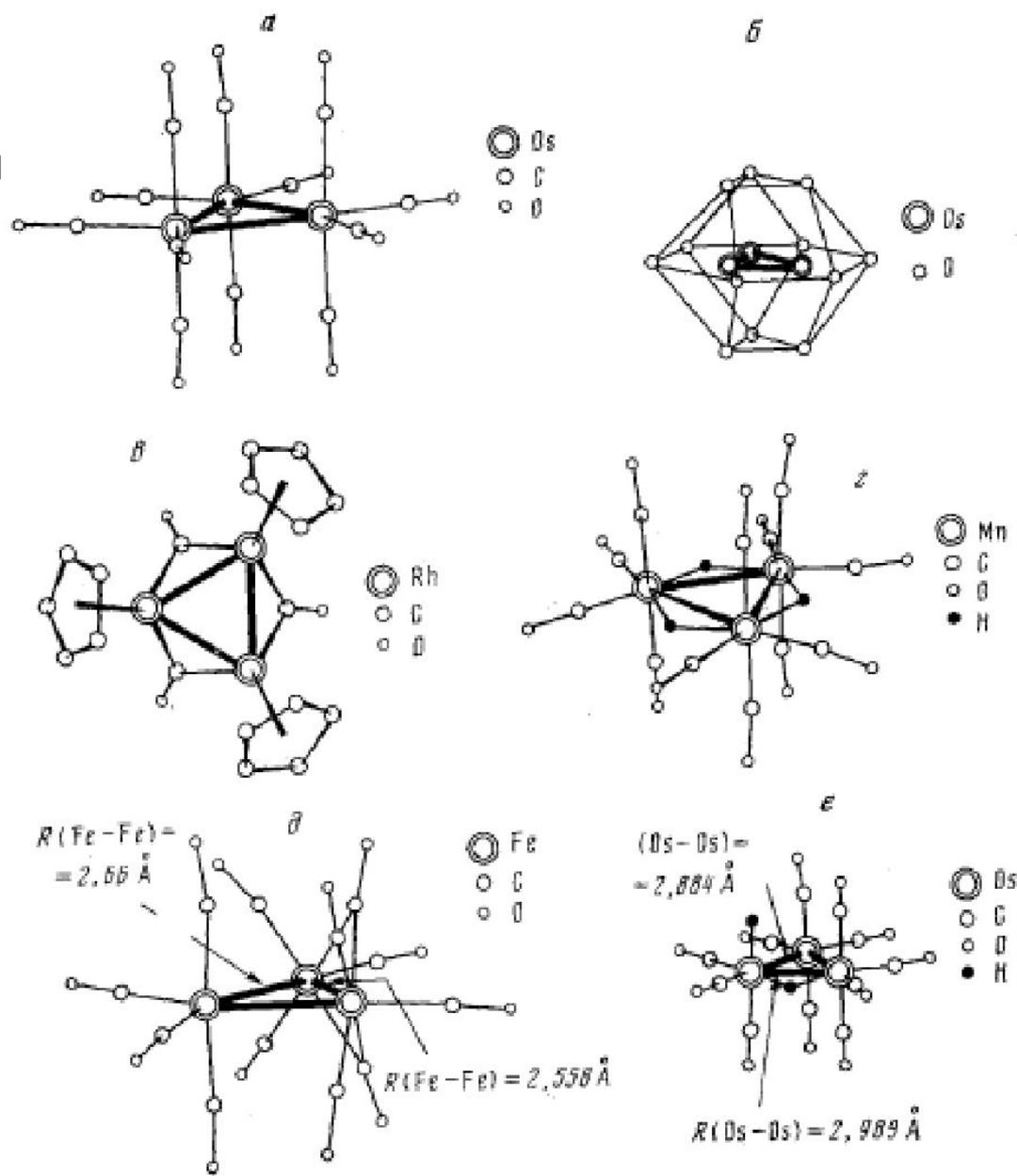


— металлоциклы

Примеры строение трехчленных металлоциклов и четырёхчленных металлоцепей



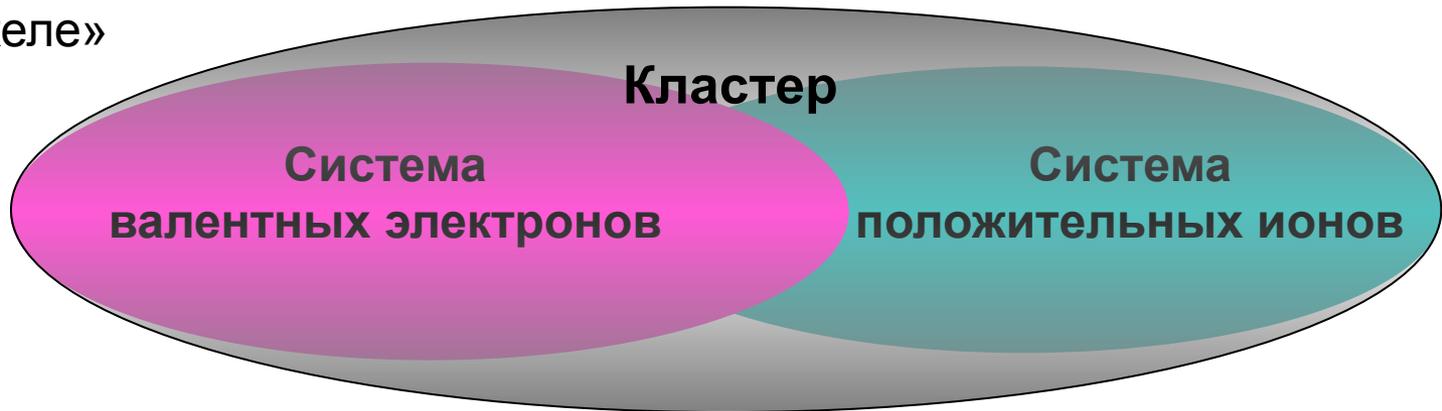
$\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{OCOR})_8(\text{NO}_2)_4$. Кластер состоит из двух изогнутых 4-ядерных металлоцепей состава $\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_2\text{Pd}$. Все 4 атома Pd металлоцепи лежат в одной плоскости, а плоскости металлоцепей взаимно перпендикулярны.



a — $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; *б* — лигандный полиэдр молекулы $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ — антикубооктаэдр; *в* — $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{Cp})_3$; *г* — $\text{Mn}_3(\mu\text{-H})_3(\text{OO})_{12}$; *д* — $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$; *е* — $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})\text{H}$;

Теоретическая модель кластера

Модель «желе»

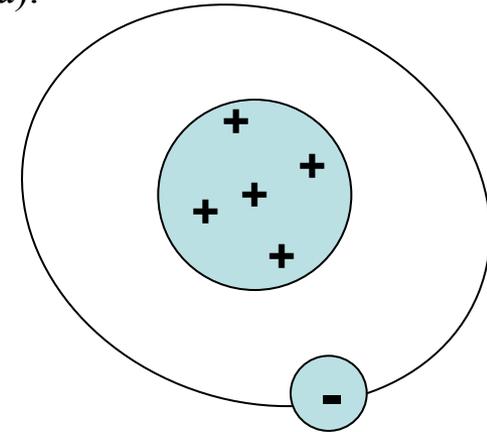


Для описания взаимодействия электронов с положительным однородно распределенным сферическим зарядом предполагается, что они находятся в сферически симметричной потенциальной яме. Следовательно, для определения энергетических уровней электронов можно использовать уравнение Шредингера (подобно модели для атома водорода).

Энергетическое состояние частицы в центросимметричном поле характеризуется квантовыми числами: n_r , l , m .

Радиальное квантовое число: $n = n_r + l$,

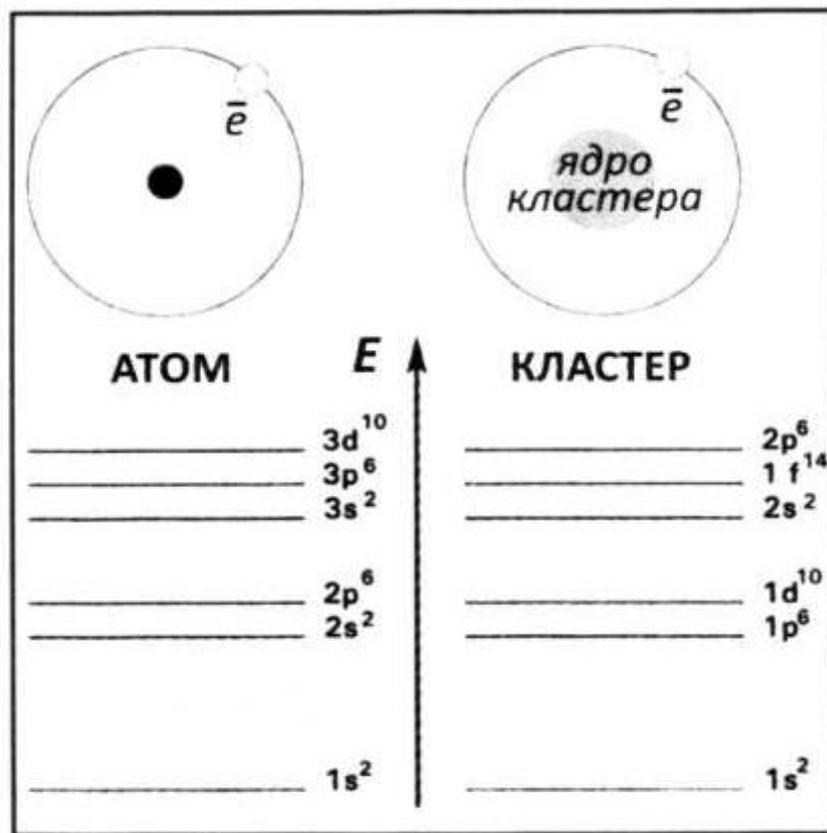
Орбитальное квантовое число не ограничивается $\pm(n-1)$ и м.б. $> n_r$



Теоретическая модель кластера

Модель «желе»

электроны с n_r и l имеют одинаковые значения энергии и заполняют изоэнергетические уровни.

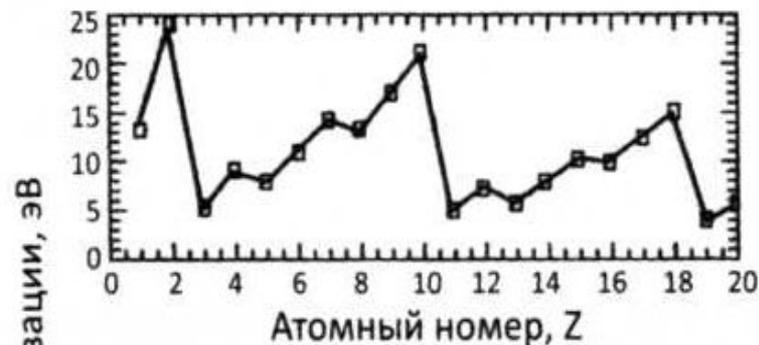


Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели «желе».

Особенности:

R (диаметр ядра) $\approx r$ (размер кластера), нет сингулярности потенциала $1/r$ при $r = 0 \Rightarrow$ наиболее выгодными становятся уровни энергии с большим орбитальным числом l и порядок оболочек меняется. Электронная шуба.

При заполнении очередной электронной оболочки, энергия связи системы меняется подобно потенциалу ионизации.



Зависимость энергии ионизации отдельных атомов от атомного номера и зависимость энергии ионизации кластеров натрия от числа атомов в кластере.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834-1907

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Атомная масса			
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б				
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ			
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР										Ne 20.179 НЕОН			
3	3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.305 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР											Ar 39.948 АРГОН		
4	4	K 39.098 КАЛИЙ	Ca 40.078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.942 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 ЖЕЛЕЗО	Fe 55.845 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.69 НИКЕЛЬ								Kr 83.8 КРИПТОН		
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.38 ЦИНК	Ga 69.723 ГАЛЛИЙ	Ge 72.64 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕЛЕН	Br 79.904 БРОМ												Ru 101.07 РУДИЙ	
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.224 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУДИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.42 ПАЛЛАДИЙ									Xe 131.29 КСЕНОН	
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.411 КАДМИЙ	In 114.818 ИНДИЙ	Sn 118.710 ОЛОВО	Sb 121.757 СВЫНЦ	Te 127.6 ТЕЛУРИЙ	I 126.905 ЙОД													Hg 200.59 ЖЕЛТЫЙ РТУТЬ
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.327 БАРИЙ	57-71 ЛАНТАНОИДЫ		Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.84 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕЙСКИЙ	Os 190.23 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.08 ПЛАТИНА									Rn 222 РАДОН
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 ЖЕЛТЫЙ РТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛАНД	Pb 207.19 СВИНЦ	Bi 208.98 ВАСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ													
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	89-103 АКТИНОИДЫ		Rf 261 РЕЙСКИЙ	Db 262 ДЕНБИЙ	Sg 263 СХВЕРГИЙ	Bh 264 БОРИЙ	Hn 265 ХАНБИЙ	Mt 266 МЕНТЕНАЙ										

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

Rb 37

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

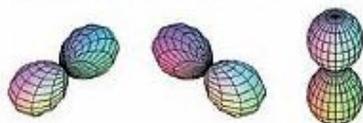
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

s-элементы
 p-элементы
 d-элементы
 f-элементы

s-состояние (l = 0)



p-состояние (l = 1)



d-состояние (l = 2)



f-состояние (l = 3)



$n = 1, \infty$ - главное квантовое число (E_n)

$-(n-1) \leq l \leq (n-1)$ - орбитальное квантовое число

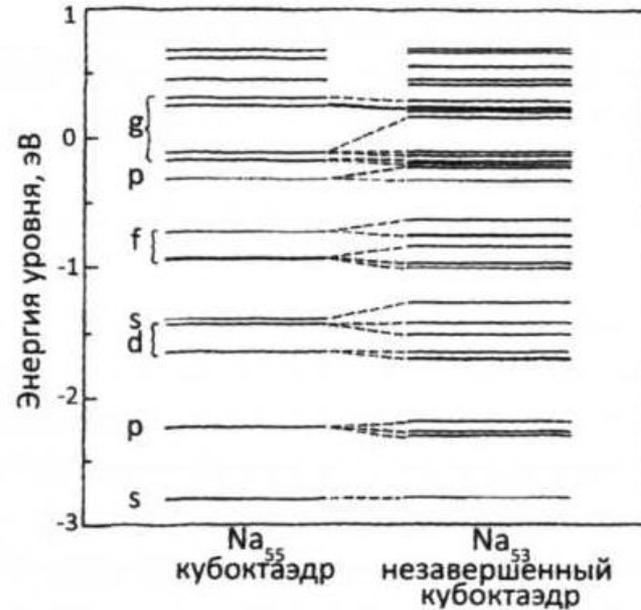
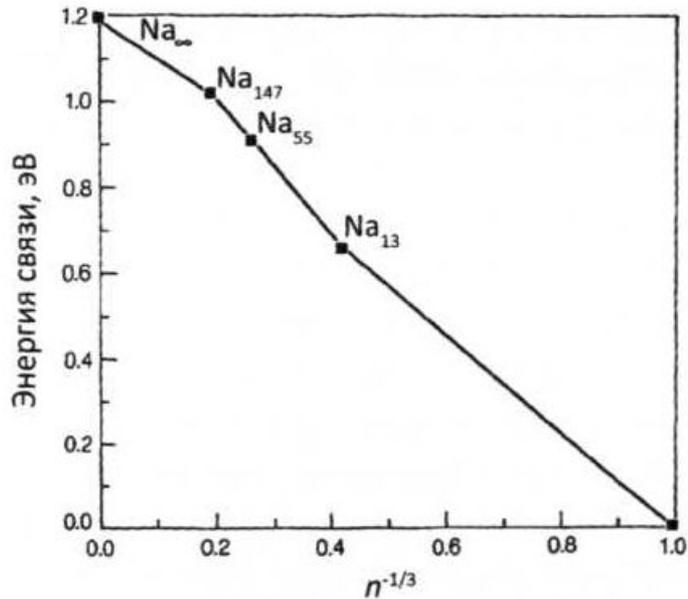
$m = 2l+1$ - магнитное квантовое число

S - квантовое число спинового углового момента

Теоретическая модель кластера

Модель «желе»

Энергия связи отдельных атомов внутри кластера зависит от распределения заряда внутри частицы и от ее размера. Так как устойчивость структуры определяется потенциалом отталкивания атомов, энергия связи металл-металл растет с увеличением размера кластера. Кластеры Na_{13} , Na_{55} , Na_{147} , Na_{309} – центросимметричные.



Энергетический спектр кластера меняется:

1. Средний потенциал, действующий на отдельный электрон = потенциал от положительного ядра + потенциал межэлектронного взаимодействия.
2. Форма кластера отклоняется от сферически симметричной при разных n .
3. Частичное заполнение оболочек в кластерах с не «магическим» числом атомов.

Теоретическая модель кластера

Модель «желе»

В рамках модели «желе» были рассчитаны электронные структуры металлических кластеров с учетом взаимодействия валентных электронов. Для щелочных металлов оказалось:

$$n = 8, \quad 18, \quad 20, \quad 34, \quad 40, \quad 58, \quad 68, \quad 90, \dots$$
$$1s^2, \quad 1p^6, \quad 1d^{10}, \quad 2s^2, \quad 1f^{14}, \quad 2p^6, \quad 1g^{18}, \quad 2d^{10},$$

Недостатки:

1. Многие вычисления содержат эмпирические параметры, например, расстояние между атомами в кластере, которое зависит от размера кластера и имеет непостоянное радиальное распределение.
2. Исходный выбор конфигурации равновесного основного состояния системы частиц.
3. Не учитывается характер взаимного расположения атомов, который существенно влияет на энергию электронной системы.
4. Не учитывает конечные размеры кластера и влияние поверхностного слоя.
5. Распределение электронной плотности также должно влиять на ионную плотность и перераспределять ее.

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит различие терминов «нанокластер» и «наночастица»?
2. По какому принципу возможна классификация нанокластеров? Приведите пример такой классификации.
3. В чем состоит и на каких допущениях основывается модель «жидкой капли»? При каких условиях формирование нанокластеров становится энергетически выгодным?
4. В чем вы видите причины низкой устойчивости свободных нанокластеров? Обоснуйте ответ. Предложите методы стабилизации нанокластеров.
5. Какие вы знаете методы получения нанокластеров? Основываясь на классической теории зародышеобразования, предложите способы контроля размера кластера для каждого из перечисленных методов.
6. Объясните существование так называемых «магических чисел». Перечислите структурные магические числа для различных плотнейших упаковок атомов. Всегда ли предпочтительный размер кластера будет удовлетворять магическому числу, определяемому структурой кластера? Поясните свой ответ.
7. В чем состоят основные допущения модели «желе» нанокластеров и какие особенности строения кластеров позволяет объяснить эта модель? В чем преимущества такой модели и в чем недостатки?
8. Изменение каких свойств веществ при переходе в нанокристаллическое состояние может быть описано с применением модели «жидкой капли»? Какие свойства нанокристаллов не удастся описать в рамках этой модели?