

Курс лекций «Физические основы создания наноматериалов»

Модуль 1. Физические основы метода получения нанокластеров. Свойства нанокластеров. Кластерные модели.

Лекция № 1-3. Свойства индивидуальных наночастиц.

1. Введение

Целью данной главы является описание уникальных свойств индивидуальных наночастиц. Из-за того, что наночастицы состоят из 10^6 или еще меньшего количества атомов, их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. **Во-первых**, необходимо определить, что именно мы подразумеваем под наночастицей. Слова наночастица и нанотехнология являются относительно новыми, однако сами наночастицы появились вокруг нас и изучались намного раньше, чем сформировались эти слова. Например, многие прекрасные цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нем мелких кластеров оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет различных длин волн, придавая разные цвета стеклу. Маленькие коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Вода при комнатной температуре состоит из кластеров молекул воды, связанных водородными связями. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров (нм). Нанометр равен 10^{-9} метра или 10 \AA , так что частицы с радиусом $< 1000 \text{ \AA}$ могут считаться наночастицами. На рис. 1.1 представлена до некоторой степени условная классификация атомных кластеров на основании их размеров и связь между размерами частицы и количеством составляющих ее атомов. **Например, кластер радиусом один нанометр содержит примерно 25 атомов, причем большинство из них находится на поверхности кластера.**



Рис.1.1.
Различие между неорганической молекулой, наночастицей и объемным телом на основе количества атомов в кластере.

Это определение на основе размеров не совсем удовлетворительно, поскольку оно не учитывает различия между молекулами и наночастицами. Множество молекул состоит из более чем 25 атомов, особенно молекулы биологического происхождения. Например, гем-молекула, $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$, являющаяся основой гемоглобина человеческой крови и переносящая кислород к клеткам, состоит из 75 атомов. В самом деле, между ними невозможно провести четкой грани. Они могут быть построены как посредством сборки отдельных атомов, так и дроблением объемного материала. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают им уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений. Вообще, многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного

пробега, или характерной длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характерной длины, возможно появление новых физических и химических свойств.

Можно принять за рабочее следующее определение: **наночастица - это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений.**

1.2. Металлические и полупроводниковые нанокластеры

1.2.1. Наночастицы с гранцентрированной решеткой. Магические числа.

Большинство металлов кристаллизуются в плотноупакованные решетки. Так, Ag, Al, Au, Co, Cu, Pb, Pt и Rh, как и благородные газы Ne, Ar, Kr, Xe, кристаллизуются в ГЦК решетку, а Mg, Nd, Os, Re, Ru, Y, Zn - в ГПУ. Некоторые другие металлы кристаллизуются в не столь плотно упакованную ОЦК решетку, а такие как Cr, Li, Sr могут кристаллизоваться во все три вышеупомянутых типа решеток в зависимости от условий. Каждый атом в обеих плотноупакованных решетках имеет 12 соседей. На рис. 8.2 показаны 12 соседей атома, находящегося в центре куба (выделен темным цветом) для ГЦК решетки. Такие 13 атомов составляют наименьшую из теоретически возможных наночастиц для ГЦК решетки. На рис. 8.3 показан четырнадцатигранник с минимальным объемом, образуемый соединением этих атомов плоскими гранями. Сугано и Коизуми в 1998 году назвали этот многогранник кубоктаэдром. Три пустые окружности в правой верхней части рисунка соответствуют трем атомам верхнего (ближайшего) слоя на рис. 8.4 шесть затемненных окружностей и невидимый центральный атом составляют средний слой рисунка, а пустая окружность слева внизу - один из трех невидимых атомов в нижней плоскости рис. 1.4. У этого 14-гранника - шесть квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника.

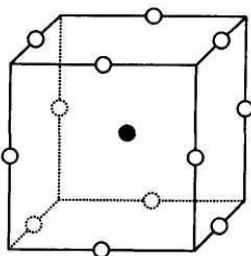


Рис. 1.2.

Элементарная ячейка гранцентрированной кубической решетки, построенная вокруг центрального атома (затемнен) включает 12 его ближайших соседей

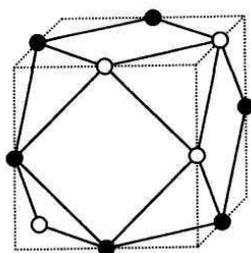


Рис. 1.3 13-ти атомная ГЦК наночастица, имеющая форму 14-гранника. Три пустые окружности в верхней правой части рисунка соответствуют трем атомам верхнего (ближайшего) слоя на рис. 1.4, шесть затемненных окружностей и невидимый центральный атом составляют средний слой рисунка 1.4, а пустая окружность слева внизу - один из трех невидимых атомов в нижней плоскости рис. 1.4.

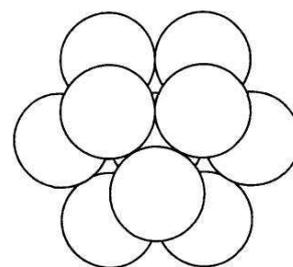


Рис. 1.4. Плотноупакованный кластер A_{13} .

Виден один атом (почти закрытый) в центре, шесть атомов в плоскости вокруг него и три атома в плотноупакованных положениях выше него. Еще три атома в симметричных плотноупакованных положениях в плоскости, лежащей ниже первого слоя, не показаны.

Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить к этим 13-ти атомам еще 42, то получится частица той же **декатессараэдрической** формы из 55 атомов. Добавляя слои к такой частице, можем получить еще большие наночастицы. **Они образуют ряд кластеров с**

суммарным количеством атомов $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$, которые называют **структурными магическими числами** (табл. 8.1). Для n слоев количество атомов N в такой ГЦК наночастице определяется по формуле

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \quad (1.1)$$

а число атомов на поверхности N_{suf} - по формуле

$$N_{suf} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (1.2)$$

Для каждого значения n в таблице 8.1 дается количество атомов на поверхности и их процент от всех атомов наночастицы, а также диаметр такой наночастицы, выражающийся формулой $(2n - 1)d$, где d - межцентровое расстояние ближайших соседей и $d = a/\sqrt{2}$, где a - постоянная решетки.

Если использовать ту же процедуру для построения ГПУ наночастиц, то получим несколько отличный от предыдущего ряд магических чисел, а именно: 1, 13, 57, 153, 321, 581, ...

Таблица 1.1. Количество атомов (структурные магические числа) для наночастиц металлов или редких газов с гранецентрированной кубической структурой

Номер оболочки	Диаметр*	Количество атомов в ГЦК наночастице		
		Всего	На поверхности	% на поверхности
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	4.09×10 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

* Диаметр d в нанометрах для некоторых ГЦК атомов: Al 0,286, Ar 0,376, Au 0,288, Cu 0,256, Fe 0,248, Kr 0,400, Pb 0,350, Pd 0,275.

ГЦК - наночастицы из чистых металлов, такие как Au₅₅, обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. Их можно стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастица Au₅₅ изучалась в лиганд-стабилизированном виде Au₅₅(PPh₃)₁₂C1₆ с диаметром ~1,4 нм, где PPh₃ - органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения Pt₃₀₉(1, 10-фенантролин)₃₆O₃₀ и Pd₅₆₁(1, 10-фенантролин)₃₆O₂₀₀.

Обсуждаемые **магические числа называются структурными из-за того, что они получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел.** Эти магические числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры малой наночастицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, так что электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и

порождают *электронные магические числа*. Их атомные структуры отличаются от ГЦК, как будет обсуждаться в параграфах 1.2.1 и 1.2.2. Л. 1-3.

Когда были получены массовые спектры наночастиц Na_N , в массовом распределении были обнаружены пики, соответствующие первым 15-ти электронным магическим числам

$N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots$ вплоть до $N = 1220$ при $n = 15$ и ГЦК структурные магические числа для больших кластеров, начиная с $N = 1415$ для $n = 8$ (Мартин с соавторами (1990), Сугано и Коизуми (1998)).

На рис. 1.5 даны масс-спектрометрические данные в зависимости от кубического корня из числа атомов $N^{1/3}$. Видно, что линии обоих наборов магических чисел равноудалены друг от друга, с расстоянием между структурными магическими числами примерно в 2,6 раза большим, чем между электронными.

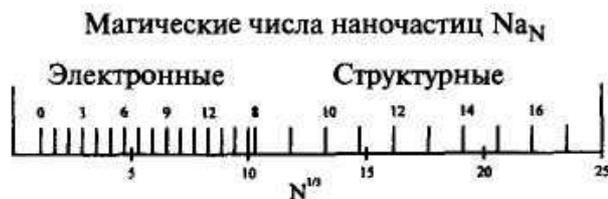


Рис. 1.5.

Зависимость наблюдаемых линий в масс-спектре наночастиц Na_N от кубического корня из числа атомов $N^{1/3}$. Линии помечены индексами n в соответствии с их электронными и структурными магическими числами.

Этот рисунок свидетельствует в пользу того, что меньшие кластеры определяются электронной структурой, а большие - структурой кристаллической решетки.

1.2.2. Тетраэдрические полупроводниковые структуры

В полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, таких как GaAs и ZnS соответственно, атомы одного типа кристаллизуются в ГЦК подрешетку в позициях $[000]$, $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ и $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, а атомы второго типа - в аналогичную ГЦК подрешетку, сдвинутую относительно первой на $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ по диагонали куба, как показано на рис. 8.6 б. Такая решетка называется сфалеритом, цинковой обманкой или решеткой типа ZnS. На рисунке видно, что каждый атом цинка (светлый кружок) находится в центре тетраэдра из атомов серы (темные кружки) и наоборот, каждый атом серы имеет в качестве ближайших соседей четыре атома цинка.

Кремний и германий кристаллизуются в такую же решетку, причем атомы этих веществ занимают узлы обеих подрешеток, так что в элементарной ячейке оказываются восемь одинаковых атомов. Такое расположение атомов, показанное на рис. 8.6 а, называется алмазной решеткой. И кремний, и германий имеют валентность, равную четырем, так что с точки зрения образования химических связей, четыре соседа в вершинах правильного тетраэдра является оптимальной конфигурацией.

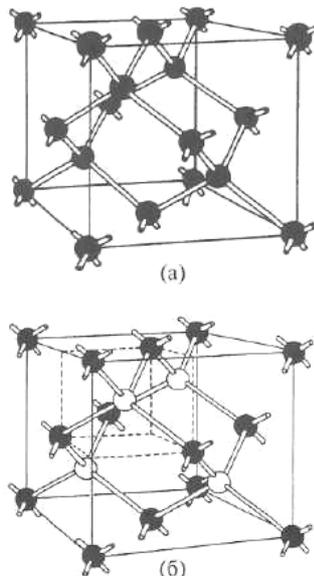


Рис. 1.6.

Элементарная ячейка со структурой алмаза (а), состоящая только из одного типа атомов, и соответствующая элементарная ячейка со структурой цинковой обманки (сфалерита) (б), состоящая из двух типов атомов. Стержнями показаны тетраэдрические связи между ближайшими соседями. Меньший куб, показанный пунктирной линией на рисунке (б), ограничивает один тетраэдр.

Отметим, что радиус отрицательно заряженных анионов существенно больше радиуса положительно заряженных катионов, как и показано на схеме элементарной ячейки на рис. 8.7, и эта разница в размерах для соединений типа $A^{III}B^{VI}$ больше, чем для $A^{II}B^{VI}$. Однако эти изменения компенсируют друг друга, так что диапазон постоянных решеток обоих типов соединений примерно одинаков, причем параметры кремния и германия также лежат в этом диапазоне.

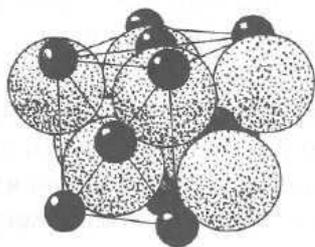


Рис. 1.7.

Упаковка больших атомов серы и меньших атомов цинка в структуре цинковой обманке ZnS . Каждый атом расположен в центре тетраэдра из атомов другого типа.

Существуют *две простые модели представления таких АВ бинарных соединений. В ионной модели* решетка $C^{n+}A^{n-}$ состоит из больших по размеру анионов A^{n-} , расположенных в ГЦК структуре, и меньших катионов C^{n+} , находящихся в тетраэдрических позициях анионной ГЦК решетки. Если анионы касаются друг друга, их радиусы a_0 выражаются через постоянную решетки a следующим образом $a_0 = a/2\sqrt{2}$, а радиусы тетраэдрических позиций $a_T = 0,2247a_0$. Такая ситуация имеет место в случае очень маленьких катионов Al^{3+} в соединении $AlSb$. Если радиусы катионов слишком велики, чтобы уместиться в тетраэдрических позициях, то они раздвигают подрешетку анионов, и последние более не касаются друг друга, как показано на рис. 1.7.

В ковалентной модели атомы А и С электрически нейтральны, а их размеры сопоставимы. В этом случае образуется структура типа кремниевой или германиевой. Для оценки этих моделей заметим, что расстояние между атомом А в точке $0\ 0\ 0$ и его ближайшим соседом С в точке $1/4\ 1/4\ 1/4$ составляет $1/4\sqrt{3}a$.

Сравним кристаллографические расстояния с суммами радиусов ионов $C^{n+} + A^{n-}$ для ионной модели и с суммами радиусов нейтральных атомов для ковалентной модели. Результаты таких оценок показывают, что ни одна из моделей не согласуется с реальностью для всех представленных веществ, но ковалентная модель с нейтральными атомами ближе к действительности.

Отметим, что соответствующие данные для нескольких щелочно-галлоидных и щелочноземельно-халькогенидных ионных кристаллов, имеющих решетку типа каменной соли ($NaCl$) очень хорошо описываются ионной моделью, в которой атомы каждого типа

расположены в своей ГЦК подрешетке, причем атомы одной подрешетки находятся в октаэдрических позициях другой. Октаэдрическая позиция имеет радиус $a_{oct} = 0,41411a_0$ больший, чем тетраэдрическая позиция.

Ионная модель хорошо описывает данные для щелочно-галлоидных и щелочноземельно-халькогенидных соединений. Однако ни одна из упомянутых выше моделей не дает удовлетворительного соответствия для полупроводниковых соединений. Вопрос о том, в какой степени связи в полупроводниковых кристаллах являются ионными, а в какой ковалентными, не может быть решен на основании кристаллографических данных. Если волновую функцию, описывающую связь, записать в виде

$$\Psi = a_{cov}\Psi_{cov} + a_{ion}\Psi_{ion} \quad (1.3)$$

где коэффициенты ионной и ковалентной компонент удовлетворяют условию нормировки

$$a_{cov}^2 + a_{ion}^2 = 1, \quad (1.4)$$

то a_{cov}^2 определяет ковалентную, а a_{ion}^2 ионную долю в такой смешанной связи. Эффективный заряд e^* для различных $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ полупроводниковых соединений связан с долей ковалентности связи следующим образом

$$a_{cov}^2 = \frac{8 - N + e^*}{8} \quad (1.5)$$

где $N = 2$ для $A^{II}B^{VI}$ и $N = 3$ для $A^{III}B^V$ соединений. Для многих соединений он лежит в диапазоне от 0,43 до 0,49. Используя табличные значения для e^* и формулу (8.5), получаем значение ковалентной доли $a_{cov}^2 \sim 0,81$ для многих $A^{II}B^{VI}$ и $a_{cov}^2 \sim 0,68$ для многих $A^{III}B^V$ соединений. Эти величины находятся в соответствии с тем, что ковалентная модель для таких веществ лучше описывает кристаллографические данные.

В заключение параграфа отметим следующее: типичное соединение GaAs имеет постоянную решетки $a = 0,565$ нм, так что объем элементарной ячейки равен $0,180$ нм³, что соответствует примерно 22 атомам каждого типа на кубический нанометр. Межплоскостное расстояние для GaAs в направлениях [100], [110] и [111] составляет соответственно 0,565, 0,400 и 0,326 нм. Различные полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, так же как и $A^{II}B^{VI}$ могут образовывать смешанные кристаллы в широком диапазоне концентраций. Можно считать, что в кристаллах типа $In_xGa_{1-x}As$ выполняется закон Вегарда, из которого следует линейная зависимость постоянной решетки a от концентрации x . В результате получается уравнение

$$a(x) = a(GaAs) + [a(InSb) - a(GaAs)]x = 0,565 + 0,041x \quad (1.6)$$

где $0 \leq x \leq 1$. В соответствующем уравнении для $Al_xGa_{1-x}As$ член $0,04x$ заменяется на $0,001x$, так что несоответствие размеров решеток $2|a_{AlAs} - a_{GaAs}|/(a_{AlAs} - a_{GaAs}) = 0,0018 = 0,18\%$ в этом веществе мало по сравнению с $2|a_{InAs} - a_{GaAs}|/(a_{InAs} - a_{GaAs}) = 0,070 = 7,0\%$ для $In_xGa_{1-x}As$.

1.2.1. Магические числа

На рис. 8.8 показана установка для получения кластеров металлических атомов.

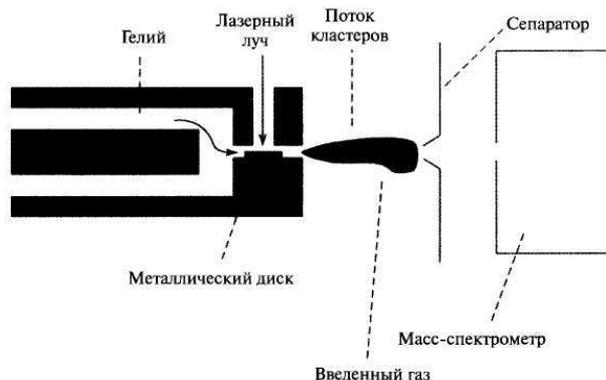


Рис. 1.8. Установка для получения наночастиц металлов лазерным испарением атомов с поверхности. Для изучения химического взаимодействия наночастиц с газами возможно введение различных газов, например кислорода.

Лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым (УФ) излучением и попадают в масс-спектрометр, измеряющий отношение массы к заряду. На рис. 8.9 показаны данные масс-спектроскопии кластеров свинца, полученных в таком эксперименте. Количество ионов данной массы представлено как функция количества атомов в кластере. (Обычно масс-спектр представляют в виде зависимости количества частиц от отношения массы к заряду)

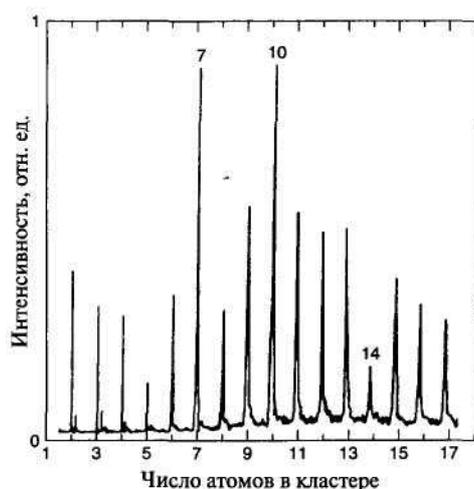


Рис. 1.9. Масс-спектр кластеров свинца.

Из этих данных видно, что кластеры из 7 и 10 атомов более вероятны, чем другие. Это означает, что такие кластеры более стабильны, чем кластеры других размеров. На рис. 1.10, а показан график потенциала ионизации атомов как функция их атомного номера Z , равного количеству протонов в атоме. Ионизационный потенциал — это энергия, которую необходимо передать атому для удаления из него внешнего электрона. Максимальным потенциалом ионизации обладают атомы благородных газов ${}^2\text{He}$, ${}^{10}\text{Ne}$ и ${}^{18}\text{Ar}$, так как у них внешние s и p орбитали заполнены. На рис. 1.10, б показана зависимость потенциала ионизации кластера натрия в зависимости от количества находящихся в нем атомов. Пики наблюдаются для кластеров, имеющих два и восемь атомов. Эти числа называют электронными магическими числами. Их наличие позволяет рассматривать кластеры как суператомы, что и обусловило появление для кластеров «модели желе».

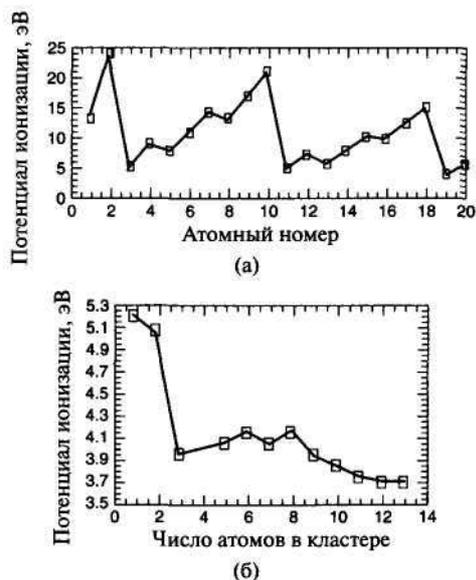


Рис. 1.10.

(а) - Зависимость энергии ионизации изолированных атомов от атомного номера. Энергия ионизации атома натрия (атомный номер - 11) составляет 5,14 эВ.
 (б) - Зависимость энергии ионизации наночастиц натрия от количества атомов в кластере.

В случае больших кластеров стабильность определяется атомной структурой, а магические числа называются структурными магическими числами.

1.2.2. Теоретическое моделирование наночастиц

В модели желе кластер атомов рассматривается как один большой атом. Положительный заряд ядра каждого атома кластера считается равномерно распределенным по шару с объемом, равным объему кластера. Такая сферически симметричная потенциальная яма моделирует потенциал взаимодействия электронов с ядрами. Таким образом, энергетические уровни кластера могут быть получены путем решения уравнения Шредингера для описанной системы, аналогично тому, как это делается для атома водорода. На рис. 1.11 показаны схемы энергетических уровней атома водорода и системы со сферически симметричным распределением положительного заряда. Верхние индексы относятся к количеству электронов, заполняющих данный энергетический уровень.

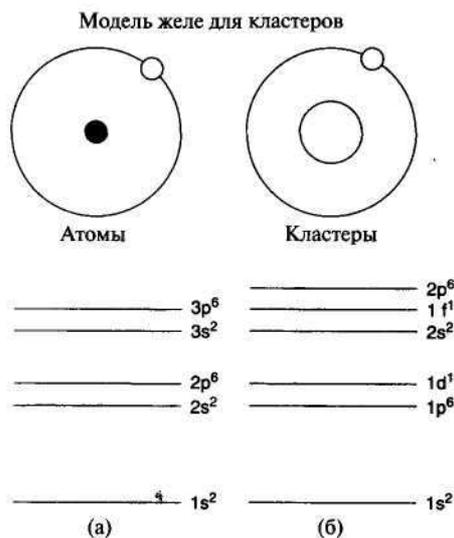


Рис. 1.11.

Сравнение энергетических уровней атома водорода и малоатомного кластера в модели желе. Электронные магические числа атомов He, Ne, Ar, Kr составляют 2, 10, 18, 36 соответственно и 2, 18, 40 для кластеров (уровни Kr на рисунке не показаны).

Электронные магические числа соответствуют полному количеству электронов суператома, при которых верхний энергетический уровень заполнен до конца.

Отметим, что порядок уровней в модели желе отличается от такового в атоме водорода. В этой модели магические числа соответствуют кластерам с такими размерами, при которых все уровни, на которых есть электроны, заполнены до конца.

Альтернативная модель, используемая для вычисления свойств кластеров, рассматривает их как молекулы и применяет для вычислений существующие теории молекулярных орбиталей,

такие как *теория функционалов плотности*. Этот подход можно использовать для вычисления реальной геометрической и электронной структуры маленьких металлических кластеров. В квантовой теории атома водорода электрон, вращающийся вокруг ядра, рассматривается как волна. Математическая функция для этой волны, называемая волновой функцией ψ , является решением уравнения Шредингера с учетом взаимодействия между электронами и положительно заряженным ядром. Квадрат амплитуды волновой функции имеет смысл вероятности нахождения электрона в заданной точке относительно ядра. Волновая функция низшего уровня атома водорода, обозначаемого $1s$, имеет вид

$$\Psi(1s) = A \exp(-r/\rho) \quad (1.7)$$

где r - расстояние между электроном и ядром, ρ - радиус первой боровской орбиты. Эта функция находится решением уравнения Шредингера для случая электростатического потенциала взаимодействия с ядром, заданным как e/r . Уравнение для атома водорода - одна из немногих точно решаемых задач в физике, а сам он - одна из наиболее глубоко понятых систем во Вселенной. В случае молекулы, например, иона H_2^+ теория молекулярных орбиталей предполагает, что волновая функция системы может быть описана как линейная комбинация волновых функций изолированных атомов. Таким образом, волновая функция основного состояния электрона в ионе H_2^+ будет записана в виде

$$\Psi = a\Psi(1)_{1s} + b\Psi(2)_{1s} \quad (1.8)$$

Уравнение Шредингера для молекулярного иона имеет вид

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.9)$$

Символ ∇^2 обозначает операцию двукратного дифференцирования по координатам. Два последних члена в квадратных скобках описывают электростатическое притяжение электрона к двум положительно заряженным ядрам, находящимся на расстоянии r_a и r_b от электрона. Для молекулы водорода, в которой присутствуют два электрона, надо добавить член, ответственный за электростатическое отталкивание между ними. Уравнение Шредингера решено для такой линейной комбинации волновых функций (формула 8.8). Когда молекула состоит из многих атомов и содержит много электронов, задача становится весьма сложной, и для ее решения применяют множество приближенных методов. Теория функционалов плотности является одним из таких подходов. Увеличение вычислительных мощностей компьютеров и разработка новых теоретических подходов сделали возможным определение геометрической и электронной структуры больших молекул методами *теории молекулярных орбиталей* с высокой точностью. Структуру с наименьшей энергией можно найти вычислительными методами, что и определяет равновесную геометрию молекулы. Такие методы молекулярных орбиталей с некоторыми изменениями применимы и к металлическим наночастицам.

1.2.3. Геометрическая структура

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частицы алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК-решетки, изображенную на рис. 8.12 а, такую же, как и у объемного алюминия. Однако в некоторых случаях малые частицы с размерами < 5 нм могут иметь другую структуру. Например, частицы золота размерами 3-5 нм имеют икосаэдрическую структуру, хотя в объеме золото кристаллизуется в ГЦК-решетку.

Рассмотрим алюминиевый кластер из 13 атомов (магическое число). На рис. 8.12 б показаны три возможных расположения атомов в кластере. На основе критерия максимизации количества связей при минимизации объема, а также того факта, что в объеме структурой алюминия является ГЦК, можно ожидать, что структура такой наночастицы также будет ГЦК.

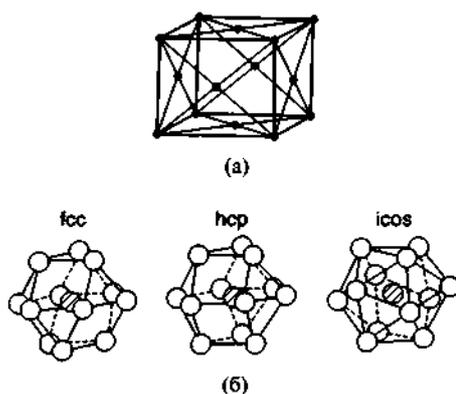


Рис. 1.12.

(а) - элементарная ячейка
объемного алюминия.
(б) - три возможных структуры
кластера Al_{13} : ГЦК, ГНУ и
икосаэдрическая

Однако вычисления молекулярных орбиталей по методу функционалов плотности предсказывают, что **наименьшую энергию имеет икосаэдрическая форма**, то есть вероятно изменение структуры. Пока не существует экспериментальных данных о структуре Al_{13} частицы, подтверждающих такое предположение. Экспериментальное определение структуры малых металлических наночастиц весьма сложно, так что количество таких данных невелико. В конце 70-х и начале 80-х годов Г.Д.Штейн смог определить структуры наночастиц Bi_N , Pb_N , In_N и Ag_N . Частицы создавались путем испарения металла в печи, а в результате последующего выноса частиц потоком инертного газа и его сверхзвукового расширения инициировалось образование кластеров. Для кластеров менее 8 нм в диаметре наблюдались отклонения от ГЦК-структуры. Индиевые кластеры претерпевают структурные изменения при уменьшении размеров ниже 5,5 нм. Выше 6,5 нм, что соответствует примерно 6000 атомов, кластер имеет тетрагональную ГЦК-структуру с отношением c/a , равным 1,075. В тетрагональной элементарной ячейке все ребра перпендикулярны друг другу, длинная ось обозначается как c , две коротких как a . Ниже 6,5 нм отношение c/a уменьшается и при 5 нм достигает единицы, то есть структура становится кубической. На рис. 8.13 показана зависимость c/a от диаметра частицы индия.

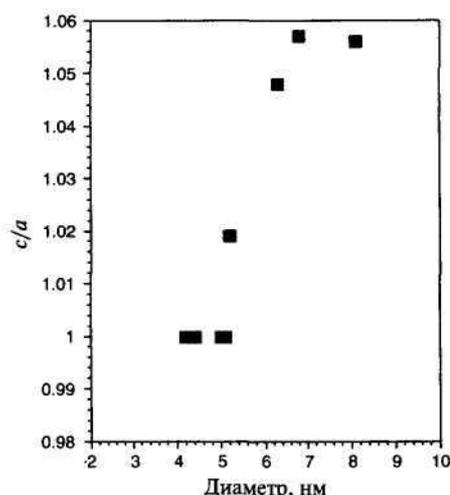


Рис. 1.13.

Отношение длин осей c/a в
тетрагональной элементарной
ячейке наночастицы индия от
диаметра наночастицы

Следует отметить, что структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры. **Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам.**

Изменение структуры может отразиться на многих свойствах, в частности - на электронной структуре. В таблице 8.1 приведены результаты вычислений по методу функционалов плотности некоторых электронных свойств частицы Al_{13} . Заметим, что энергия связи, приходящаяся на один атом в Al_{13} , меньше, чем в объемном кристалле.

Таблица 8.1. Вычисленные энергии связи на один атом и межатомные расстояния для некоторых наночастиц алюминия в сравнении со значениями для объемного образца

Кластер	Энергия связи, эВ	Расстояние, Å
Al ₁₃	2,77	2,814
Al ⁻ ₁₃	3,10	2,75
Объемный Al	3,39	2,86

У кластера Al₁₃ один электрон на внешней оболочке не спарен. Добавление электрона заполняет оболочку, что приводит к заметному увеличению энергии связи в ионе Al⁻₁₃. Метод молекулярных орбиталей способен также объяснить зависимость энергии связи и ионизационного потенциала от количества атомов в кластере. На рис. 1.14 показаны некоторые примеры структур наночастиц бора разных размеров, вычисленные таким способом.

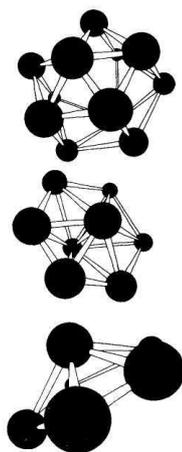


Рис.1.14.
Пример некоторых
рассчитанных структур
малых наночастиц бора.

Рис. 8.12 и 8.14 иллюстрируют и другое важное свойство наночастиц: *для мелких кластеров все атомы, составляющие частицу, находятся на ее поверхности, что оказывает сильное влияние на многие их свойства: колебательные уровни, стабильность, реакционную способность.*

Хотя в этой главе металлические наночастицы рассматриваются как изолированные объекты, это не всегда имеет место в действительности. Некоторые наночастицы, такие как *алюминий, имеют высокую реакционную способность.* Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида Al₂O₃. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой Al₂O₃ на их поверхности составляет 3-5 нм. Наночастицы могут быть получены также и в жидких средах, что исключает контакт с воздухом. Например, наночастицы алюминия можно получить разложением гидрида алюминия в некоторых нагретых растворах. В таком случае с поверхностью наночастицы могут связываться молекулы растворителя, или может быть добавлено поверхностно активное вещество (ПАВ), такое как олеиновая кислота. ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем некоторого другого вещества. Химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы. Самособирающиеся монослои тоже могут быть использованы для покрытия наночастиц. Наночастицы золота можно пассивировать самособранным слоем, используя октадецилтиол (C₁₈H₃₇S–Au). Здесь длинная углеводородная цепочка привязывается за один конец тиоловой группой SH к наночастице золота с образованием сильной связи S – Au. Притяжение между молекулами приводит к их симметрично упорядоченному расположению вокруг частицы. Такое симметричное расположение молекул вокруг частицы характерно для самосборных монослоев.

1.2.4. Электронная структура

Когда атомы формируют решетку, их дискретные энергетические уровни расщепляются в энергетические зоны. Термин плотность состояний означает количество энергетических уровней в заданном интервале энергий. В металле верхняя энергетическая зона заполнена не до конца. В случае полупроводника верхняя занятая зона, называемая валентной, заполнена до конца и отделяется от следующей, пустой зоны небольшим промежутком, называемым запрещенной зоной или щелью. Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости - верхней зоне, содержащей электроны - радикально меняется. Непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергия $k_B T$, что приводит к образованию щели.

Изменения электронной структуры при переходе от объемного кристалла к большому кластеру, а затем - к маленькому кластеру с размерами меньше 15 атомов, показаны на рис. 1.15. Маленький кластер аналогичен молекуле с ее дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями.

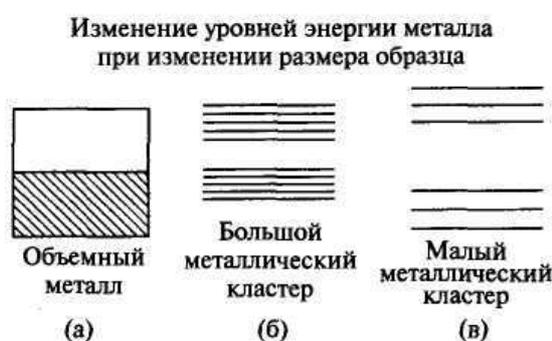


Рис. 1.15. Пример изменения уровней энергии металла при уменьшении количества атомов: (а) - валентная зона объемного металла; (б) - в большом кластере из 100 атомов возникает запрещенная зона; (в) - маленький кластер, состоящий из трех атомов.

В конце концов, можно уменьшить кластер до размеров, при которых расстояние между противоположными гранями приблизится к длине волны электрона. В таком случае энергетические уровни могут быть получены путем рассмотрения квантовой задачи о частице в потенциальном ящике. Это называется квантовым размерным эффектом. Появление новых электронных свойств можно понять в терминах принципа неопределенности Гейзенберга, утверждающего, что чем лучше электрон локализован в пространстве, тем шире будет диапазон его импульса. *Средняя энергия будет определяться не столько химической природой атомов, сколько размером частицы.*

Отметим, что квантовый размерный эффект появляется в полупроводниках при бо'льших размерах, чем в металлах, из-за большей длины волны электронов и дырок в полупроводниках. В полупроводниках длина волны может достигать микрона, в то время как в металлах она составляет порядка 0,5 нм.

Цвет материала определяется длиной световых волн, которые он поглощает. Поглощение происходит вследствие возбуждения электронов фотонами падающего света с нижних, заполненных энергетических уровней материала на незаполненные верхние. Кластеры разных размеров имеют разную электронную структуру и, соответственно, разные расстояния между уровнями.

На рис. 8.16 показано сравнение вычисленных энергетических уровней некоторых возбужденных состояний кластеров бора B_6 , B_8 и B_{12} , где видна разница в расстояниях между уровнями. Индуцированные светом переходы между этими уровнями определяют цвет материала.

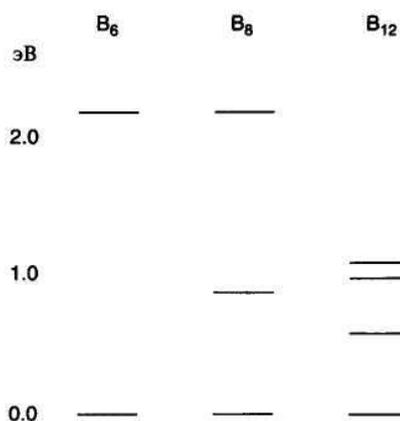


Рис. 1.16.
Вычисления энергии возбужденных состояний наночастиц B_6 , B_8 и B_{12} по методу функционалов плотности. Индуцируемые светом переходы между нижним и вышележащими уровнями определяют цвет наночастицы.

Это означает, что кластеры разных размеров могут отличаться по цвету, и размер кластера можно использовать при проектировании цвета материалов.

Одним из методов изучения электронной структуры наночастиц является УФ электронная спектроскопия. Падающие УФ фотоны выбивают электроны с внешних валентных уровней атома, а далее измеряется количество и энергия таких электронов. Результатами этих измерений является зависимость количества выбитых электронов с данной энергией от значения энергии. Так как кластеры имеют дискретный спектр уровней, зависимость будет иметь вид пиков, разделенных пустыми участками, соответствующими промежуткам между энергетическими уровнями кластеров. На рис. 8.17 представлен УФ фотоэлектронный спектр внешних уровней медных кластеров из 20 и 40 атомов.

Видно, что электронная структура верхней зоны зависит от размера кластера. Энергия самого низкого пика является мерой электронного сродства кластера. Сродство к электрону определяется как уменьшение электронной энергии кластера при добавлении к нему одного электрона. На рис. 8.18 показан график зависимости электронного сродства кластеров меди от его размера, так же демонстрирующий пики при определенных размерах кластеров.

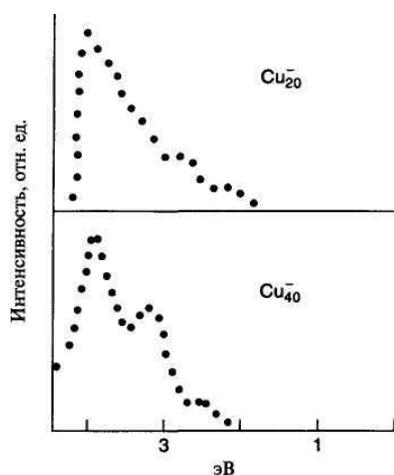


Рис. 1.17.
УФ фотоэлектронный спектр валентной зоны наночастиц меди из 20 и 40 атомов.

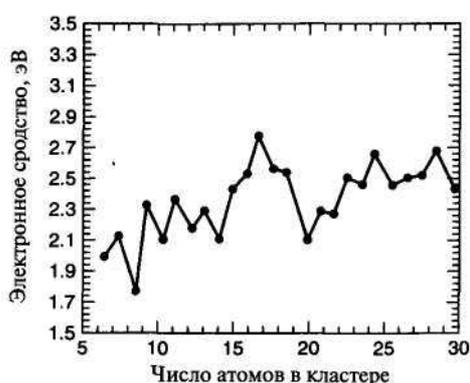


Рис. 1.18.
Зависимость измеренных значений электронного сродства меди от размеров наночастицы.

1.2.5. Реакционная способность

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов.

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства влияния размеров на реакционную способность наночастиц. Химическое взаимодействие мелких частичек с различными газами можно изучать на установке, показанной на рис. 8.8, если вводить газы, такие как кислород, в область потока кластеров. Лазерный луч, нацеленный на металлический диск, создает металлические частицы, уносимые затем потоком гелия к масс-спектрометру. Ниже по потоку частиц перед входом в масс-спектрометр вводятся различные газы, как показано на схеме. На рис. 8.19 показаны данные, полученные при изучении взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом.

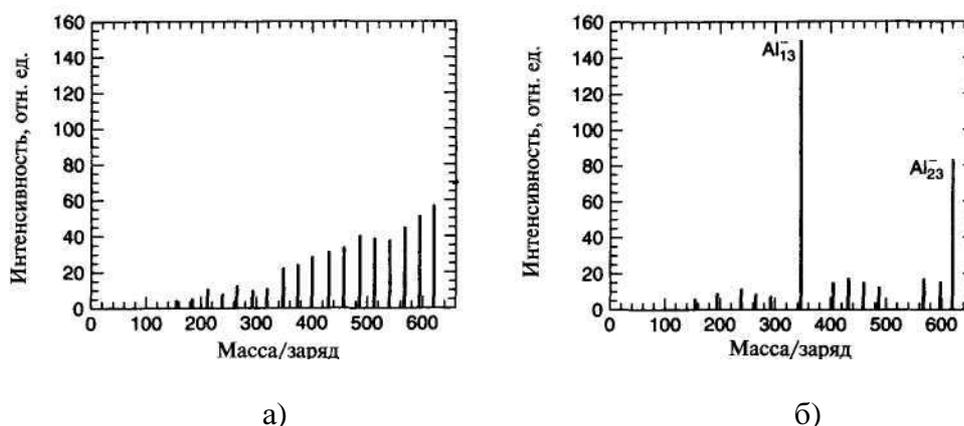


Рис. 1.19. Масс спектры наночастиц алюминия до (а) и после (б) воздействия газообразного кислорода.

Рис. 1.19, а – масс-спектр частиц до ввода кислорода; рис. 1.19, б – масс-спектр частиц, получившихся после введения кислорода в камеру. Из этих данных видно, что два пика существенно выросли, в то время как некоторые пики (12, 14, 19 и 20) исчезли. Пики Al_{13} и Al_{23} существенно усилились, а пики с Al_{15} по Al_{22} ослабли.

Такие результаты являются явным свидетельством зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов. На рис. 8.20 приведен график зависимости скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

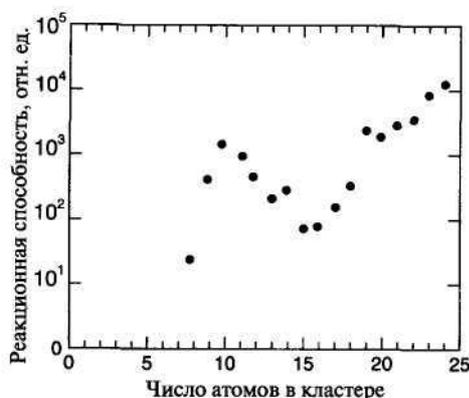


Рис. 1.20.

Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц.

Группа в Национальном Исследовательском Институте в Осаке (Япония) обнаружила появление высокой каталитической активности у наночастиц золота с размером менее 3-5 нм,

имеющих, в отличие от ГЦК-решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру. Эта работа привела к созданию освежителей воздуха на основе золотых наночастиц на подложке Fe_2O_3 .

1.2.6. Флуктуации

У очень маленьких наночастиц все или почти все атомы находятся на поверхности, как видно из схем на рис.1.10 4.6 и 1.12 4.8. Колебания поверхностных атомов ограничены соседями слабее, чем колебания внутренних, так что они могут сильнее отклоняться от своих равновесных положений. Это приводит к изменениям в структуре частицы. С помощью электронного микроскопа наблюдались изменения геометрии кластеров золота со временем. Кластеры золота радиусом 10-100 Å создавались в вакууме и осаждались на кремниевую подложку, которая затем покрывалась пленкой SiO_2 . Последовательность изображений наночастицы золота, полученных на электронном микроскопе, показана на рис. 8.21, на котором видна серия трансформаций структуры, вызванных флуктуациями. При повышении температуры эти флуктуации могут привести к исчезновению порядка и формированию агрегата атомов, похожего на каплю жидкости.

1.2.7. Магнитные кластеры

Электрон в атоме можно рассматривать как точечный заряд, вращающийся вокруг ядра, хотя, строго говоря, это утверждение не верно и может привести к ошибочным предсказаниям некоторых свойств. Электрон при таком движении обладает угловым, или вращательным, моментом и создает магнитное поле (за исключением *s*-состояний). Картина магнитного поля при таком движении сходна с полем стержневого магнита. Говорят, что электрон обладает орбитальным магнитным моментом. Существует и другой вклад в магнитный момент, возникающий вследствие того, что электрон имеет спин. В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферический заряд, вращающийся вокруг некоей оси.

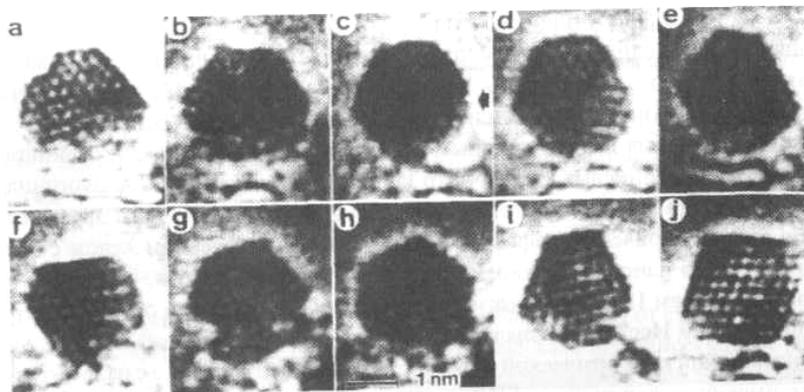


Рис. 1.21. Последовательность снимков наночастицы золота, состоящей из примерно 460 атомов, сделанных на электронном микроскопе в различные моменты времени

Таким образом, для получения полного магнитного момента электрона следует сложить спиновый и орбитальный магнитный моменты. Полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. В первом приближении ядерным магнитным моментом можно пренебречь ввиду его малости. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, магнитные моменты последних попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Таким образом, большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента, однако существуют ионы переходных элементов, таких как железо, марганец и кобальт, у которых внутренние *d* орбитали заполнены лишь частично, а, следовательно, эти ионы обладают ненулевым магнитным моментом. Кристаллы из таких атомов могут быть ферромагнитными, если магнитные моменты всех атомов направлены одинаково. В этом параграфе будут обсуждаться магнитные

свойства нанокластеров из атомов металлов, имеющих магнитный момент. В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом; говорят, что он намагничен. Магнитный момент таких кластеров можно измерить в опыте Штерна-Герлаха, проиллюстрированном на рис. 1.22.

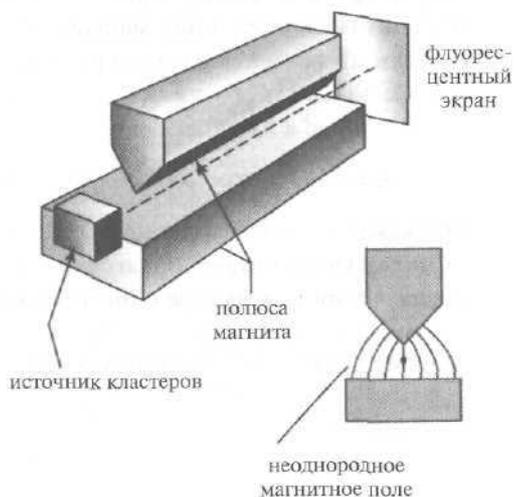


Рис. 1.22.

Иллюстрация измерения магнитного момента наночастицы в опыте Штерна-Герлаха. Пучок металлических кластеров из источника направляется между полюсами постоянных магнитов, форма которых выбрана так, чтобы получить постоянный градиент магнитного поля, в котором на магнитный дипольный момент частицы действует сила, отклоняющая пучок. По этому отклонению, измеряемому на фотопластинке или флуоресцентном экране, можно определить магнитный момент частиц.

Кластерные частицы направляют в область неоднородного магнитного поля, разделяющего частицы в соответствии с проекцией их магнитного момента. Используя известные величины напряженности и градиента поля по результатам такого разделения можно определить магнитный момент частиц. Однако, измеренный магнитный момент магнитных частиц обычно оказывается меньше, чем ожидается при полностью сонаправленном положении элементарных моментов в кластере. Атомы в кластере колеблются, причем энергия колебаний увеличивается с ростом температуры. Эти колебания вызывают некоторое разупорядочивание магнитных моментов отдельных атомов кластера, так что его полный магнитный момент становится меньше, чем он был бы в случае строго параллельного положения всех атомов. Магнитный момент отдельного кластера взаимодействует с приложенным постоянным полем таким образом, что его расположение по полю становится более вероятным, чем против поля. Полный магнитный момент понижается при повышении температуры, точнее он обратно пропорционален температуре. Этот эффект называют *суперпарамагнетизмом*. Когда энергия взаимодействия магнитного момента кластера с приложенным магнитным полем больше энергии колебаний, усреднения из-за осцилляции не происходит, зато происходит усреднение из-за вращения кластера как целого. Такая ситуация называется магнетизмом вмороженных моментов.

Одно из наиболее интересных наблюдавшихся свойств наночастиц - это наличие полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов. Например, кластеры рения демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента, если в них меньше 20 атомов. На рис. 8.23 показана зависимость магнитного момента от размера рениевого кластера. Магнитный момент велик при n меньше 15.

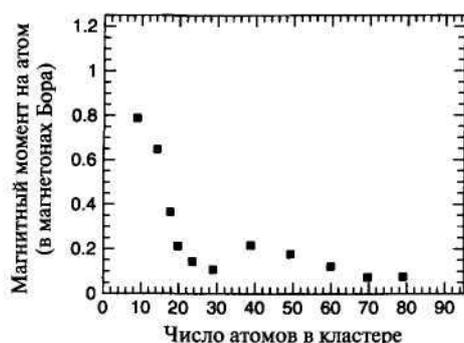


Рис. 1.23.
Зависимость магнитного момента атомов в наночастицах рения от количества атомов в них.

1.2.8. Переход от макро- к нано-

При каком количестве атомов кластер начинает вести себя как объемное вещество? Для кластера менее 100 атомов энергия ионизации, т.е. энергия, необходимая для удаления из кластера одного электрона, отличается от работы выхода. Работой выхода называется энергия, необходимая для удаления электрона из объемного вещества. Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера более 1000 атомов. На рис. 1.24 показана зависимость температуры плавления наночастиц золота в зависимости от их диаметра.

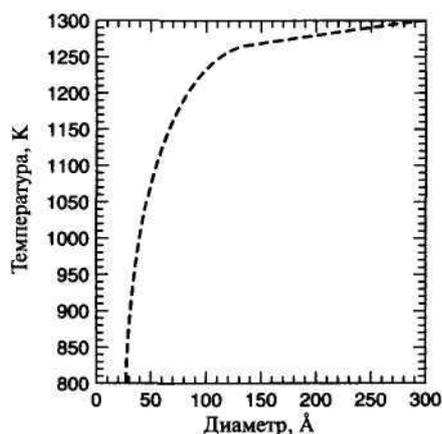


Рис. 1.24.
Температура плавления наночастиц золота от диаметра наночастицы

Среднее расстояние между атомами в кластере меди приближается к значению в объемном материале при размерах кластера около 100 атомов. Вообще оказывается, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при разных размерах кластера.

Размеры кластера, при которых происходит переход к поведению объемного материала, оказывается зависящим от измеряемой характеристики

1.3. Полупроводниковые наночастицы

1.3.1. Оптические свойства

Наночастицы веществ, являющихся в обычных условиях полупроводниками, изучались особенно интенсивно. Множество исследований касается их электронных свойств, что объясняется использованием таких частиц в качестве квантовых точек. Название этого раздела - полупроводниковые наночастицы - несколько обманчиво. **Наночастицы германия или кремния сами по себе не являются полупроводниками.** Наночастица Si_n может образовываться при лазерном испарении кремниевой подложки в потоке гелия. При фотолизе пучка нейтральных кластеров ультрафиолетовым лазером кластеры ионизируются, и их отношение массы к заряду может быть измерено масс-спектрометром. **Замечательным свойством наночастиц полупроводящих материалов является резко выраженное отличие их оптических свойств от свойств объемного материала. Оптические спектры**

поглощения существенно сдвигаются в голубую сторону (в сторону уменьшения длин волн) при уменьшении размеров частиц.

Связанная электрон-дырочная пара, называемая экситоном, в объемном полупроводнике может образоваться под действием фотона с энергией больше ширины щели для данного вещества. Запрещенная зона (щель) - это интервал энергий между верхним заполненным энергетическим уровнем валентной зоны и ближайшим над ним незаполненным уровнем зоны проводимости. Фотон возбуждает электрон из заполненной зоны в вышележащую незаполненную. В результате образуется дырка в ранее заполненной валентной зоне, что соответствует электрону с положительным эффективным зарядом. Из-за кулоновского притяжения между положительной дыркой и отрицательным электроном образуется связанная пара, называемая экситоном, которая может перемещаться по кристаллу. Электрон и дырка находятся на расстоянии многих параметров решетки. Присутствие экситонов оказывает сильное влияние на электронные свойства полупроводников и их оптическое поглощение. Экситон можно рассматривать как водородоподобный атом, структура уровней энергии которого аналогична атому водорода, но с меньшим масштабом по энергиям. Вызванные светом переходы между водородоподобными уровнями приводят к сериям линий в спектре поглощения, которые можно нумеровать по главным квантовым числам уровней атома водорода. На рис. 1.25 показан оптический спектр поглощения оксида меди (Cu_2O), на котором виден спектр поглощения экситонов.

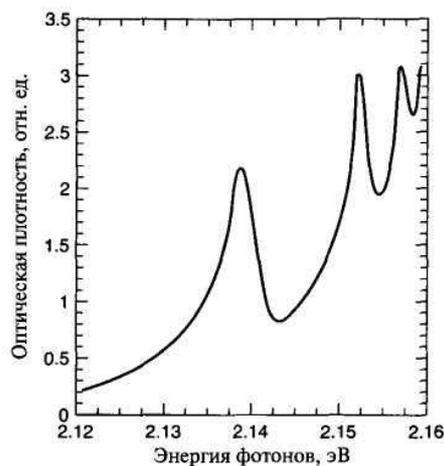


Рис. 1.25.
Спектр оптического поглощения водородоподобных переходов экситона в Cu_2O .

Особенно интересным оказывается то, что происходит при уменьшении масштабов наночастиц до размеров, меньших или сравнимых с радиусом электрон-дырочной пары. Возможны две ситуации, называемые режимами слабой и сильной локализации. В режиме слабой локализации радиус частицы больше радиуса экситона, но область перемещения экситона ограничена, что приводит к смещению спектра поглощения в голубую сторону. Когда радиус частицы меньше радиуса орбиты электрон-дырочной пары, движение электрона и дырки становятся независимыми и экситон перестает существовать. Электрон и дырка имеют собственные наборы энергетических уровней. Это также приводит к голубому смещению и к возникновению нового набора линий поглощения. На рис. 1.26 показан спектр поглощения наночастиц CdSe двух разных размеров, измеренный при температуре 10 К.

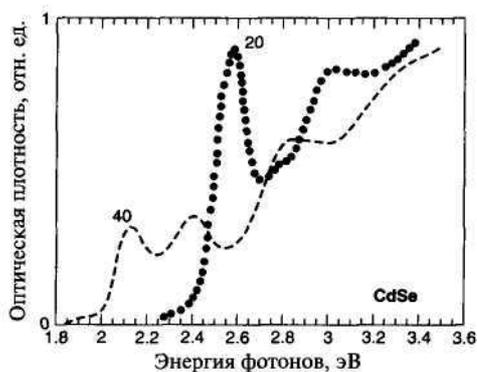


Рис. 1.26.
Спектр оптического поглощения наночастиц CdSe размером 20 Å и 40 Å.

Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы. Так как граница поглощения возникает из-за наличия щели, это означает, что щель увеличивается с уменьшением частицы. Отметим также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы. Пики на больших энергиях связаны с экситонами, и они сдвигаются в голубую сторону при уменьшении размеров частицы. Эти эффекты объясняются вышеописанной локализацией экситонов. По существу, при уменьшении размеров частицы электрон и дырка приближаются друг к другу, что ведет к изменению расстояний между энергетическими уровнями.

1.3.2. Фотофрагментация

При облучении лучом лазера с модулируемой добротностью на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом, наблюдалась фрагментация наночастиц кремния и германия. Продукты зависят от размера кластера, интенсивности светового пучка и длины волны. На рис. 8.27 показана зависимость сечения фотофрагментации (меры вероятности развала кластера) под действием излучения 532 нм лазера от размера фрагментов кремния.

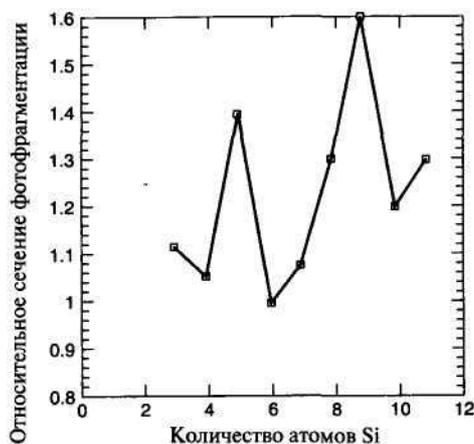


Рис. 1.27.
Сечение фотодиссоциации наночастиц кремния в зависимости от количества атомов в частице.

Из этого рисунка видно, что диссоциация частиц одних размеров более вероятна, чем других. Приведем некоторые из наблюдавшихся реакций деления



где $h\nu$ - фотон световой энергии. Аналогичные результаты были получены и для наночастиц германия. При размерах частиц более 30 атомов наблюдалась фрагментация, происходящая взрывным образом.

1.3.3. Кулоновский взрыв

Множественная ионизация кластера вызывает его нестабильность, что приводит к очень быстрой высокоэнергичной диссоциации, или взрыву. Скорость разлета фрагментов в этом процессе очень высока. Такое явление называется кулоновским взрывом. Множественная ионизация кластера вызывает быстрое перераспределение зарядов на его атомах, делающее каждый атом более положительно заряженным. Если энергия электростатического отталкивания между атомами становится больше энергии связи, атомы быстро разлетаются друг от друга с большими скоростями. Минимальное количество атомов N , необходимое для стабильности кластера с зарядом Q , зависит от типа атомов и природы связи между атомами кластера. В Таблице 8.2 приведены наименьшие размеры дважды ионизированных кластеров разных типов атомов и молекул. Из нее также видно, что большие кластеры легче стабилизируются при высоких степенях ионизации. Кластеры инертных газов в среднем больше, так как составляющие их атомы имеют замкнутые оболочки и связываются намного более слабыми силами, называемыми силами Ван дер Ваальса.

Таблица 1.2. Некоторые примеры наименьших многократно ионизированных кластеров разных типов (меньшие кластеры разрываются)

Атом	Заряд		
	+2	+3	+4
Kr	Kr ₇₃		
Xe	Xe ₅₂	Xe ₁₁₄	Xe ₂₀₆
CO ₂	(CO ₂) ₄₄	(CO ₂) ₁₀₆	(CO ₂) ₂₁₆
Si	Si ₃		
Au	Au ₃		
Pb	Pb ₇		

Силы электростатического отталкивания могут превзойти силы притяжения между атомами кластера при получении кластером заряда в результате фотоионизации. Одно из наиболее ярких проявлений кулоновского взрыва описано в журнале Nature. Это наблюдение слияния ядер в дейтериевом кластере, облученном фемтосекундным лазерным импульсом (фемтосекунда равна 10⁻¹⁵ секунды). Кластер получался обычным описанным выше образом и затем облучался высокоинтенсивным фемтосекундным лазерным импульсом. Фрагменты диссоциации имели энергии до одного миллиона электронвольт (МэВ). При соударении дейтериевых фрагментов их энергия была достаточной для инициации термоядерной реакции



При такой реакции высвобождается нейтрон с энергией 2,54 МэВ. Признаком, по которому была обнаружена реакция слияния, было детектирование таких нейтронов на сцинтиляционном детекторе в паре с фотоумножителем.