

Лекция № 5-6.

В основу классификации нанокластеров и наноструктур целесообразно положить способы их получения. Это определяет также разграничение на изолированные нанокластеры и нанокластеры, объединенные в наноструктуру со слабыми или сильными межкластерными взаимодействиями или взаимодействием кластера с матрицей.

В группу изолированных и слабо взаимодействующих нанокластеров включены: молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры), коллоидные кластеры.

В группу нанокластеров и наноструктур включаются твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и нанокомпозиты, нанопленки и нанотрубки.

1.1. Молекулярные кластеры

Молекулярные кластеры металлов - это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металлов. Кластером считается ядро, включающее более двух атомов. Металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации.

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате проведения химических реакций в растворе. Наибольшее распространение среди методов синтеза больших кластеров получили методы конденсации многоатомных кластеров и восстановления комплексов металлов. В качестве стабилизирующих лигандов используются органические фосфины, особенно PPh_3 и фенантролиты. Таким путем были синтезированы «гигантские кластеры» палладия, обладающие икосаэдрическим ядром, например $Pd_{561}phen_{60}(OAc)_{180}$ (рис. 1.1), и кластерные анионы молибдена, например, $\{Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^V O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}$.

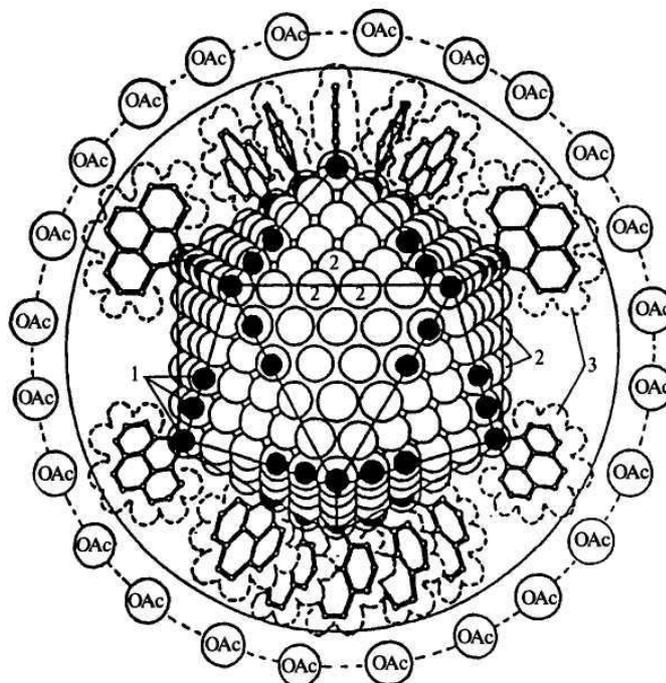


Рис. 1.1. Структура гигантского кластера палладия: 1 - атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, связанные с бидентатно координированными лигандами phen; 2 - атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами phen; 3 - лиганды phen

1.2. Газовые безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры получают в основном тремя основными способами: с помощью *сверхзвукового сопла, с помощью газовой агрегации и с помощью испарения с поверхности твердого тела или жидкости*. Однако от момента получения кластера до момента его фиксации, когда, так сказать, его можно подержать в руках, путь гораздо более длинный, чем для молекулярных кластеров, синтезированных из раствора. Применяемые при этом методы требуют специальной аппаратуры, на рассмотрении которой следует остановиться. Простейшая схема показана на рис. 1.2.

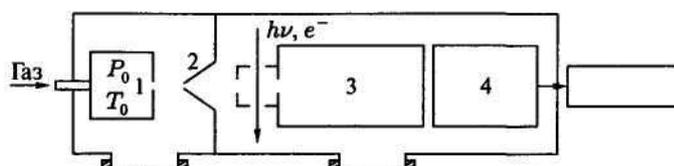


Рис. 1.2. Схема получения кластеров. Кластеры конденсируются за счет сверхзвукового расширения газа из камеры (1), при давлении P_0 и температуре T_0 , проходят диафрагму (2), ионизируются электронами или фотонами, разделяются по массам на масс-спектрометре (3) и регистрируются детектором (4)

Кластеры генерируются с помощью сверхзвукового сопла, проходят через диафрагму, ионизируются с помощью электронных или фононных столкновений, разделяются по массам (по отношению m/e на масс-спектрометре) и регистрируются детектором. Такая схема уже дает основные элементы получения кластеров: это источники кластеров, масс-спектрометры и детекторы.

1.2.1. Источники получения кластеров

Простейшим источником кластеров может служить ячейка Кнудсена, в которой твердое тело или жидкость нагреваются до давления пара, соответствующего большей длине пробега, чем размер отверстия истечения атомов, молекул или кластеров исследуемого вещества. Размер отверстия должен быть также мал, чтобы не нарушать термодинамического равновесия между газом и конденсированной фазой в ячейке. Продукты истечения из ячейки могут включать мономеры, димеры, тримеры и т.д., причем их интенсивность экспоненциально падает с увеличением размера кластера.

Однако интенсивность ячейки Кнудсена неудовлетворительна, поэтому используются другие источники, например сверхзвуковое сопло. Схема сверхзвукового сопла изображена на рис. 1.3.

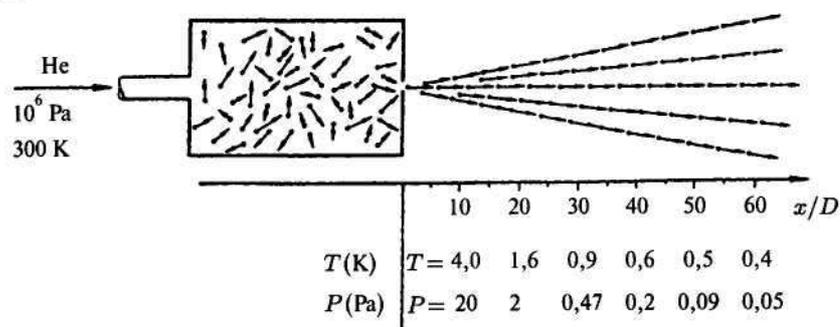


Рис. 1.3. Схема истечения газа из сверхзвукового сопла с выходным диаметром D в вакуум, x - расстояние пролета кластеров.

Направления движения молекул газа и кластеров показаны стрелками

Газ расширяется из зоны высокого давления через малое отверстие с диаметром $D = 0,1 - 1,0$ мм в вакуум. Стрелками показано направление движения молекул газа в резервуаре и за его пределами. При обычно применяемом давлении $P - 10^6$ Па (10 бар) средний пробег молекул внутри камеры на много порядков величины меньше D , что вызывает множество столкновений

при движении и расширении газа в камере и приводит к состоянию, близкому к равновесию. При истечении газа из сопла температура его резко понижается на расстоянии уже нескольких сантиметров, что ведет к образованию кластеров из отдельных атомов и молекул. В качестве характеристики истечения идеальных газов из сопла и в какой то степени для кластеров кроме давления и температуры используются также числа Маха

$$M = u/c,$$

представляющие собой отношение скорости потока и к локальной скорости звука

$$c = (\gamma kT/m)^{1/2}, \quad \gamma = c_p/c_v$$

Величины M изменяются от 0 до 10^2 и определяют распределение скоростей кластеров. В случае ячейки Кнудсена $M = 0$ и распределение максимально широкое, при $M \rightarrow \infty$ это распределение вырождается в линию.

Образование кластеров в сверхзвуковом пучке газовых молекул - сложный процесс и может быть рассмотрено на основе моделей тройных столкновений или термодинамической модели нуклеации из газовой фазы.

Если локальная температура пучка становится меньше, чем энергия связи димера, то это приводит к его стабилизации в трехчастичном столкновении. Так, например, для Ag можно записать



Образование такого димера инициирует процесс конденсации в газовой фазе, если только димер не содержится в исходном газе. Для кластерных пучков с более крупными кластерами происходит кластер - кластерная агрегация. При моделировании таких процессов, казалось бы, применимы методы молекулярной динамики или Монте-Карло, однако их временной масштаб составляет несколько наносекунд, что значительно короче времени между моментом вылета молекул газа из сопла и временем конденсации или фиксации кластеров на поверхности.

Другой подход к описанию образования кластеров состоит в применении модели нуклеации в процессе фазового перехода из газа в жидкость. На фазовой диаграмме эти две фазы разделены приблизительно линией, определяемой уравнением

$$\ln P_\infty = A - \frac{B}{T}, \quad (1.1)$$

где P_∞ - давление пара над плоской поверхностью жидкости, A и B - константы. При P_∞ конденсация происходит бесконечно долго. Для получения конденсации за время работы сопла необходимо пересыщение

$$\Phi_k = P_k/P_\infty,$$

определяемое давлением $P_k > P_\infty$. Кластер с радиусом обладает большим давлением пара по сравнению с плоской поверхностью

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT\rho r} \quad (1.2)$$

где σ - поверхностное натяжение капли или кластера, ρ - плотность, m - молекулярный или атомный вес. При $P_r = P_k$ и пересыщении Φ_k получается критический радиус

$$r_k = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln \Phi_k} \quad (1.3)$$

В результате кластеры с размерами менее r_k испаряются, а больше - начинают расти. Подобный процесс характерен для атомной конденсации и обеспечивает экспоненциальное уменьшение числа образованных кластеров с их размерами, при этом кластер-кластерные столкновения и кластерная конденсация редки. Такое уменьшение интенсивности показано на рис. 9.4 для образования кластеров CO_2 при малом давлении газа в камере сопла. Увеличение давления газа в камере приводит к появлению большого числа более крупных кластеров за счет кластер-кластерных столкновений.

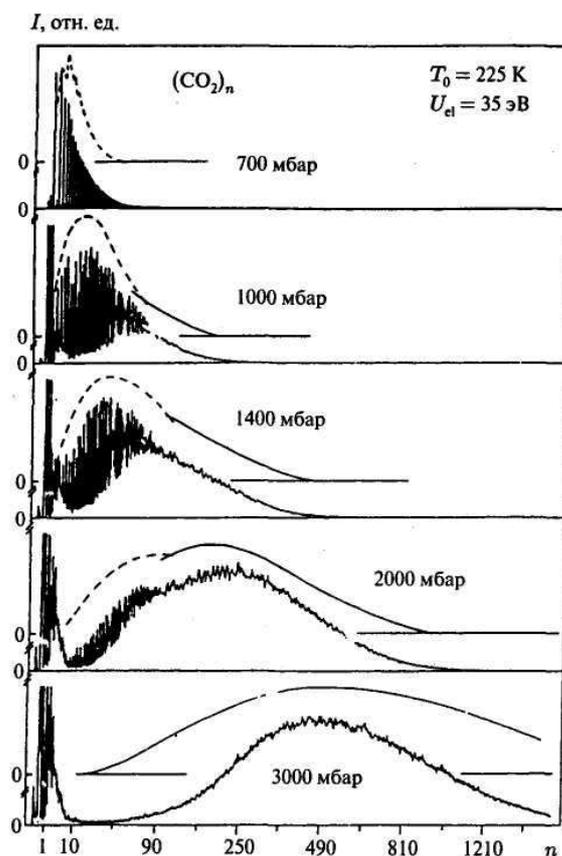
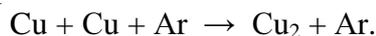


Рис. 1.4. Масс-спектры кластеров CO_2 . При малом давлении в камере - 700 мбар - наблюдается экспоненциальное уменьшение кластеров по размерам, при большем давлении - 3000 мбар - образуются более крупные кластеры с горбообразным распределением, n - число молекул в кластере. Сплошные кривые - расчетные данные.

Сверхзвуковое сопло достаточно интенсивный источник кластеров, однако их масса не превышает несколько сотен атомов. Для получения более крупных кластеров используются источники, основанные на газовой агрегации типа дымов или туманов. Во всех случаях испаряется твердое тело или жидкость в холодный газ, который охлаждает испаряемые атомы до их конденсации в кластеры. Здесь также работает схема тройных столкновений, например для получения кластеров меди в аргоне:



Образованный димер может статистически разрушиться или дорасти до размера, определяемого критическим радиусом r_k и соответствующего (9.3). Для больших размеров наблюдается пересыщение и образование кластеров идет очень быстро. На рис. 1.5 представлен источник углеродных кластеров, в котором впервые были получены в весомых количествах фуллерены.

Кластеры получают с помощью дугового разряда между двумя угольными электродами в атмосфере гелия. На специальном приемнике собирается сажа, которая затем растворяется в органических растворителях с последующим выделением фуллеренов.

Таким путем можно получить довольно крупные кластеры металлов, регулируя тип газа или скорость его потока.

Для уменьшения размеров кластера применяется схема с охлаждением потока (рис. 1.6). Газ носитель пропускается над печью с испаряемым материалом, например металлом, а затем проходит мимо охлаждаемого жидким азотом пространства, что позволяет направленно уменьшать размеры кластеров.

Третьим типом кластерных источников можно считать источники с применением методов эрозии поверхности: это облучение тяжелыми ионами или интенсивная лазерная обработка и так называемая *лазерная абляция*, когда под действием лазера обычной мощности удаляются поверхностные слои твердого тела.

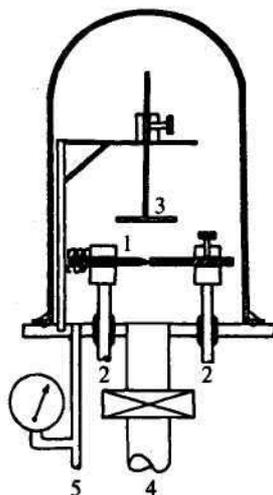


Рис. 1.5.
Установка для получения кластеров путем газовой агрегации (C60, C70 и более крупных кластеров):
1 – графитовый стержень,
2 – электроды,
3 – приемник,
4 – вакуумный насос,
5 – вход газа.

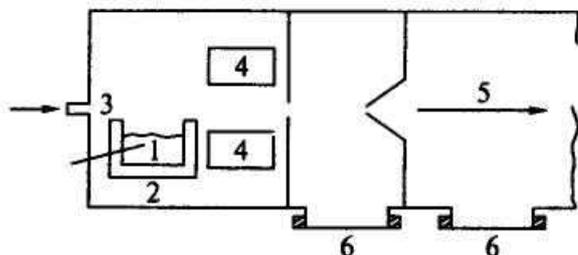


Рис. 1.6.
Схема получения кластеров металлов с охлаждением газового потока. Металл (1) из печи (2) испаряется в медленный поток аргона (3), охлаждается жидким азотом (4) и образует кластеры (5); насосы (6) создают нужное разряжение

Пучок высокоэнергетических ионов (например Xe^+ с энергией 30 кэВ) ударяет по поверхности и выбивает атомы, молекулы и кластеры. Более контролируемый способ - применение мощного лазера (10 ± 20 мДж за 10 нс, сфокусированного на площади около 1 мм²). Это дает интенсивный пучок малых кластеров для элементов C, Si, Ge. Для других элементов характерен выброс в основном атомных ионов. Лазер высокой интенсивности (> 100 МВт/см²) испаряет поверхность на глубину до 500 слоев за время лазерного импульса, создавая плотность ионов до $10^{18}/\text{см}^3$. Такой источник очень горячий ($\sim 10^4$ K), и для получения кластеров поток ионов должен далее охлаждаться способами, применяемыми для сверхзвукового сопла или источников с газовой агрегацией, что позволяет регулировать размеры кластеров.

Простейшие схемы кластерных источников с лазерной абляцией изображены на рис.9.6.

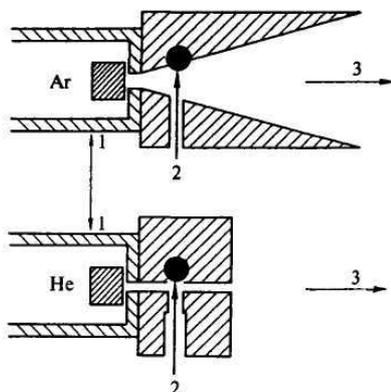


Рис. 1.7.
Варианты источников кластеров с лазерной абляцией:
1 – клапан импульсного напуска газа,
2 – лазер,
3 – пучок кластеров

Здесь совмещаются импульсный источник с клапаном подачи газа, включающий сверхзвуковое сопло, и материал, подвергаемый лазерной абляции. В результате получают

кластеры, состоящие, например, из металла $(Cu)_n$ или соединений исходного газа и металла $(CuAg_n)$.

Все источники нанокластеров дают пучки с широким распределением кластеров по размерам, поэтому вторым необходимым компонентом получения нанокластеров уже определенного размера с последующим изучением их свойств служит применение масс-спектрометров (масс-анализаторов).

Контрольные вопросы

1. Свойства индивидуальных наночастиц.
2. Металлические и полупроводниковые нанокластеры
3. Наночастицы с гранцентрированной решеткой.
4. Тетраэдрические полупроводниковые структуры
5. Магические числа
6. Теоретическое моделирование наночастиц
7. Геометрическая структура
8. Электронная структура
9. Реакционная способность
10. Магнитные кластеры
11. Переход от макро- к нано-.
12. Полупроводниковые наночастицы
13. Оптические свойства
14. Фотофрагментация
15. Кулоновский взрыв
16. Молекулярные кластеры
17. Газовые безлигандные кластеры
18. Методы получения кластеров