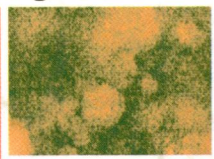
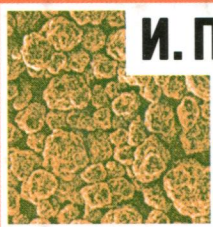


Синергетика

От прошлого
к будущему

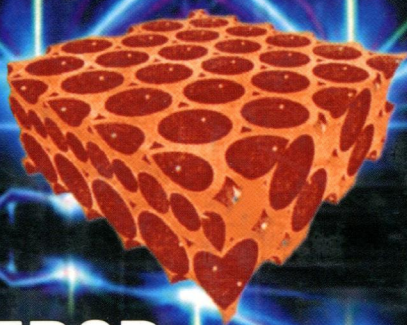


НАНОТЕХНОЛОГИЯ



И. П. Суздалев

ФИЗИКО- ХИМИЯ



**НАНОКЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР и
НАНОМАТЕРИАЛОВ**



Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»

И. П. Суздаев

НАНОТЕХНОЛОГИЯ

**Физико-химия
нанокластеров,
наноструктур
и наноматериалов**

МОСКВА



URSS



Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05–0346000)

Редакционная коллегия серии «Синергетика: от прошлого к будущему»:

Г. Г. Малинецкий (председатель), Р. Г. Баранцев, А. В. Гусев, А. С. Дмитриев, В. П. Дымников, С. А. Кащенко, И. В. Кузнецов, А. Ю. Лоскутов, И. Г. Поспелов, Ю. Д. Третьяков, Д. И. Трубецков, Д. С. Чернавский

Суздаlev Игорь Петрович

Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)

ISBN 5–484–00243–5

Книга освещает круг вопросов, которые могут составить область науки о нанобъектах, процессах и явлениях, проходящих на уровне размеров 1–100 нм. В этой области наблюдаются эффекты, чувствительные как к отдельным атомно-молекулярным уровням энергии, так и к коллективным свойствам тел. Развитие науки о нанокластерах и наносистемах и методов их исследования привело к созданию нанотехнологии, наноматериалов и наноструктур, отличающихся уникальными свойствами и перспективами применения. Книга представляет собой попытку соединения теоретических и экспериментальных данных о нанокластерах и наносистемах с некоторыми вопросами более общего, вводного характера: методами исследования нанокластеров и поверхности твердого тела и микроскопическими и термодинамическими подходами к изучению нанокластеров и поверхности. Такая структура книги нашла свое отражение благодаря работам автора в Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН и чтению курса лекций по физико-химии нанокластеров и наноструктур в Московском государственном университете им. М. И. Ломоносова, на факультете наук о материалах.

Книга может быть полезной как для студентов и аспирантов, так и для научных работников, ведущих исследования или начинающих работать в области нанотехнологий.

Издательство «КомКнига». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.

Подписано к печати 1.11.2005 г. Формат 60×90/16. Печ. л. 37. Зак. № 4195.

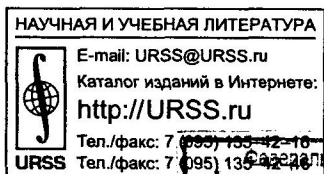
Отпечатано с готовых диапозитивов в ПФ «Полиграфист».

160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.

ISBN 5–484–00243–5

© И. П. Суздаlev, 2005

© КомКнига 2005



Оглавление

Предисловие (К читателю). Ю. Д. Третьяков	8
Предисловие	9
Глава 1. Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур	16
1.1. Молекулярные кластеры	16
1.2. Газовые безлигандные кластеры	17
1.2.1. Источники получения кластеров	18
1.2.2. Масс-спектрометры и детектирование кластеров	23
1.3. Коллоидные кластеры	26
1.4. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры	28
1.5. Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры	30
1.6. Кластерные кристаллы и фуллериты	32
1.7. Компактированные наносистемы и нанокompозиты	32
1.8. Тонкие наноструктурированные пленки	34
1.9. Углеродные нанотрубки	37
Глава 2. Методы исследования	40
2.1. Дифракция электронов	40
2.1.1. Дифракция медленных электронов	41
2.1.2. Дифракция отраженных быстрых электронов	46
2.2. Полевые методы	47
2.2.1. Полевой электронный микроскоп	47
2.2.2. Полевой ионный микроскоп	50
2.3. Сканирующая зондовая микроскопия	54
2.3.1. Сканирующая туннельная микроскопия	54
2.3.2. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия	57
2.4. Рентгеновская спектроскопия и дифракция	60
2.4.1. Рассеяние на аморфных и частично упорядоченных объектах. Малоугловое рентгеновское рассеяние	65
2.4.2. Рентгеновская спектроскопия поглощения: EXAFS, XANS, NEXAFS	66
2.5. Электронная спектроскопия	69
2.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	69
2.5.2. Ультрафиолетовая электронная спектроскопия	73
2.5.3. Электронная Оже-спектроскопия	78
2.6. Оптическая и колебательная спектроскопия	83

2.6.1. Оптическая спектроскопия	83
2.6.2. Колебательная спектроскопия	87
2.7. Мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия	93
2.7.1. Адсорбционная и эмиссионная МС	95
2.7.2. Рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения	100
2.7.3. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов	102
2.7.4. Временная МС резонансного рассеяния вперед	103
2.7.5. Неупругое ядерное резонансное рассеяние	106
2.8. Методы радиоспектроскопии	108
2.8.1. Ядерный магнитный резонанс	109
2.8.2. Электронный парамагнитный резонанс	111
Глава 3. Поверхность твердых тел. Микроскопические аспекты	115
3.1. Атомные и молекулярные орбитали	115
3.2. Поверхность монокристаллов, нанокластеров и пористых сорбентов	119
3.3. Примесные атомы на поверхности	122
3.4. Поверхность металлов и оксидов металлов (электронные свойства)	127
3.5. Поверхность металлов и оксидов металла (магнитные свойства)	130
3.6. Поверхностные центры кислотного и основного типа	134
3.7. Адсорбция	135
3.8. Примеры адсорбции	138
3.9. Катализ. Примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела и нанокластеров	145
Глава 4. Термодинамические аспекты поверхности	154
4.1. Химический потенциал	154
4.2. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца	155
4.3. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела	158
4.4. Термодинамика криволинейной поверхности	162
4.5. Структура поверхности и межфазных границ	167
4.6. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества	170
4.7. Нуклеация и рост кластеров гидроксида железа в нанопорах (экспериментальное приложение термодинамических параметров)	174
4.8. Нуклеация и рост кластеров на основе твердотельных реакций	178
4.9. Твердотельная нуклеация и рост кластеров. Пример термического разложения оксалата железа	180
Глава 5. Кластерные модели	186
5.1. Микроскопическая модель внутрикластерной атомной динамики	186
5.2. Термодинамическая модель кластера	189

5.3. Квантово-статистическая модель	192
5.4. Компьютерные модели кластеров	197
5.5. Фрактальные модели кластеров	204
5.6. Оболочечные модели кластера	208
5.7. Структурная модель кластеров	217
Глава 6. Молекулярные лигандные кластеры	220
6.1. Молекулярные кластеры металлов	220
6.2. Свойства металлических молекулярных кластеров	226
6.3. Кластеры на основе оксидов металлов	230
6.4. Свойства оксометаллических молекулярных кластеров	236
Глава 7. Безлигандные металлические кластеры	241
7.1. Кластеры щелочных металлов и серебра	242
7.1.1. Ионизация s^1 кластеров	242
7.1.2. Сродство к электрону	245
7.1.3. Стабильность s^1 кластеров	248
7.1.4. Оптические свойства s^1 кластеров	254
7.2. Кластеры алюминия	259
7.2.1. Энергия ионизации кластеров алюминия	259
7.2.2. Поляризуемость кластеров алюминия	262
7.2.3. Диссоциация кластеров алюминия	263
7.2.4. Реакционная способность кластеров алюминия	265
7.3. Кластеры ртути	266
7.4. Кластеры переходных металлов	270
7.4.1. Энергия ионизации	270
7.4.2. Сродство к электрону	271
7.4.3. Магнитные свойства кластеров	274
7.4.4. Стабильность и диссоциация кластеров	277
Глава 8. Углеродные кластеры	282
8.1. Малые углеродные кластеры	282
8.2. Фуллерены	286
8.2.1. Формирование фуллеренов	287
8.2.2. Фрагментация фуллеренов	289
8.2.3. Энергии ионизации и энергия сродства к электрону	290
8.2.4. Эндоздральные фуллерены	292
8.2.5. Экзоэдральные фуллерены	294
8.2.6. Фуллерены замещения	299
Глава 9. Кластеры инертных газов и малых молекул	305
9.1. Кластеры инертных газов	305
9.1.1. Нейтральные кластеры инертных газов	307
9.1.2. Положительно заряженные кластеры инертных газов	312
9.2. Кластеры малых молекул	313
9.2.1. Структура кластеров	314
9.2.2. Электронно-колебательная структура и спектроскопия	316

9.2.3. Фотодиссоциация кластеров	320
9.2.4. Кластеры воды	322
Глава 10. Кластерные реакции	325
10.1. Модель РРК	326
10.2. Модель РРKM и переходное состояние	326
10.3. Модель фазового пространства	329
10.4. Определение энергий диссоциации с помощью моделей кластерных реакций	332
10.5. Реакции рекомбинации	333
10.6. Реакции обмена	334
10.7. Реакции присоединения	335
10.7.1. Реакции присоединения водорода	336
10.7.2. Реакции кластеров молибдена с молекулярным азотом	341
Глава 11. Коллоидные кластеры и наноструктуры	346
11.1. Формирование коллоидных наносистем	346
11.1.1. Золи и их формирование	346
11.1.2. Мицеллы	348
11.1.3. Микроэмульсии	350
11.1.4. Формирование кластеров в микроэмульсиях	350
11.1.5. Организация и самоорганизация коллоидных структур	352
11.2. Оптические и электронные свойства коллоидных кластеров	356
11.2.1. Оптические свойства кластеров металлов и плазмонные колебания	357
11.2.2. Оптические свойства полупроводниковых кластеров	361
11.2.3. Электронная релаксация в коллоидных кластерах	363
11.2.4. Одноэлектронный перенос в кластерах	365
Глава 12. Фуллериты и углеродные нанотрубки	367
12.1. Фуллериты	367
12.2. Углеродные нанотрубки	371
12.2.1. Структура нанотрубок	373
12.2.2. Электронные свойства нанотрубок	382
12.2.3. Наноустройства на основе УНТ	389
Глава 13. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры. Тонкие пленки. Механические и тепловые свойства	396
13.1. Формирование твердотельных нанокластеров	396
13.1.1. Твердотельные химические реакции	397
13.1.2. Механохимические превращения	406
13.1.3. Ударно-волновой синтез	410
13.1.4. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом	411
13.1.5. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур	412
13.1.6. Компактирование (консолидация) нанокластеров	414
13.2. Структурные особенности твердотельных наноструктур	415

13.2.1. Дефекты и напряжения в наноструктурах	415
13.2.2. Структурные фазовые переходы в наноструктурах	421
13.3. Механические свойства нанокластеров и наноструктур	423
13.4. Тепловые свойства	428
13.4.1. Плавление нанокластеров	428
13.4.2. Теплоемкость нанокластеров	431
13.4.3. Термическое расширение	434
13.5. Тонкие пленки	435
Глава 14. Матричные и супрамолекулярные нанокластеры и наноструктуры	445
14.1. Нанокластеры металлов и оксидов металлов в матрице органических веществ	445
14.2. Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры	454
14.3. Белки, полинуклеатиды и биологические объекты	462
14.4. Внутримолекулярная динамика биополимеров	468
Глава 15. Оптические и электронные свойства наносистем и наноматериалов. Оптические наноустройства	485
15.1. Оптические свойства наносистем	485
15.1.1. Наносистемы на основе металлических нанокластеров	486
15.1.2. Наносистемы на основе полупроводниковых кластеров	490
15.1.3. Фононные нанокристаллы и пористый кремний	494
15.1.4. Полупроводниковые наноструктуры и наноустройства	496
15.2. Электропроводимость наноструктур	506
15.2.1. Электропроводимость трехмерных, двумерных и одномерных наноструктур	507
15.2.2. Электропроводящие устройства	513
15.2.3. Интеграции наноструктур в электронные устройства	518
Глава 16. Магнитные свойства наноструктур	522
16.1. Суперпарамагнетизм	523
16.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование	534
16.2.1. Намагниченность нанокластеров и наноструктур	535
16.2.2. Квантовое магнитное туннелирование	542
16.3. Гигантское магнетосопротивление	545
16.4. Магнитные фазовые переходы	550
16.4.1. Наносистемы с изолированными кластерами	552
16.4.2. Наноструктуры	566
Заключение	585