

НАНОКЛАСТЕРЫ (Nanoclusters)

«Нас поражают больше деяния маленьких муравьев и пчел, чем громадные тела китов»

Св. Августин.

«Град Господен»



Вспомните, как часто вы слышали слово «кластер»? Многие из вас вспомнят информатику, где кластер рассматривается как блок данных на жестких дисках компьютеров, или уроки астрономии – звездный кластер (группа звезд, связанных друг с другом силами гравитации). Под понятием «кластер» (от англ. cluster – пучок, рой, скопление) понимают объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами.

Вы видели, как роятся пчелы? Сотни маленьких пчел объединяются в рой, действуя как единое целое. Так и атомы объединяются в «рой», образуя кластеры.

В химии термин «кластер» употребляется для обозначения группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые это понятие стало использоваться в 1964 году, когда профессор Ф. Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь.

К кластерам также относят наночастицы упорядоченного строения, имеющие заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму (рис. 1а). Как показывают результаты исследований, в большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки атомов. Число атомов в плотноупакованном кластере, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, в зависимости от его размера составляет 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 и т.д. Эти числа отвечают наиболее стабильным формам кластера, которые чаще всего и получают в процессе синтеза, и носят название «магических». Тенденция формирования магических кластеров хорошо прослеживается на примере металлических кластеров: синтезирован ряд соединений с Au, Rh, Pt, Pd и др., содержащих от 13 атомов металла (например, $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$) до 2057 атомов (например, $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{O}_2)_{160}(\text{OAc})_{180}$ (рис. 1б).

Кластерные соединения металлов с общей формулой M_mL_n классифицируют на малые ($m/n < 1$), средние ($m/n \sim 1$), большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m \gg n$) кластеры. Малые кластеры содержат

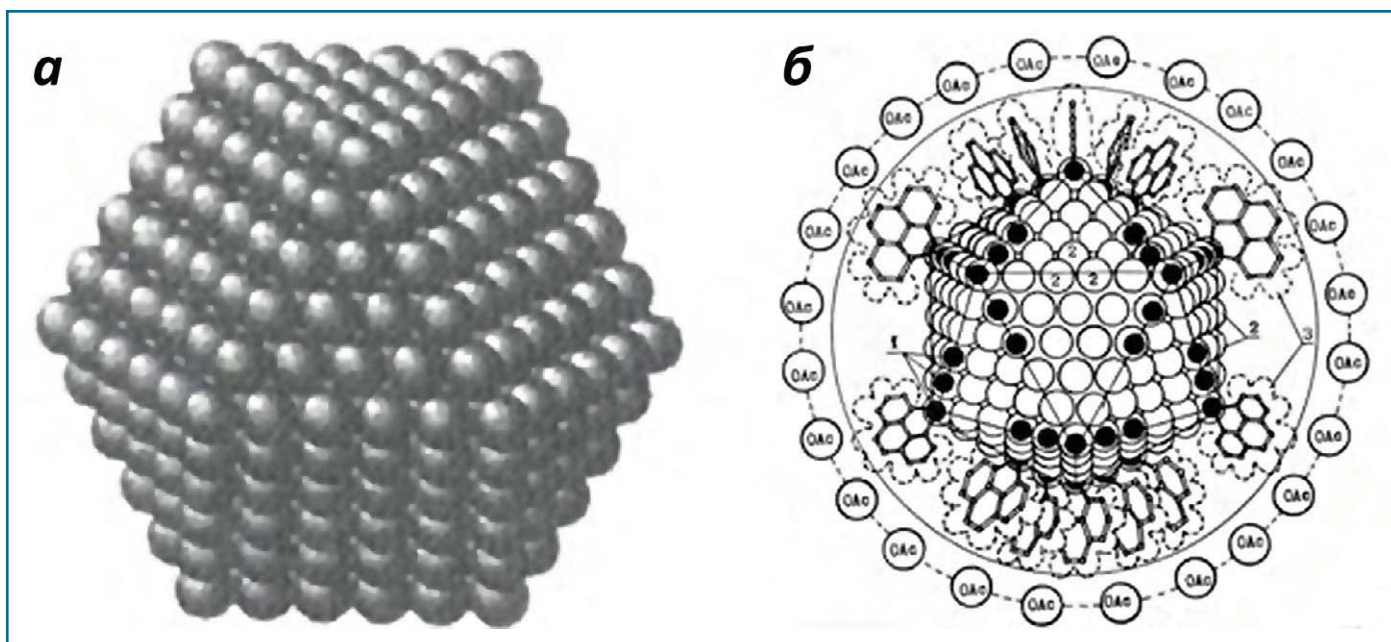


Рис. 1. Структура наночастицы: а – с кубической плотнейшей упаковкой атомов металла, б – икосаэдрический кластер $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{O}_2)_{160}(\text{OAc})_{180}$, phen-фенантролин

обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские (их диаметр достигает 2–10 нм) – свыше 150 атомов. Хотя термин «кластер» широко стал использоваться сравнительно недавно, само понятие небольшой группы атомов, ионов или молекул является естественным для химии, так как связано с образованием зародышей в процессе кристаллизации или ассоциатов в жидкости.

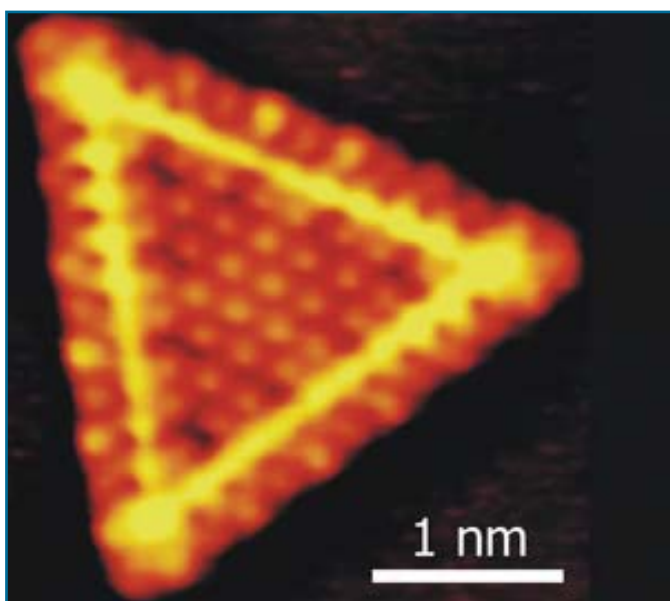


Рис. 2. Нанокластер MoS_2 на поверхности (111) монокристалла золота

В последнее десятилетие двадцатого века, с развитием нанотехнологии и усовершенствованием методов синтеза, ученые стали пользоваться новым понятием «нанокластер», которое по сути дела является синонимом кластера. Это понятие объединяет: молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, коллоидные кластеры, матричные кластеры и твердотельные нанокластеры.

Молекулярные кластеры металлов – это многоядерные комплексные соединения, представляющие собой окруженный лигандами остов из атомов металлов. Примером подобных кластером могут служить кластеры палладия ($\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$) или кластерные анионы молибдена ($\{\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}\}^{14-}$).

Кластеры, не требующие стабилизации лигандами (безлигандные кластеры), бывают как металлические, так и неметаллические (рис. 2). Например, в природе можно найти метастабильные кластеры золота. В обычных условиях безлигандные металлические кластеры с диаметром менее 30 нм неустойчивы. Для повышения устойчивости их поверхность покрывают полимерами. К яркому представителю безлигандных неметаллических кластеров можно отнести и фуллерены (C_{60} , C_{70}). Фуллерены – это кластеры углерода с четным числом атомов, расположенных на поверхности многогранных полиэдров. На рисунке –

нанокластер MoS_2 на поверхности (111) монокристалла золота.

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций и по отношению к жидкой фазе их можно разделить на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Леофильные кластеры, в отличие от лиофобных, сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя с ними прочные сольватные комплексы. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, железа и других металлов.

Твердотельные нанокластеры образуются в результате различных превращений в твердой фазе. Множество твердофазных взаимодействий сопровождается образованием зародышей продукта реакции, которые растут при последующей термической обработке.

Матричные нанокластеры представляют собой изолированные друг от друга кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую агрегацию.

Известна еще одна форма уникальных кластеров, которые носят название сверхкластеров. Это кластеры, в которых вместо отдельных атомов в узлах решетки находятся другие кластеры или наночастицы. Причем, как и в случае гигантских кластеров наиболее устойчивым конфигурациям будут отвечать сверхкластеры, имеющие форму правильного икосаэдра с завершенным числом слоев: то есть агрегатов, число наночастиц в которых соответствует «магическим числам».

Нанокластеры находят широкое применение в технике, например, в органическом синтезе используют высокую каталитическую активность нанокластеров переходных металлов. Необычные оптические и электронные свойства кластеров полупроводниковых материалов, распределенных в органической или силикатной матрице, привлекают внимание исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем и нелинейной оптики.

Литература:

1. Шпак М.С. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 54–59.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит, 2005.
4. http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1670.html