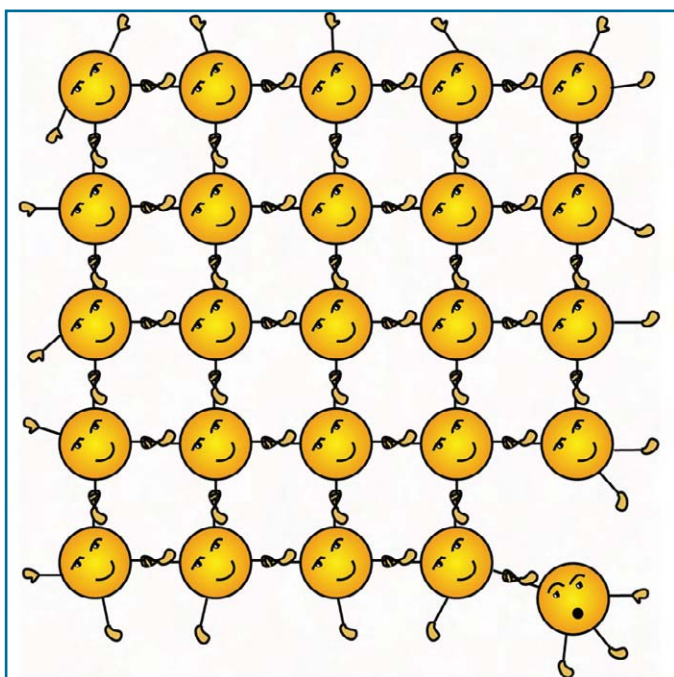


## ТЕОРИЯ ОБОРВАННЫХ СВЯЗЕЙ (Surface Bond Contraction)

«Если бы бога не было, то его стоило бы выдумать!»

Вольтер



Давайте представим, что атомы, например, золота – это маленькие липкие шарики. Возьмем в руки несколько сотен таких золотых шариков и сожмем их вместе – так мы получим **наночастицу** золота. В тех местах, где шарики боками соприкасаются друг с другом, они слипнутся, образуя химические связи. При этом какое-то количество шариков будет находиться внутри частицы, со всех сторон плотно окруженное соседями – это координационно-насыщенные атомы, а какое-то количество расположится на поверхности, оставаясь с одного бока свободными. Поскольку таких координационно-ненасыщенных поверхностных атомов много, то снаружи наночастица будет липкой, т.е. реакционноспособной. Она будет липнуть к рукам, прилипнуть к

поверхности стола, на который вы ее положите, притягивать к себе всякий мелкий мусор. Легко заметить, что чем выше доля таких поверхностных шариков, тем реакционноспособнее частица и тем больше «мусора» она сможет на себя собрать. А можно ли количественно оценить степень липкости нашей вымышленной частицы, иначе говоря, вклад поверхностных атомов в ее реакционную способность?

Для этого разработан подход, называемый теорией оборванных связей. Это метод описания и предсказания специфических свойств веществ в нанодисперсном состоянии, основанный на сравнении степени химической связанности атомов или молекул на поверхности и в объеме твердого тела.

Меньшее число химически связанных соседей у поверхностного или приповерхностного атома приводит к его меньшей связанности с объемом. При этом оставшиеся связи несколько упрочняются, поскольку уменьшение координационного числа такого атома приводит к уменьшению его радиуса. Однако по мере удаления от поверхности различие в прочности связи атомов быстро убывает.

Вклад поверхностных атомов в свойства частицы определяется не только соотношением энергий взаимодействия атомов на поверхности и в объеме, но и долей  $\gamma_i$  поверхностных атомов, которая увеличивается с уменьшением размера частицы. Доля атомов на  $i$ -м от поверхности атомном слое сферической частицы может быть рассчитана из геометрических соображений (заинтересованный читатель легко в это убедится

самостоятельно). Экстенсивные свойства наночастицы, т.е. пропорционально зависящие от количества вещества, определяются соотношением в ней поверхностных атомов и атомов в объеме, причем свойства первых меняются по мере удаления от поверхности частицы, приближаясь к свойствам вторых. Вклад атомов разного типа в удельную величину некоторого свойства  $q$  (рассчитанную на один атом), определяется уравнением:

$$q(D) = q_0 + \sum_{i=1}^s \gamma_i \cdot (q_i - q_0),$$

в котором  $D$  соответствует размеру частицы,  $s$  – числу слоев,  $q_0$  – величине свойства внешнего слоя. Понятно, что количество слоев  $s$  определяется размером частицы  $D$ .

Этот простой подход позволяет удовлетворительно описать изменение многих свойств с уменьшением размера частиц. Так, если в качестве величины  $q$  рассматривать температуру плавления наночастиц, то можно построить зависимость их теплоты плавления от размера, необходимую при формировании **нанокерамики** из **нанопорошков**. Знание зависимости энергии оптических переходов от размера нанокристалла дает возможность аккуратно подбирать условия синтеза наночастиц, светящихся в красной, синей или зеленой областях соответственно. Аналогичные зависимости можно вывести для изменения магнитного момента, диэлектрической проницаемости, микротвердости, реакционной способности и многих других свойств наночастиц.

#### Литература:

1. Zhong W.H., Sun C.Q., Tay B.K. J. of Physics-Condensed Matter. 2002, 14(23). P. 399–405.