

7.Сверхкластеры

Наряду с эффектами самоорганизации в наноструктурах могут проявляться эффекты самоподобия. Так, если рассматривать наночастицу в качестве элементарного структурного блока, можно ожидать образования “сверхкластеров” состоящих из нескольких наночастиц. Причем, как и в случае обычных 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”. Далее, рассматривая такой агрегат в качестве “очередного” структурного блока можно перейти на следующий уровень организации системы и т.д. (рис. 7.1). Полученная таким образом модель является самоподобной и описывается с использованием подходов фрактальной геометрии. Необходимо отметить, что фрактальная структура большинства коллоидных растворов была обнаружена более 15 лет назад, когда непосредственное наблюдение таких систем с помощью электронной микроскопии высокого разрешения еще не представлялось возможным. Параметры самоподобия коллоидных систем (фрактальную

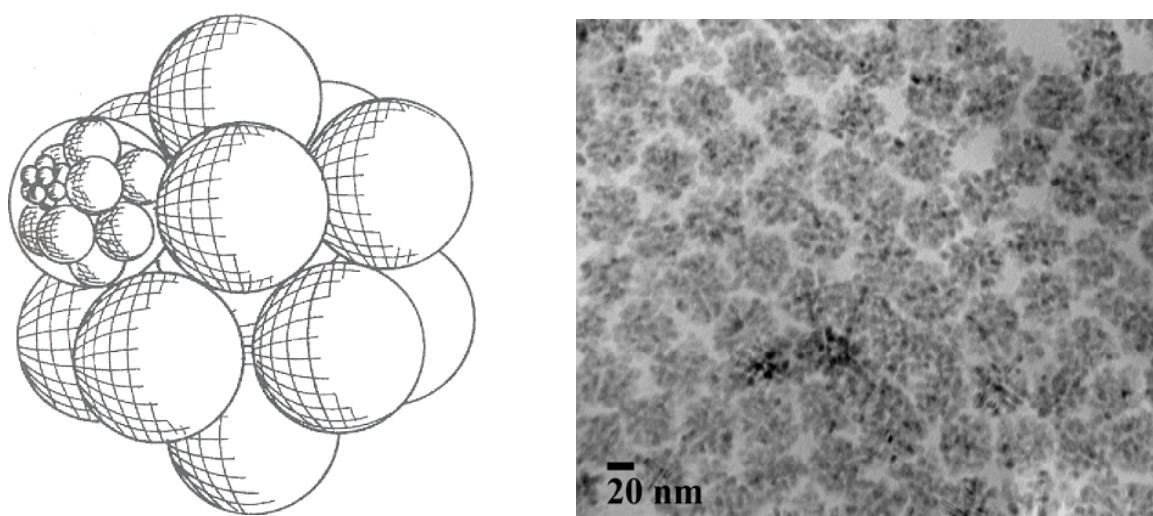


Рис. 7.1. Самоподобие: схематическая иллюстрация формирования сверхкластера и микрофотография пространственно упорядоченного массива сверхкластеров образованных наночастицами PbSe размером около 2 нм в оболочке олеиновой кислоты.

размерность, границы самоподобия) определяют с помощью физических методов исследования: капиллярной конденсации газов и порометрии в твердых телах, релеевского рассеяния в коллоидных системах и др.

Возможность формирования самоподобных ансамблей на наноуровне приписывают влиянию лигандной оболочки, формируемой вокруг кластеров или наночастиц при их стабилизации в коллоидных растворах.

Было экспериментально установлено, что степень упорядочения наноструктур в массиве зависит от соотношения размеров нанокристалла (d) и длины цепи лиганда (l) формирующего оболочку частицы. Диаграмма 7.2 иллюстрирует зависимость стабильности организованных массивов

наночастиц в зависимости от соотношения d/l для наночастиц металлов, стабилизированных тиолами с различной длиной цепи. Было показано, что наибольшая степень пространственного упорядочения соответствует $d/l = 2$. Так как непосредственное отображение

массивов наночастиц с помощью электронной микроскопии показывает наличие “пробелов” между частицами, становится очевидным, что описание процесса самосборки не может быть проведено в приближении жестких сфер. Основываясь на исследовании эффекта полярности растворителя на процессы

организации наночастиц металлов в оболочке тиолов, Коргель и соавторы предложили описывать самосборку наноструктур в приближении “мягких сфер”. Эта модель базируется на возможности проникновения неполярного “хвоста” лиганда в оболочку соседней наночастицы вплоть до ее жесткого ядра. Действительно расчетное значение площади занимаемой одной молекулой тиола на поверхности наночастицы составляет $\sim 0,145 \text{ nm}^2$ при длине 0,8-2 нм, что в приближении линейных молекул лиганда приводит к неплотному заполнению пространства лигандной оболочки углеводородными “хвостами”. Таким образом, на соседние наночастицы действует две противоположенные силы: притяжение ядер вследствие их поляризации и отталкивание оболочек наночастиц ввиду стерических затруднений. Соответственно потенциальная энергия системы будет выражаться как:

$$E = E_{\text{вдВ}} + E_{\text{стер}}, \quad (7.1)$$

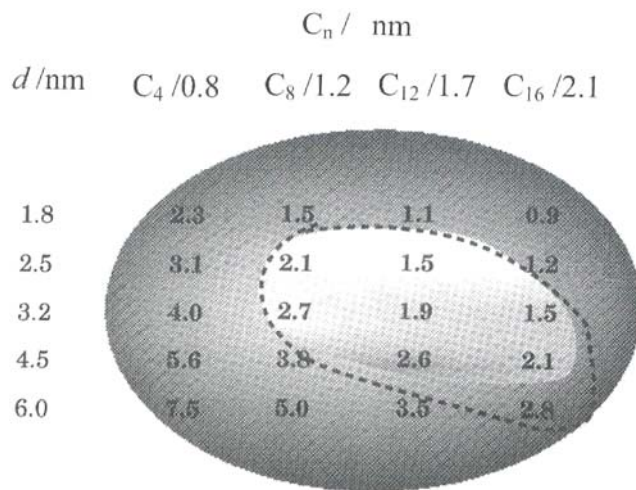


Рис. 7.2. Диаграмма стабильности массивов “core-shell” наноструктур в зависимости от соотношения диаметра частиц металлов (d) к длине цепи тиола (l). Цифры на диаграмме указывают соотношение d/l , светлая область соответствует наноструктурам формирующим пространственно-упорядоченные массивы, темная – разупорядоченным фазам. Пунктирная линия ограничивает область формирования упорядоченных фаз в приближении “мягких сфер”.

где энергия притяжения определяется силой Лондона – Ван-дер-Ваальса, обусловленной спонтанной поляризацией наночастиц (плазмонными колебаниями), а энергия отталкивания наночастиц – напряжениями в лигандной оболочке.

Сила притяжения между наночастицами имеет дисперсионную природу. Грубое представление о дисперсионном взаимодействии между наночастицами можно составить, рассматривая ядро наночастицы и обобщенные электроны как положительный и отрицательный полюсы мгновенных электрических диполей, вращающихся вокруг общего центра. Поскольку направление этих диполей меняется с высокой частотой ($\sim 10^{15}$ Гц), частица не обладает постоянным дипольным моментом, однако при встрече двух частиц их мгновенные дипольные моменты ориентируются друг относительно друга, и их направления изменяются "в такт". Эта корреляция между направлениями мгновенных дипольных моментов уменьшает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией дисперсионного взаимодействия (или величиной эффекта Лондона):

$$E_{\text{добр}} = \frac{A}{12} \left\{ \frac{d^2}{\tau^2 - d^2} + \frac{d^2}{\tau^2} + 2 \ln \left[\frac{\tau^2 - d^2}{\tau^2} \right] \right\}, \quad (7.2)$$

где τ – расстояние между наночастицами, а A – константа Гамакера (Hamaker constant). Оценка постоянной Гамакера для наночастиц палладия в толуоле дает значение 1.95 eV.

Энергия отталкивания частиц рассчитывается исходя из механической упругости молекулярного слоя лигандов, принимая толщину деформируемой оболочки равной длине молекулы ПАВ:

$$E_{\text{стер}} = \frac{50dl^2}{(\tau - d)\pi\sigma_l^3} kTe^{-\pi(\tau-d)}, \quad (7.3)$$

где l – длина молекулы лиганда, σ_l – напряжения создаваемые ввиду стерических затруднений.

Абсолютные значения вкладов притяжения и отталкивания значительно убывают с ростом τ . Если в некотором диапазоне расстояний энергия притяжения превышает энергию отталкивания наночастиц, то зависимость полной потенциальной энергии от расстояния между частицами будет иметь минимум, а следовательно может существовать стационарное состояние системы наночастиц, приводящее к их организации в упорядоченные массивы. Расчет энергии стабилизации наночастиц палладия диаметром 4,5 нм покрытых оболочкой октилтиола и додекантиола дает значения энергии связывания 17 и 2 мэВ соответственно (рис. 7.3). Очевидно, что чем сильнее выражен минимум энергии (чем больше соотношение глубины потенциальной ямы к энергии тепловых колебаний), тем большей упорядоченностью будут характеризоваться агрегаты

наночастиц. Так как энергия стабилизации системы во многом определяется деформируемостью лигандной оболочки (т.е. длиной углеводородной цепи), то подбор соотношения d/l является основным параметром для получения упорядоченных массивов наночастиц.

В целом характер эволюции сложных систем определяется их взаимодействием с окружающей средой. Для любой системы полное изменение энтропии складывается из двух величин: $dS = dS_{\text{внешн}} + dS_{\text{внутр}}$, где $dS_{\text{внешн}}$ – изменение энтропии за счет обмена с окружающей средой, а $dS_{\text{внутр}}$ – изменение энтропии внутри системы. Очевидно, что в изолированной системе самопроизвольность процесса определяется стремлением к увеличению энтропии ($dS_{\text{внешн}} = 0$, а $dS = dS_{\text{внутр}} > 0$), а следовательно протекание процессов самоорганизации в них оказывается невозможно, ввиду невозможности вывода избыточной энергии или экспорта энтропии.

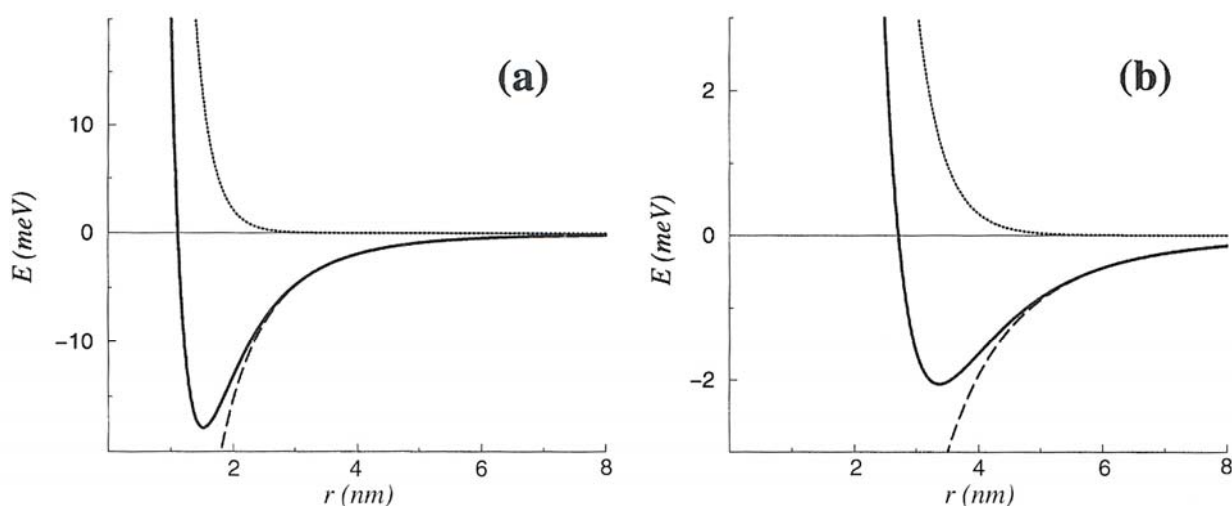


Рис. 7.3. Зависимость энергии стабилизации наночастиц Pd размером 4,5 нм в оболочке октилтиола (а) и додекантиола (б) от расстояния между наночастицами ($r = \tau - d$).

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип самоподобия (на примере сверхкластеров)?
2. С чем связано образование сверхкластеров из наночастиц, окруженных стабилизирующей оболочкой (например, из алкилтиолов)?
3. Каков оптимальный радиус наночастиц палладия, стабилизированных молекулами додекантиола, чтобы они могли образовать упорядоченные сверхкластеры?
4. Каков характер взаимодействий между наночастицами в сверхкластерах?
5. Какой из алкилтиолов будет являться оптимальным стабилизирующим лигандом для сверхкластеров наночастиц палладия радиусом 2,8 нм?

Задания для самостоятельной работы.

1. Что такое кластеры (применительно к ультрамалым частицам вещества)? Какую форму они обычно имеют? Что такое «магические числа»? Чем кластеры отличаются от наночастиц?
2. Какими методами можно изучать фрактальную структуру сверхкластеров из наночастиц? Какие существуют методы определения фрактальной размерности наноструктур?

Рекомендуемая литература

1. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Пер. с англ. Серия «Мир материалов и технологий». Москва: Техносфера, 2004. – 328 с.
2. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. Москва, Наука, 1994.