

## Тема 0. Структура твёрдых тел

Содержание темы: Кристаллическая решётка. Коэффициенты Миллера. Химические связи. Фононы. Дефекты в реальных кристаллах. Механизм роста кристаллов. Наночастицы.

### Потенциал Леннарда-Джонса

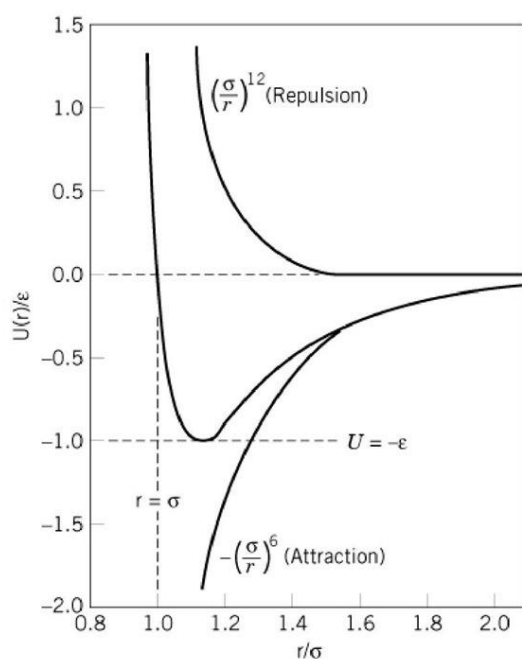
При сближении атомов до расстояния нескольких долей нанометра, между ними появляются силы взаимодействия. Атомы притягиваются друг к другу "диполь-дипольным индуцированным взаимодействием", но приблизившись начинают отталкиваться электронами за счёт "обменного взаимодействия". Зависимость потенциальной энергии взаимодействия неполярных молекул ( $U$ ) от расстояния между ними ( $r$ ) имеет минимум – положение равновесия:

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right] \quad \boxed{r_{\min} = \sigma \cdot \sqrt[6]{2}}$$

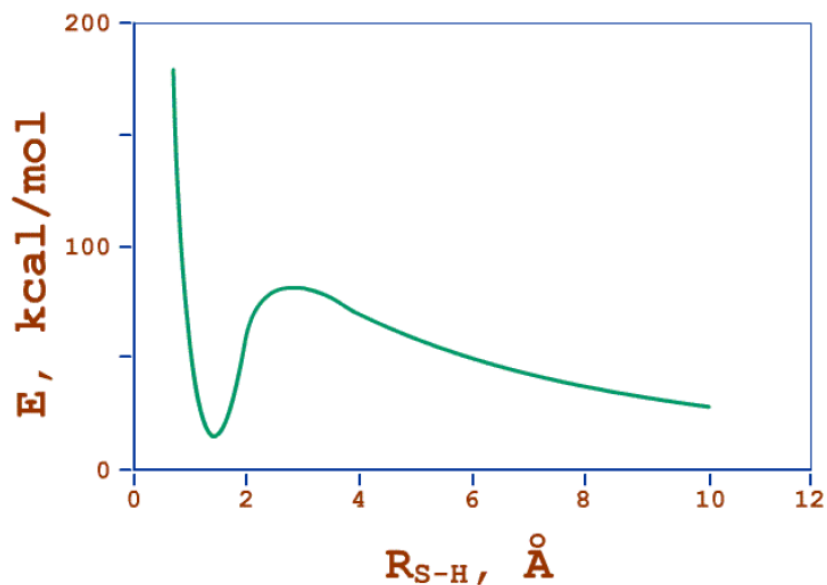
где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы,

$r_{\min}$  – расстояние минимума  $U$

$\sigma$  – расстояние, на котором  $U = 0$ .

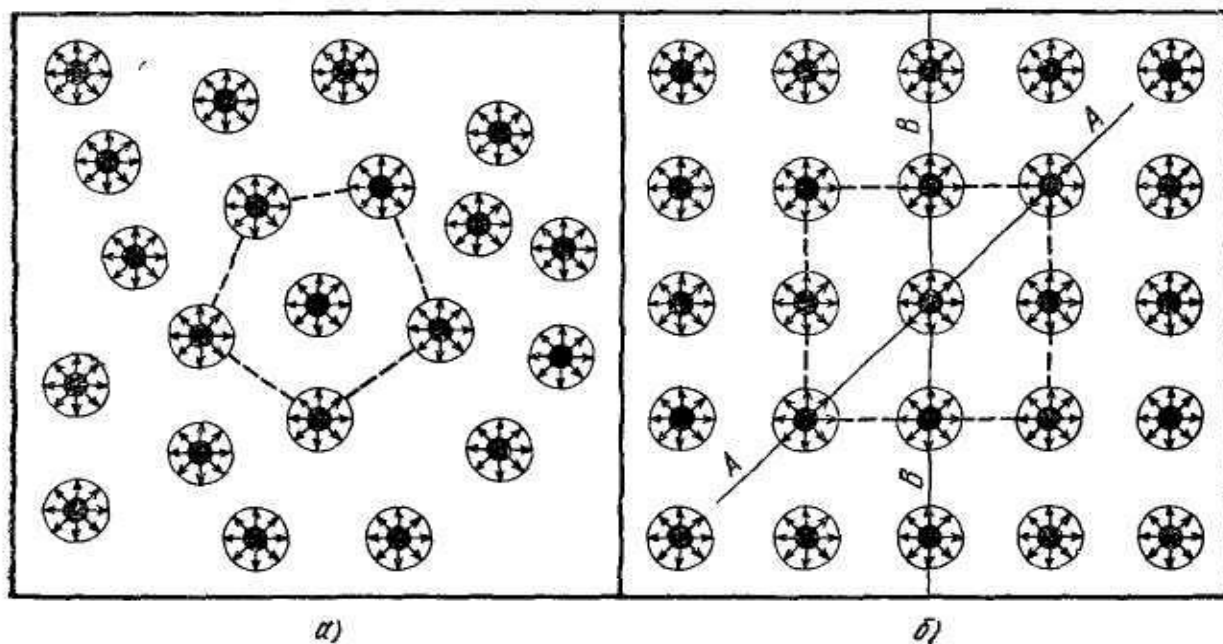


В молекулах всё сложнее, но принцип тот же!



Зависимости потенциальной энергии молекулы  $H_4S$  от длины связи S – H.

Расположение частиц в жидкостях и твёрдых кристаллических телах:

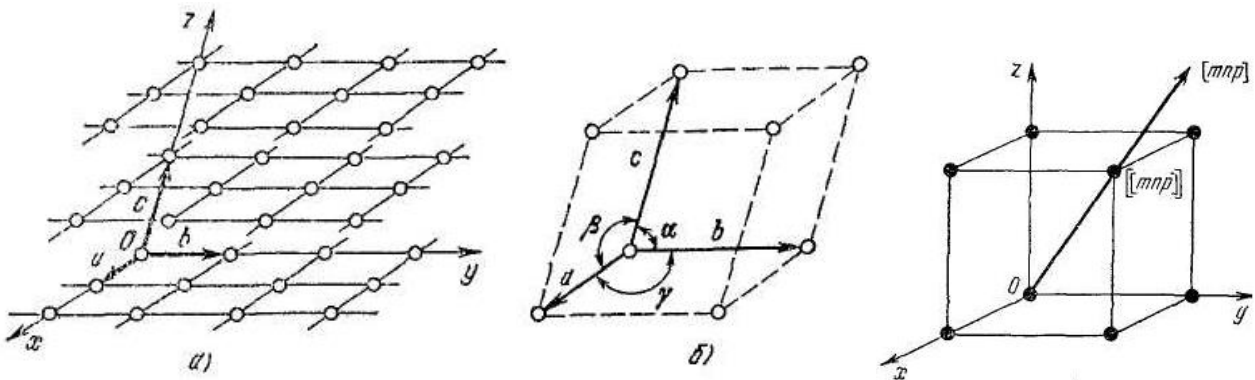


Штриховой линией очерчены ячейки, ограничивающие свободное движение частицы (её не выпускают соседние молекулы).

## Структура идеальных кристаллов

**Кристалл** – твёрдое тело, в котором атомы образуют трёхмерно-периодическую пространственную укладку, называемую кристаллической решёткой.

**Кристаллическая решётка** - геометрический образ, вводимый для анализа строения кристалла. Решётка имеет сходство с сеткой, что даёт основание называть точки решётки узлами.



Любой узел решётки можно задать вектором:  $r = m \cdot a + n \cdot b + p \cdot c$   
где  $m, n, p$  – целые числа,  $a, b, c$  – базис кристаллической решётки.

Длины векторов  $a, b, c$  – **постоянные решётки**.

Параллелепипед из  $a, b, c$  – **элементарная ячейка**.

Трансляционная симметрия: объект совмещается с собой при сдвиге на вектор, этот вектор называется **вектором трансляции**. Среди всех векторов трансляций кристаллической решётки можно выбрать 3 линейно независимых таким образом, что любой другой вектор трансляции был бы целочисленно-линейной комбинацией этих трёх векторов. Эти три вектора составляют базис кристаллической решётки.

**Кристаллографическая плоскость** - плоскость, проходящая через любые три узла кристаллической решётки.

Для задания кристаллографических плоскостей используют координаты плоскости - **индексы Миллера**  $[h, k, \ell]$ .

Пусть плоскость проходит через три узла, лежащие на осях:

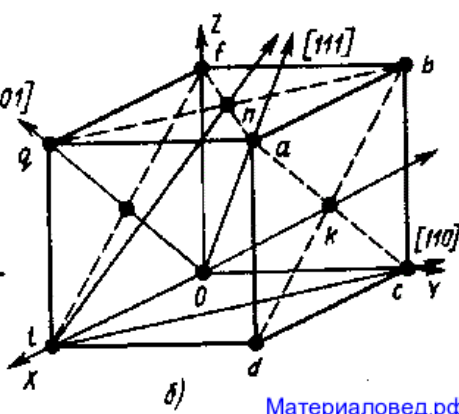
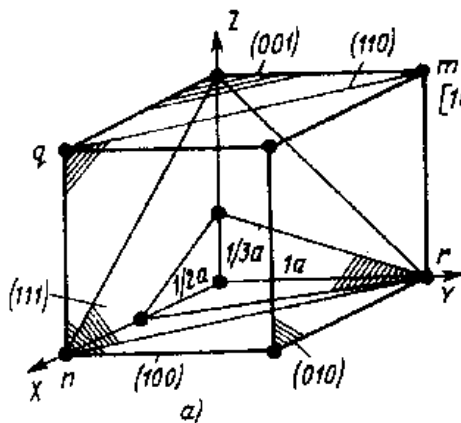
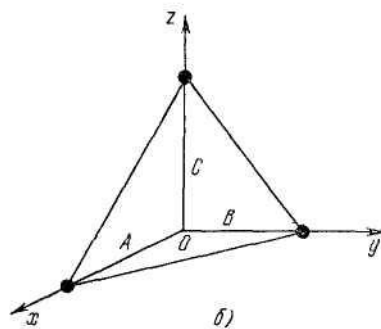
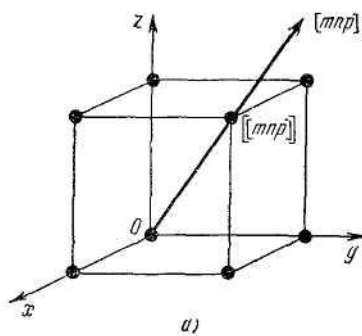
$$A = n_1 \cdot a$$

$$B = n_2 \cdot b$$

$$C = n_3 \cdot c$$

тогда индексы находятся так:  $h = R/n_1$   $k = R/n_2$   $\ell = R/n_3$

где  $R$  – наименьшее кратное для  $n_1, n_2, n_3$



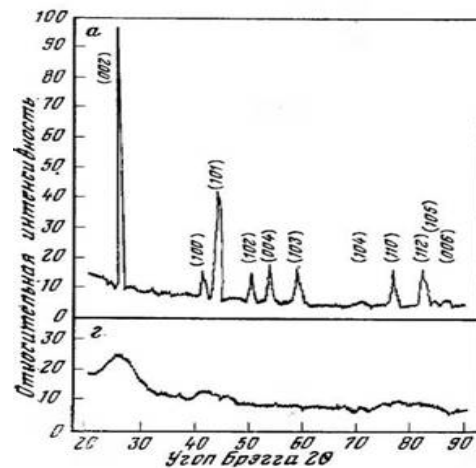
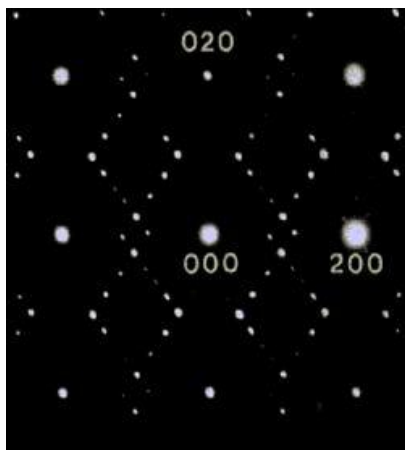
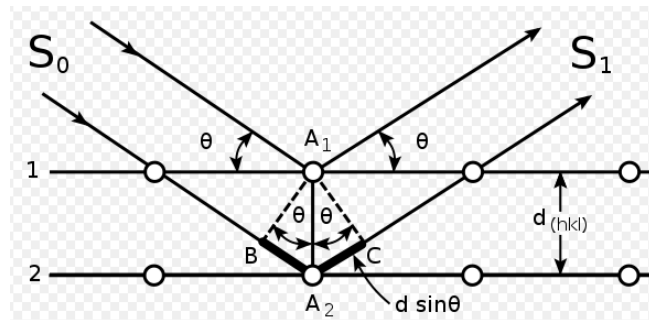
Материаловед.рф

Семейство параллельных плоскостей  $[h, k, \ell]$  отсекают на  $x, y, z$  отрезки длиной  $(a/h)$ ,  $(b/k)$ ,  $(c/\ell)$ , поэтому расстояние между плоскостями:

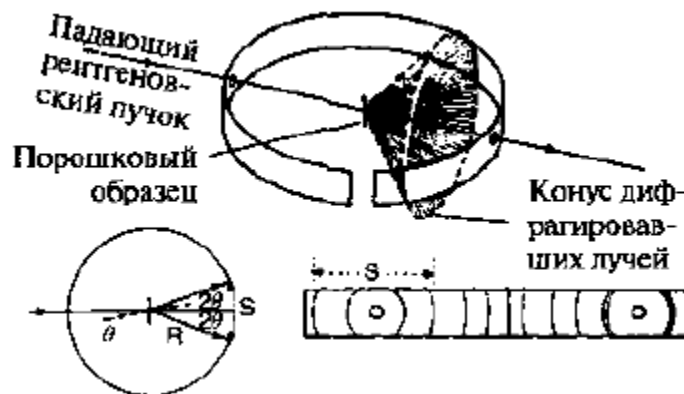
$$d_{hkl} = \sqrt{(a/h)^2 + (b/k)^2 + (c/\ell)^2}$$

## Дифракция Вульфа-Брэгга - метод определения структуры кристалла

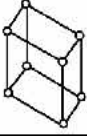
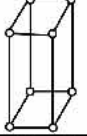
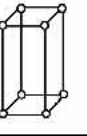
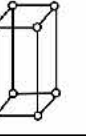

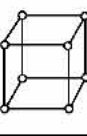
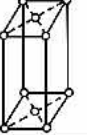
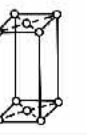
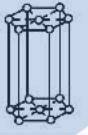

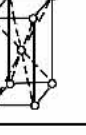



Электроны, обладая волновыми свойствами, могут взаимодействовать с кристаллическими плоскостями, поэтому для определения структуры кристаллов используют различные дифракционные методы. Самый распространённый метод - дифракция Вульфа-Брэгга – дифракция рентгеновских лучей с образованием интерференционной картины в отражённом кристаллом свете.



Метод Дебая использует рентгеновскую дифракцию на порошке:



## Типы кристаллических ячеек

СИНГОНИЯ \ ТИП РЕШЕТКИ	ТРИКЛИННАЯ	МОНОКЛИННАЯ	РОМБИЧЕСКАЯ	ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ	ТРИГОНАЛЬНАЯ (РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ)	ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ	КУБИЧЕСКАЯ
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ПРИМИТИВНЫЙ							
БАЗОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫЙ							

У большинства металлов решётка одного из трёх типов:

кубическая объёмно-центрированная

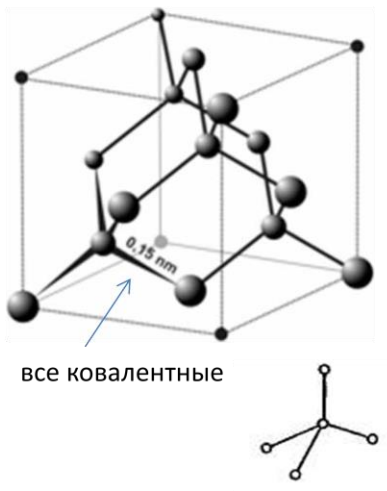
кубическая гранецентрированная

плотная гексагональная.

## Кубическая и гексагональная упаковки

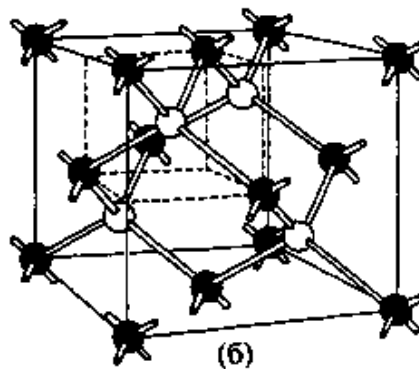
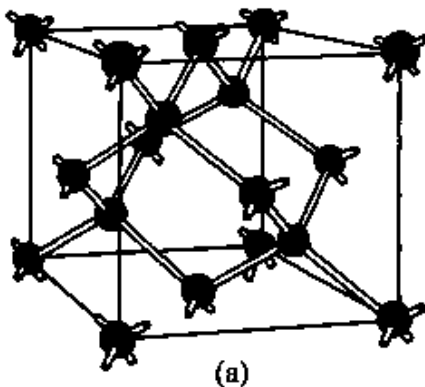
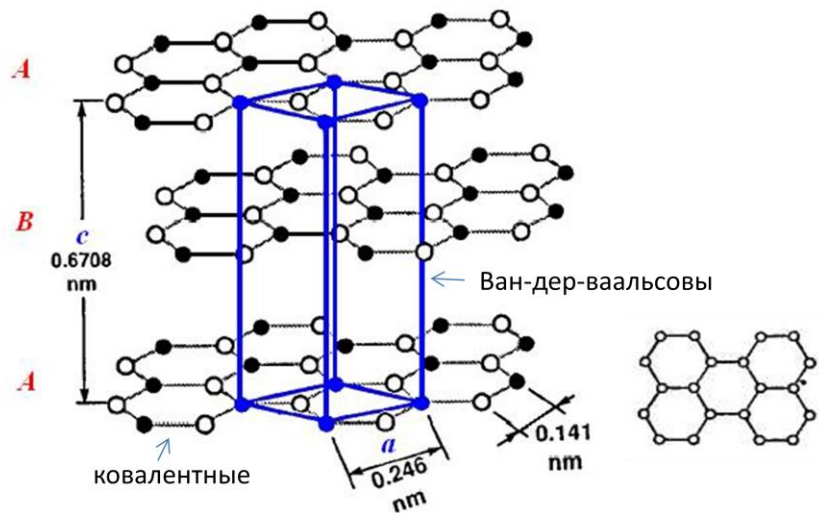
### Алмаз

(кубическая упаковка)



### Графит

(гексагональная упаковка)



(а) Элементарная ячейка со структурой алмаза, состоящая только из одного типа атомов: атомы углерода С расположены по вершинам куба, в центрах граней и в центрах 4 несмежных октантов.

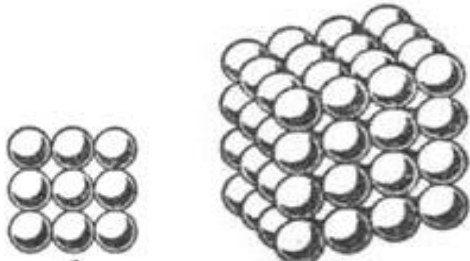
(б) Элементарная ячейка со структурой цинковой обманки (сфалерита), состоящая из двух типов атомов.

Стержнями показаны тетраэдрические связи между ближайшими соседями. Меньший куб, показанный пунктирной линией на рисунке (б), ограничивает один тетраэдр.

## Плотная шаровая упаковка (ПШУ)

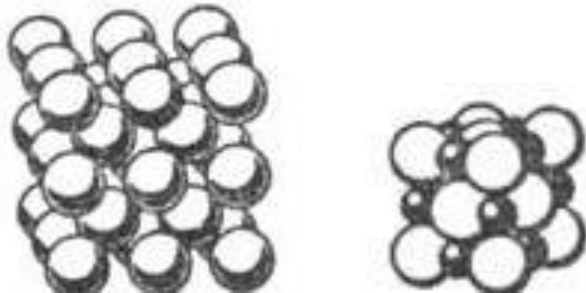
Характерная для молекулярных кристаллов из атомов нескольких сортов.

Простая кубическая кладка:



Объёмноцентрированная кубическая кладка - кристаллы  $\alpha$ -Fe, Na, K, Ba Nb, Ta,

а также NaCl с плотнейшей упаковкой ионов  $\text{Cl}^-$  (ионы  $\text{Na}^+$  в пустотах):



Двуслойная гексогональная ПШУ (...ABABAB...)

кристаллы Mg, Be, Ru и Os

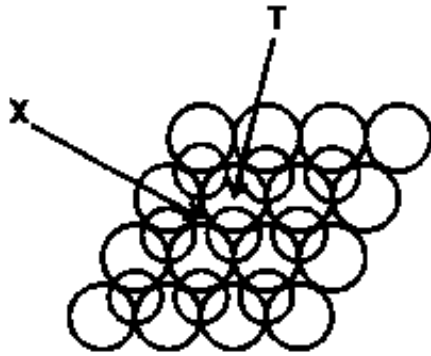
и трёхслойная кубическая ПШУ (...ABCABCABC...)

кристаллы Cu, Ag, Au, Ni





Атомы в ПШУ у выше- и нижележащих слоёв располагаются друг между др., максимально перекрывая пустоты, но так как её обычно формируют крупные ионы, то в пустотах могут располагаться мелкие ионы других атомов структуры.



Точка X – октаэдрическое положение для атомов следующего слоя (радиус такой позиции равен  $0,41 \cdot a_0$ ).

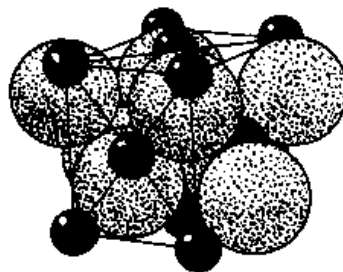
Такие решётки: NaCl, MgO, MgS, MnO, MnS, где атомы металлов в точках X.

Точка T – тетраэдрическое положение (радиус этой позиции меньше:  $0,22 \cdot a_0$ )

Такая решётка у  $MgAl_2O_4$  :

O – в узлах решётки, Al – в точках X, Mg – в точках T.

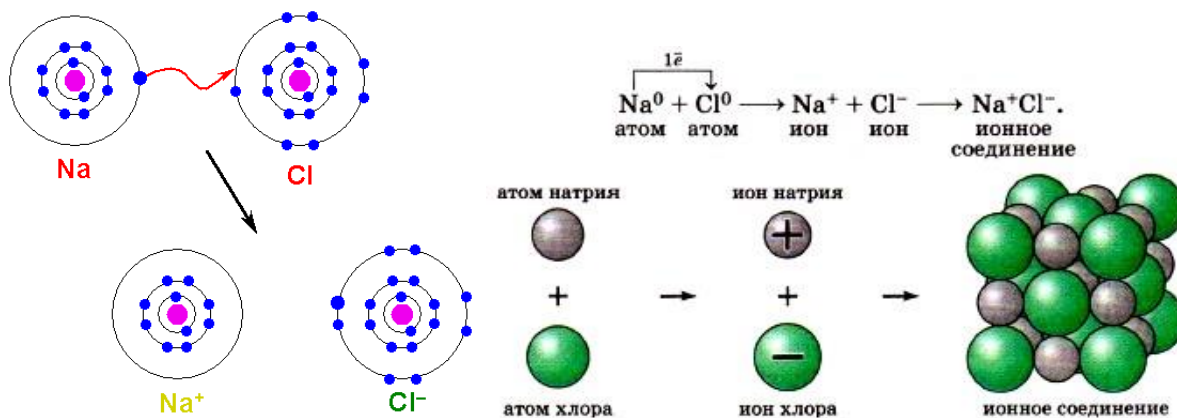
Упаковка больших атомов серы и меньших атомов цинка в структуре цинковой обманке ZnS (каждый атом одного типа расположен в центре тетраэдра из атомов другого типа):



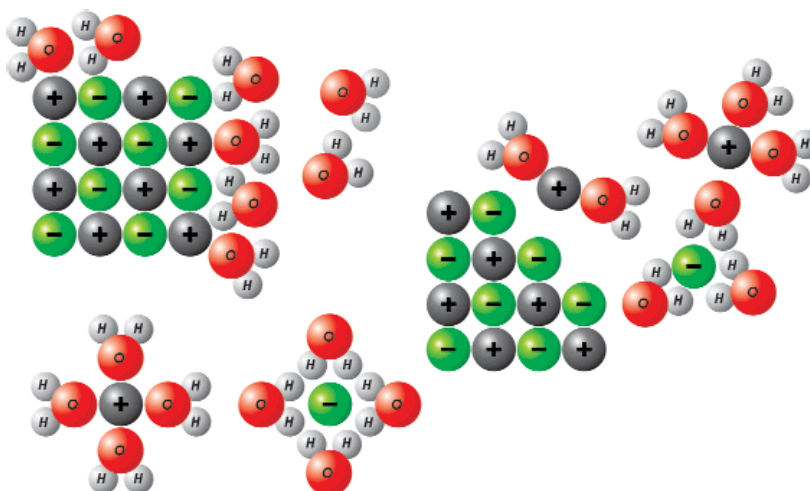
## II Химические связи

### Ионные кристаллы

**Ионная связь** в ионных кристаллах образуется за счёт перехода электрона от одного атома к другому с более высокой электроотрицательностью  $\chi$ . Такие кристаллы чаще всего неорганические, состоят из металлов и галогенов. При этом силы взаимодействия между узлами довольно слабые, почти кулоновские (просто притяжение зарядов), что уменьшает температуру плавления и сублимации, а также делает эти "соли" легко растворимыми.



Растворение соли NaCl в воде:



Ионная модель хорошо описывает данные для щёлочно-галлоидных и щёлочноземельно-халькогенидных соединений.

Однако ни одна из упомянутых выше моделей не даёт удовлетворительного соответствия для **полупроводниковых соединений**. Вопрос о том, в какой степени связи в полупроводниковых кристаллах являются ионными, а в какой ковалентными, не может быть решён на основании кристаллографических данных. Если волновую функцию, описывающую связь, записать в виде

$$\Psi = a_{cov}\psi_{cov} + a_{ion}\psi_{ion},$$

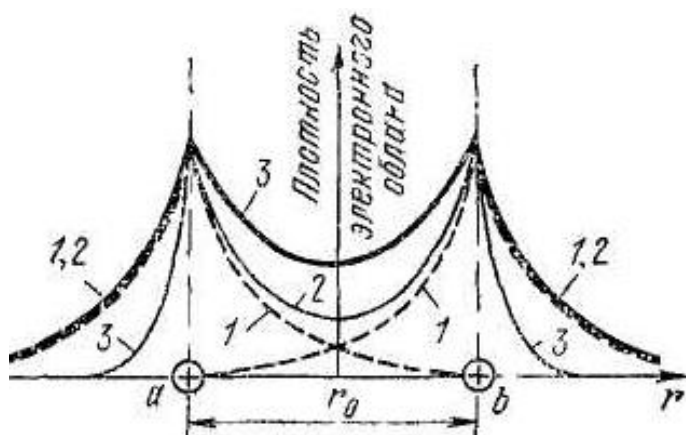
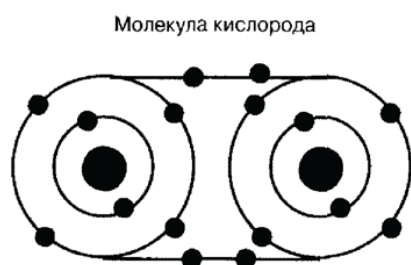
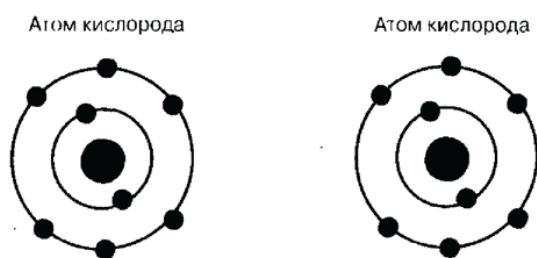
где коэффициенты ионной и ковалентной компонент удовлетворяют условию нормировки:

$$a_{cov}^2 + a_{ion}^2 = 1,$$

то  $a_{cov}$  определяет ковалентную, а  $a_{ion}$  ионную долю в такой смешанной связи.

## Атомные кристаллы

Атомные кристаллы – кристаллы с **ковалентной связью**. Ковалентная связь - перекрытие (обобществление) пары валентных электронов с образованием в результате **молекулярной орбитали**.



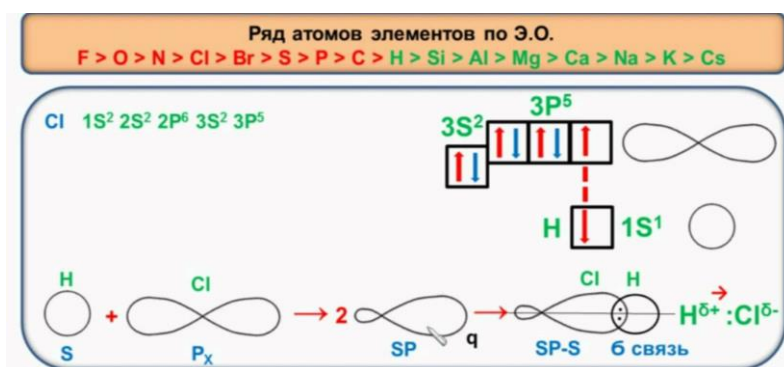
Ковалентная связь образуется атомами с близкими электроотрицательностями ( $\chi$ ), поэтому атомные кристаллы чаще всего формируют элементы V и IV групп:

As, Bi, Sb, P и C, Si, Ge, Sn (в том числе органические кристаллы).

Кристаллы с ковалентной связью очень прочные, с высокими температурами плавления и сублимации (алмаз, графит и др.).

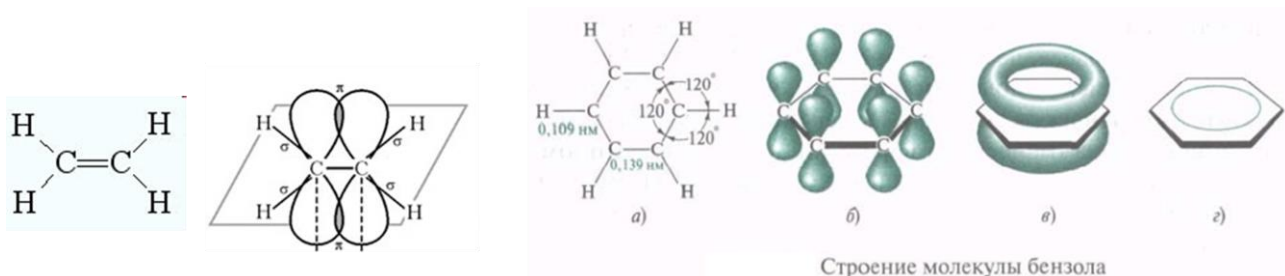
У атомов с разной электроотрицательностью, происходит смещение электронного облака к более «сильному» атому и молекула становится поляризованной.

Гибридизация при участии в связи s и p электронов:



**Валентность** – число электронов атома участвующих в связи.

В ковалентной связи может быть 2, 4, 6 электронов: 2 образуют **σ-связь**, остальные **π-связи**.



Ковалентная  $\sigma$ -связь характеризуется тем, что плотность электронного облака максимальна вдоль оси, соединяющей ядра атомов. При образовании же  $\pi$ -связи осуществляется боковое перекрывание электронных облаков, и плотность электронного облака оказывается максимальна «над» и «под» плоскостью  $\sigma$ -связи. Это важно, так как из-за этого подвижность электронов в  $\pi$ -связи выше, что позволяет некоторым органическим соединениям, насыщенным  $\pi$ -связями, проводить электрический ток.

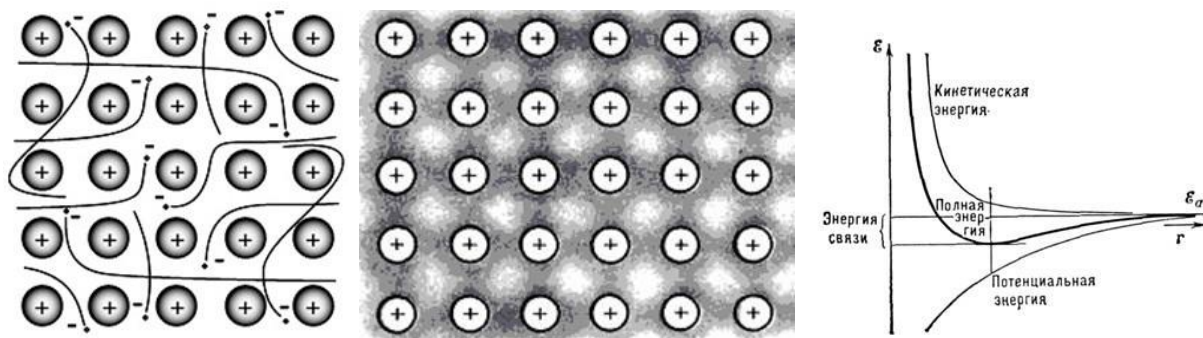
Стоит отметить, что замкнутые структуры имеют углы между углеродными связями, отличающиеся от предсказаний обычной теории гибридизации.

Дважды лауреат Нобелевской премии Полинг показал, что «в некоторых молекулах имеются ковалентные связи, обусловленные одним или тремя электронами вместо общей пары», например одноэлектронная в молекулярном ионе водорода  $\text{H}_2^+$ .

## Металлические кристаллы

Металлические кристаллы – кристаллы с металлической связью.

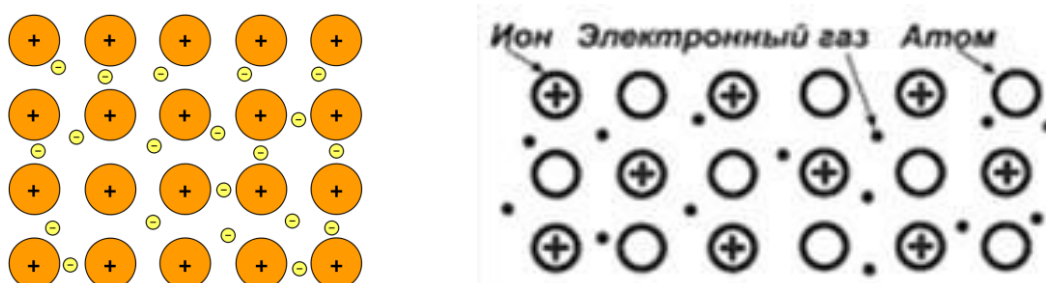
**Металлическая связь** - ионизация атомов и обобществление валентных электронов, которые беспорядочно, как молекулы газа, движутся по кристаллу, образуя так называемый **электронный газ**. Этот газ придаёт металлическим материалам пластичность, а также высокую электро- и теплопроводность.



Равновесная плотность электронов соответствует минимуму полной энергии. Расстояние между ионами, при котором это условие реализуется, можно считать атомным радиусом металла.

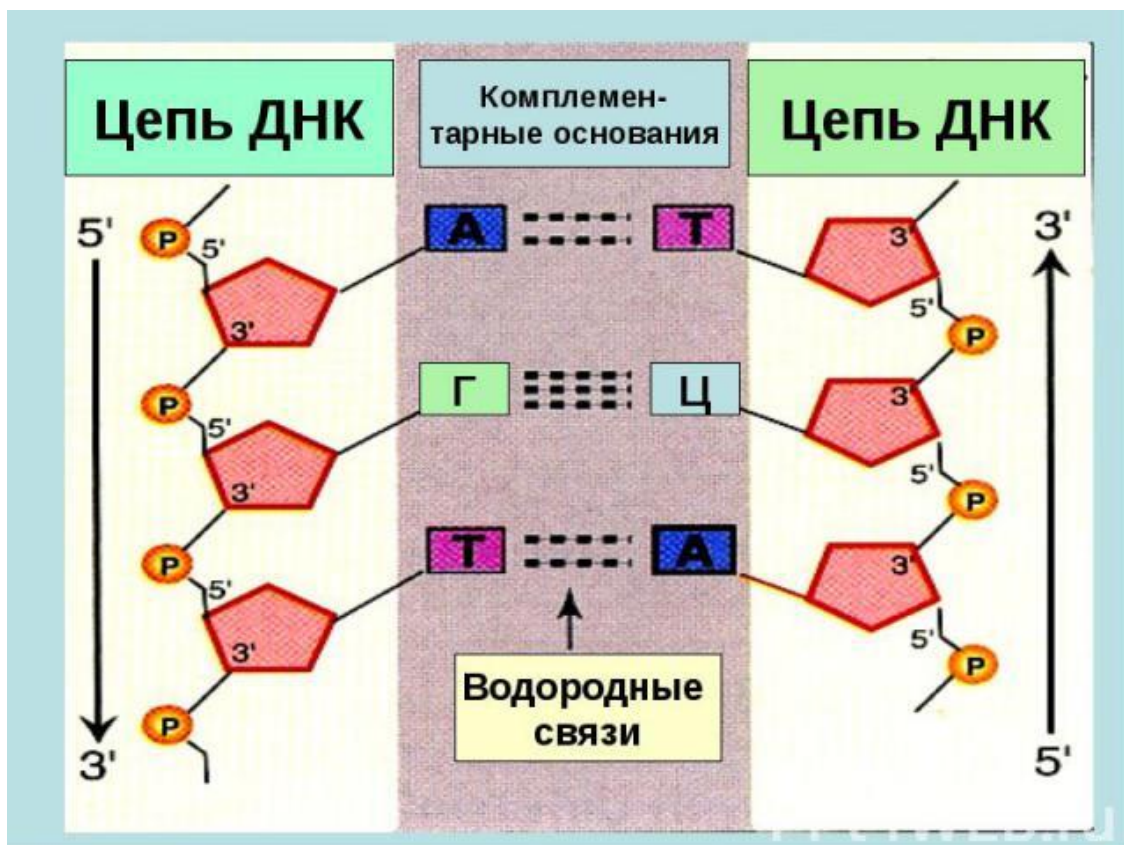
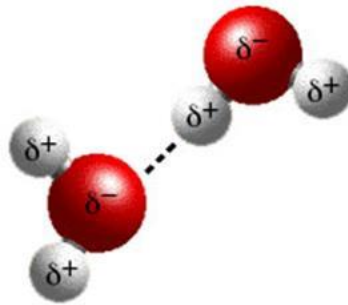
Чистая ненаправленная металлическая связь наблюдается у одновалентных металлов (Na, Li и др.), обладающих кубическими плотно упакованными структурами.

В случае же металлов с несколькими электронами на внешней оболочке взаимодействие усложняется, поскольку не все электроны делокализуются, и определённый вклад в связь вносит ковалентное взаимодействие.



## Межмолекулярная водородная связь

Между сильно поляризованными молекулами (типа  $\text{H}_2\text{O}$ ) может возникнуть **водородная связь** - притяжение "диполей" друг к другу электрическими полями. Обычно у молекул с ионами F, O, N, Cl, Br, S.

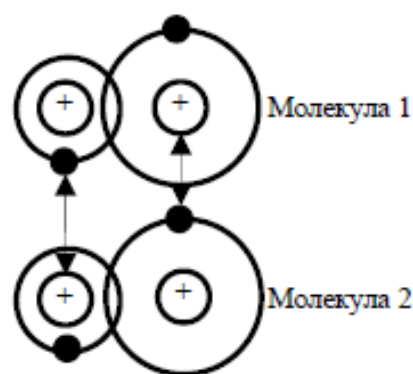
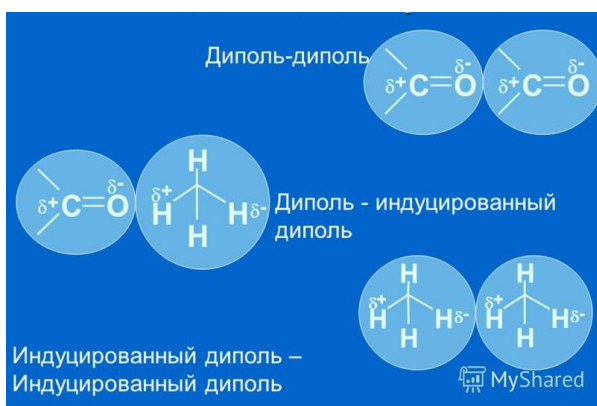


## Молекулярные кристаллы

Молекулярные кристаллы – кристаллы, молекулы которых связаны **силами Ван-дер-Ваальса** (кулоновские силы).

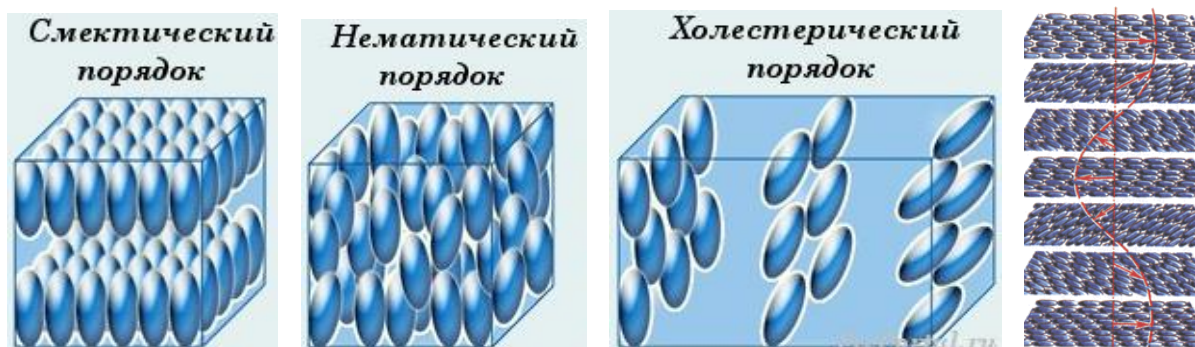
Экспериментальным путём было определено, что молекулы, в которых внешние оболочки всех атомов заполнены (молекулы  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$  и атомы инертных газов - He, Ne ... ) также связываются друг с другом. Такие связи были названы в честь голландского физика Ян Дидерик Ван-дер-Ваальса.

Силы Ван-дер-Ваальса вызваны взаимодействием "наведённых" диполей.



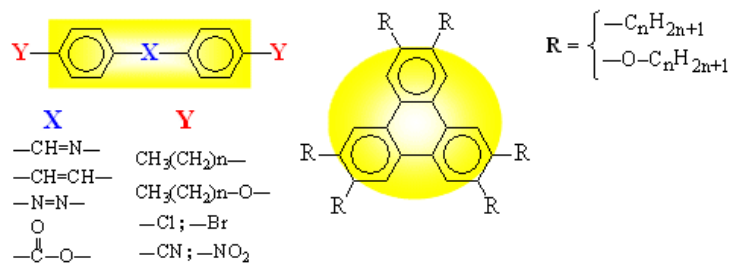
Часто возникают также между органическими молекулами с делокализованной  $\pi$ -связью, которую легче поляризовать (графит, парафин).

Молекулы **жидких кристаллов** (ЖК) имеют вытянутую или дискообразную форму и связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами.

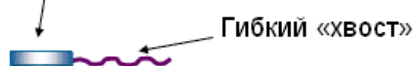




## Примеры ЖК-соединений

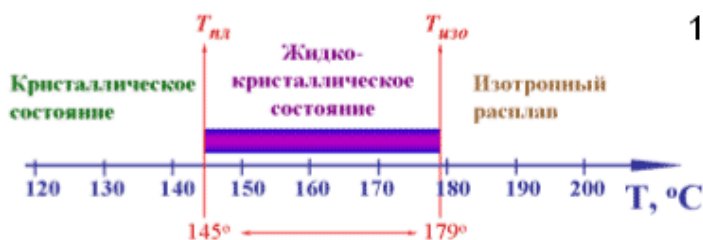


**Мезогенный фрагмент – анизометрия формы**  
(палка, диск, и т.д.)

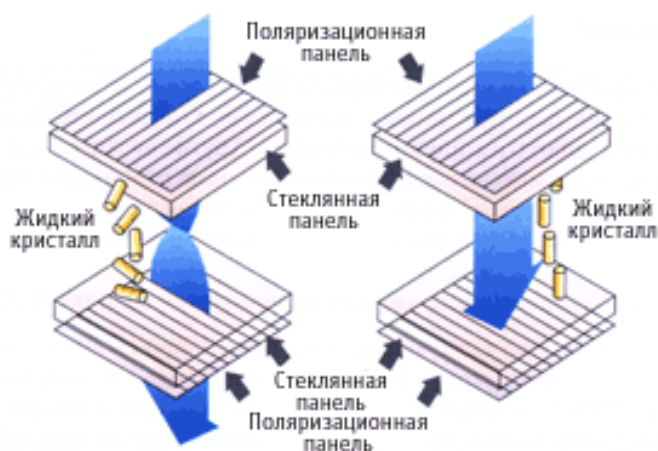


ЖК обладают свойствами и жидкостей и кристаллов (упорядочение молекул, оптическая анизотропия). Характеризуются низкой температурой плавления и невысокой механической прочностью.

Например, холестерилбензоат:



Управляемое электрическим полем двулучепреломление жидких кристаллов (преломление зависит от ориентации кристаллов относительно луча, а ориентацию задаёт электрическое поле) широко используется в оптических устройствах, например жидкокристаллических дисплеях наручных часов или переносных компьютеров.



Температура также сильно влияет на степень упорядоченности ЖК, поэтому их применяют в электротехнике для визуализации горячих точек в микросхемах.

Итак, перечислим виды кристаллических связей:



Примерное определение типа связи по виду составляющих её атомов:

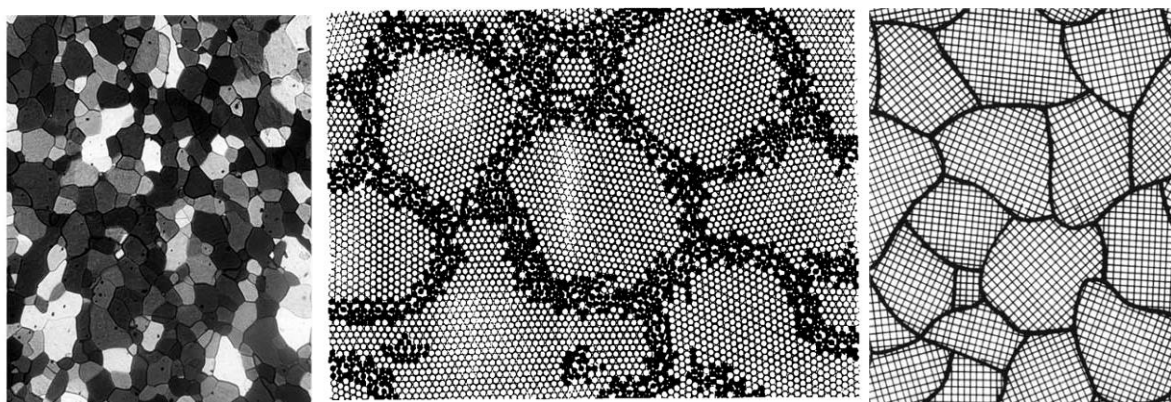


## Поликристаллы

Поликристалл – результат естественного роста реального кристалла. Многие материалы (минералы, металлы, керамики) поликристалличны.

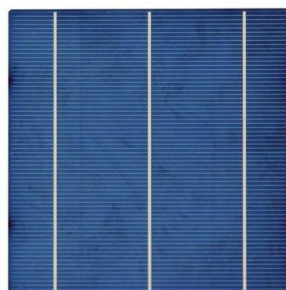
**Поликристалл** – агрегат мелких кристаллов какого-либо вещества, иногда называемых кристаллитами или кристаллическими зёрнами.

**Размер зёрен** колеблется в пределах от 0,1 мкм до нескольких мм, а отделены они друг от друга переходным слоем шириной порядка 1 нм. Если размеры зёрен малы, а сами зёрна ориентированы хаотично, то поликристалл не проявляет анизотропию. Если же в нём есть преимущественная ориентация зёрен, то он обладает анизотропией свойств.



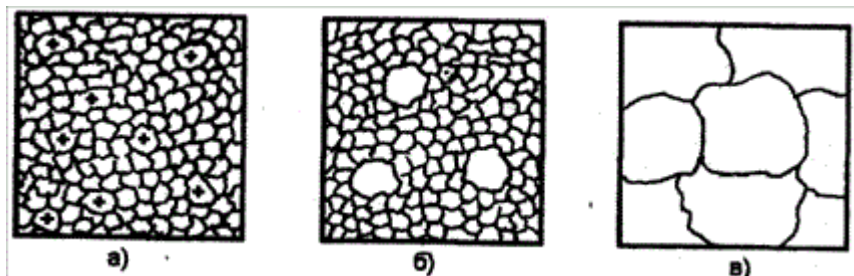
Наличие границ зёрен существенно сказывается на физических (особенно механических) свойствах поликристаллов, так как на границах зёрен происходит рассеяние электронов проводимости, фононов... Например монокристаллические солнечные элементы имеют наивысшую эффективность (до 38%), но требуют при производстве сырьё высокой степени очистки (99,999%). Монокристаллический (38%) и поликристаллический (18%) солнечные элементы:

МОНО



ПОЛИ

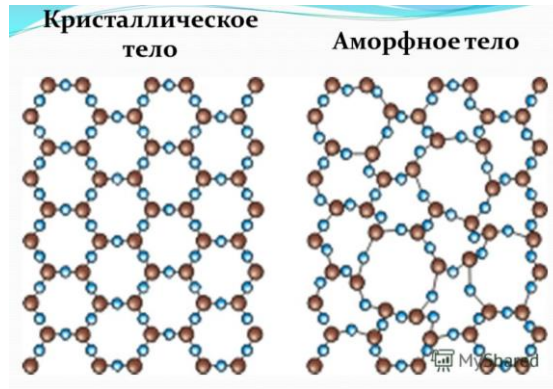
Поликристалл менее стабилен, чем монокристалл, поэтому **при длительном отжиге** поликристалла происходит **рекристаллизация** – изменение микроструктуры образца и переход его из поликристаллического в монокристаллическое (крупнозернистое) состояние.



При рекристаллизации происходит преимущественный рост отдельных зёрен за счёт других зёрен, которые они «высасывают» через границу раздела, что приводит к образованию крупных кристаллических блоков.

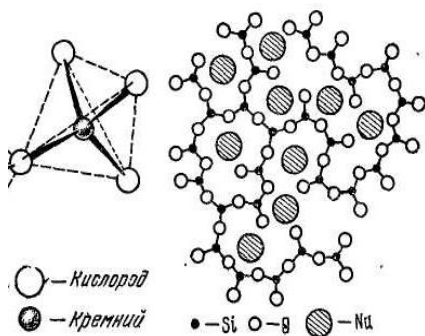
## Аморфные вещества

**Аморфные вещества** - имеют ближний порядок (структура повторяется на расстояниях порядка межатомных), но не имеют дальнего порядка. В отличие от кристаллов не дают дискретную картину дифракции.

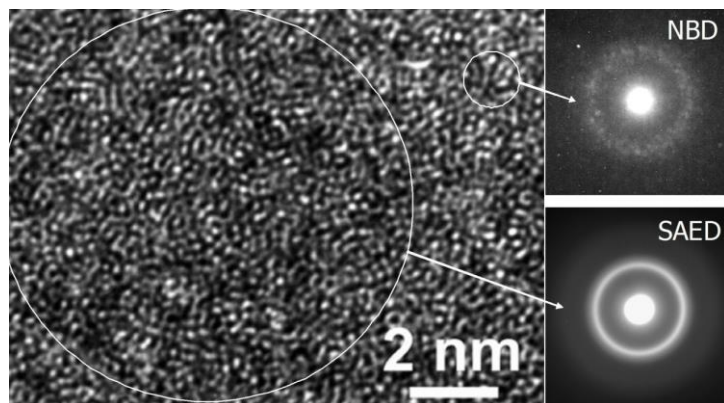


Аморфное состояние веществ получается при высокой скорости остывания жидкого расплава, или при конденсации паров на сильно охлаждённую подложку.

### Стекло:



### Металлическое стекло:



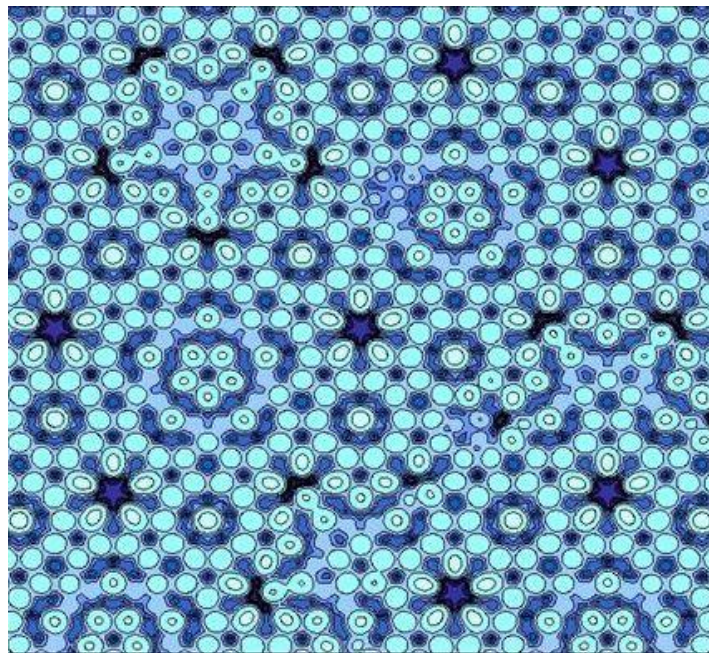
**Металлическое стекло:** в аморфных сплавах на основе элементов Fe, Co, Ni твёрдость HV может превышать 1000 ГН/м<sup>2</sup>.

## Квазикристаллы

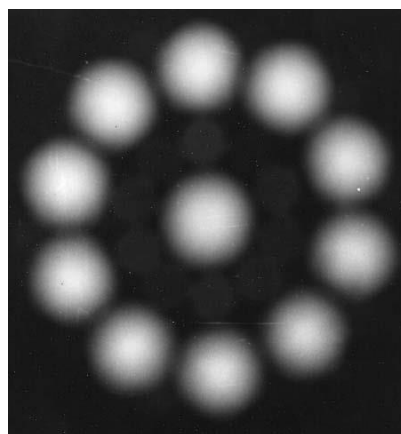
**Квазикристалл** обладает кристаллографической симметрией, запрещённой в классической кристаллографии, а также дальним порядком.

Впервые наблюдались Даном Шехтманом в быстроохлаждённом сплаве  $Al_6Mn$  (называется «шехтманит»), за что в 2011 г. ему была присвоена Нобелевская премия.

Кристалл Ag-Al

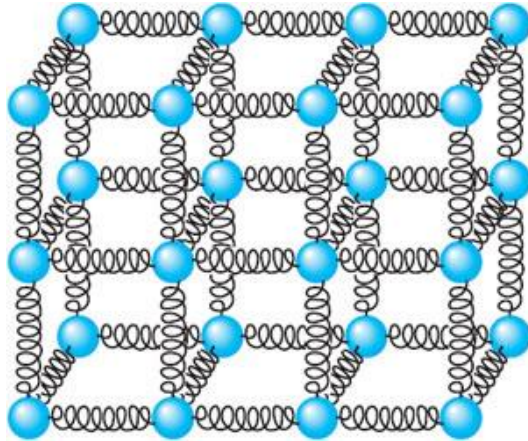


Наряду с кристаллами квазикристаллы дают дискретную картину дифракции. Дифракционная картина шехтманита с точечной симметрией икосаэдра, "невозможной" в трёхмерной периодической решётке:

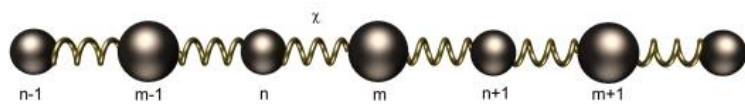
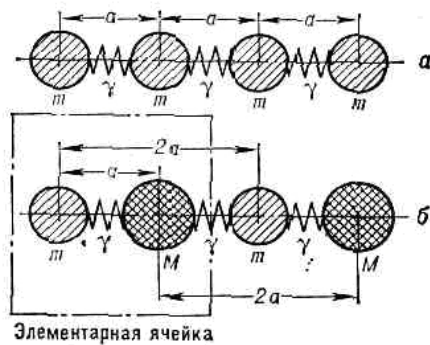


## Колебания решётки

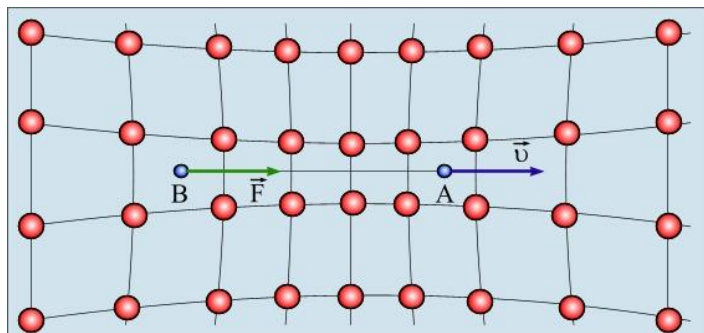
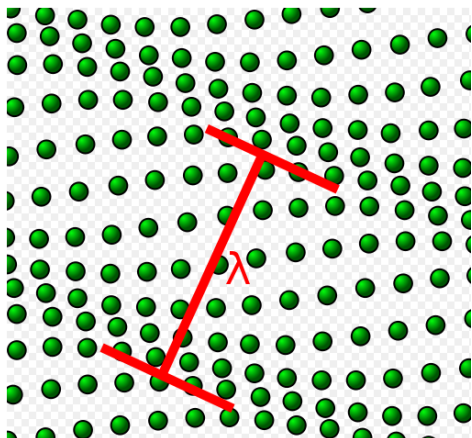
Каждый тип решётки обладает своими характерными частотами колебаний – т.н. **нормальные моды**. Всеобщее коллективное движение атомов кристалла (тепловое движение) в районе своих узлов является комбинацией множества нормальных мод.



У двухатомной решётки, такой как GaAs, есть низкочастотные моды, называемые акустическими, в которых тяжёлые и лёгкие атомы колеблются в унисон, или в фазе друг с другом, и высокочастотные моды, называемые оптическими, в которых они колеблются в противофазе. Простой моделью для рассмотрения этих колебательных мод является одномерная цепочка чередующихся атомов с большой массой  $M$  и малой массой  $m$ , связанных друг с другом пружинами следующим образом:

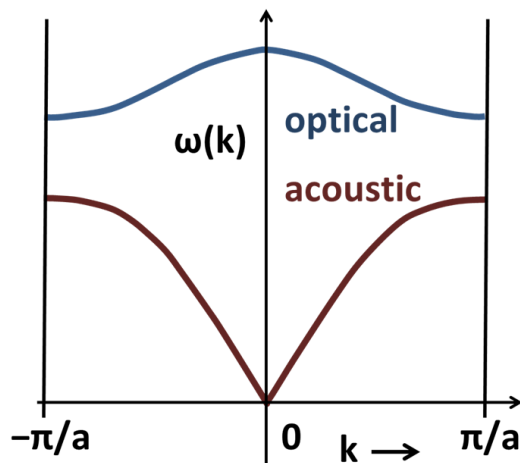
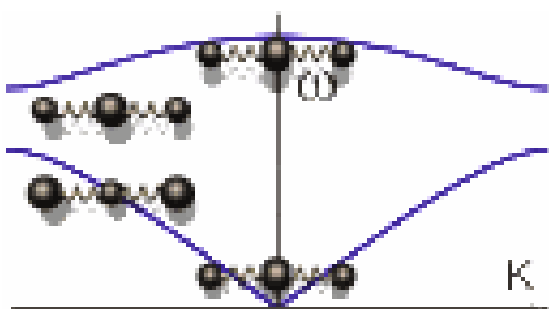


Локализованные бегущие волны колебаний в кристалле называются фононами. **Фонон** — квазичастица, введена советским учёным Игорем Таммом, представляет собой квант колебательного движения атомов кристалла.



**Акустический фонон** : параллельное смещение атомов в элементарной ячейке, которое описывает звуковые колебания.

**Оптические фононы** : только в кристаллах, элементарная ячейка которых содержит два и более атомов; Описывают такие колебания, при которых центр тяжести элементарной ячейки остаётся неподвижным.



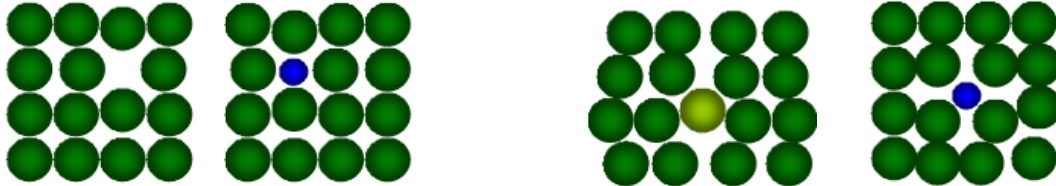


## Дефекты кристаллической решётки

Дефектами кристалла называют нарушение идеальной периодичности его решётки.

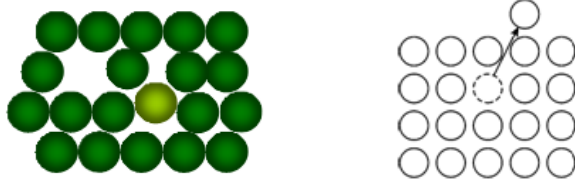
### Точечные дефекты:

вакансия      атом замещения      межузлие (собственное / примесное)



дефект Френкеля

дефект Шоттки

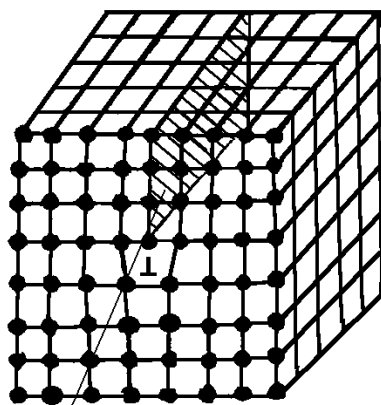


### Одномерные дефекты

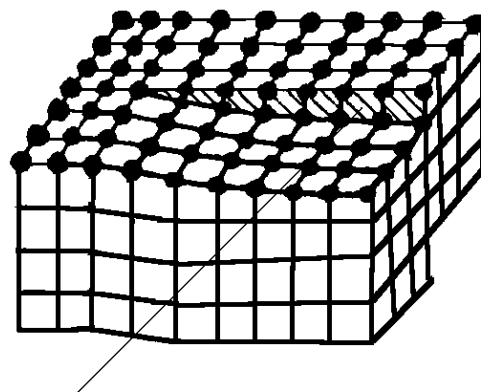
Скопление точечных дефектов (вакансий, междоузлий или примесных атомов) цепочкой, намного превышающей по длине параметр решётки.

**Краевая дислокация** – представляет собой линию, вдоль которой обрывается край "лишней" полуплоскости внутри кристалла.

**Винтовая дислокация (дисклинация)** – представляет собой ось, вокруг которой как бы "свёрнут" кристалл.



Экстраплоскость

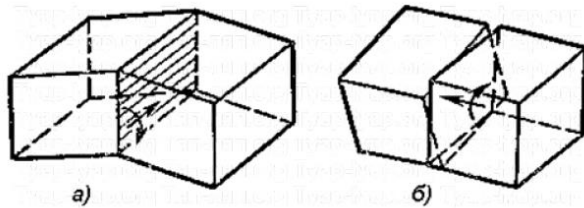


Плоскость сдвига

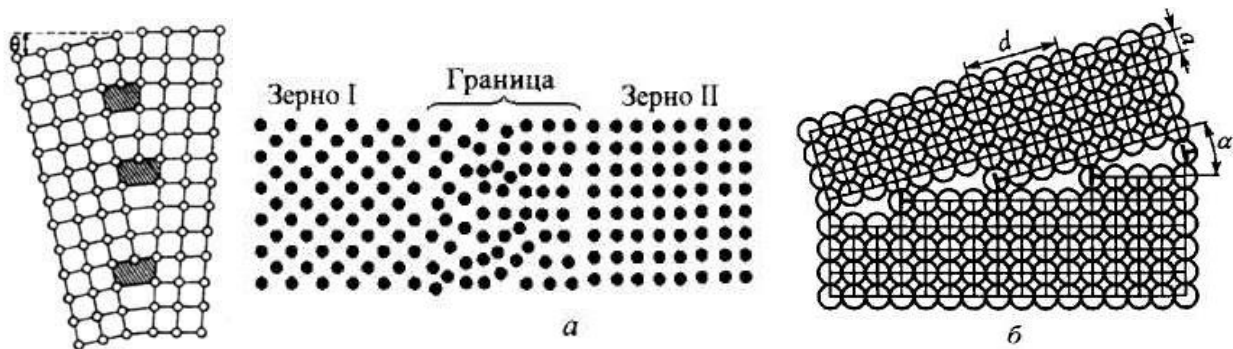
**Плотность дислокаций** равна числу дислокационных линий, пересекающих единичную площадку поверхности кристалла. В наиболее совершенных кристаллах кремния и германия она равна 100 штук на  $1 \text{ см}^2$  ! Скапливаясь, краевые дислокации приводят к возникновению границ разориентированных блоков – к двумерным дефектам.

### Двумерные дефекты

Двумерные дефекты - границы между участками кристалла, повернутыми относительно друг друга:

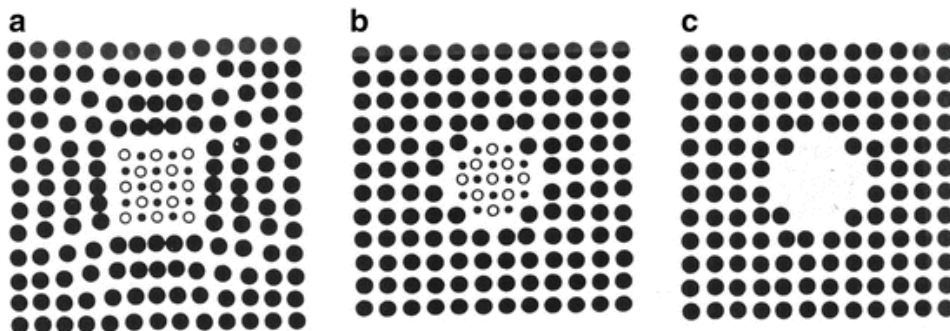


Структура границы между такими участками (между зёрнами поликристалла):



### Трёхмерные дефекты

Трёхмерные дефекты - поры, каналы и трещины в кристалле пузырьки газов, скопления примесей.

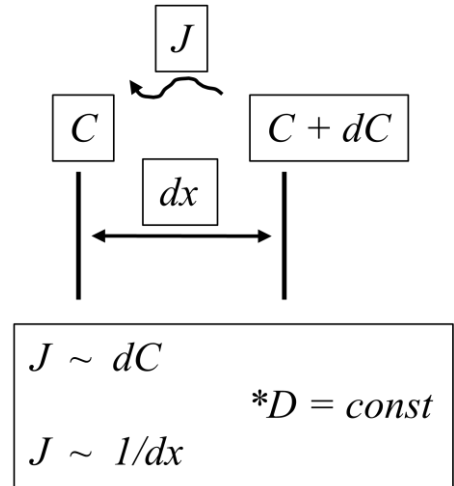


## Диффузия в твёрдых телах

**Гетеродиффузия** – диффузия чужеродных атомов в кристаллической решётке. Гетеродиффузия может протекать как по вакансиям, так и по междоузлиям. Существует также **поверхностная диффузия** – движение атомов по поверхности. Процесс диффузии описывается двумя законами Фика.

**1й закон Фика:** Плотность диффузионного потока примеси  $J$  пропорциональна скорости падения концентрации примеси  $C$ :

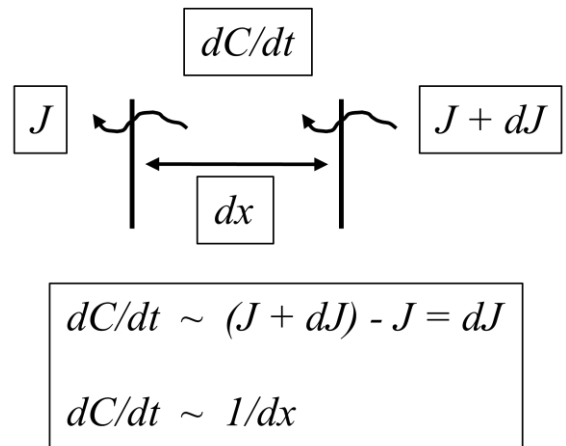
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$



Отсюда:  $D$  – **коэффициент диффузии**, константа вещества: численно равна количеству вещества, проходящего в единицу времени через участок единичной площади при градиенте концентрации, равном 1;  $dC/dx$  – **градиент** концентрации.

**2й закон Фика:** Скорость изменения концентрации с течением времени ( $dC/dt$ ) зависит от градиента потока частиц ( $dJ/dx$ ):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$



Если  $D$  не зависит от концентрации, а следовательно и от  $x$ , то:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} .$$

Коэффициент диффузии  $D$  экспоненциально зависит от температуры вещества, резко увеличиваясь с её ростом:

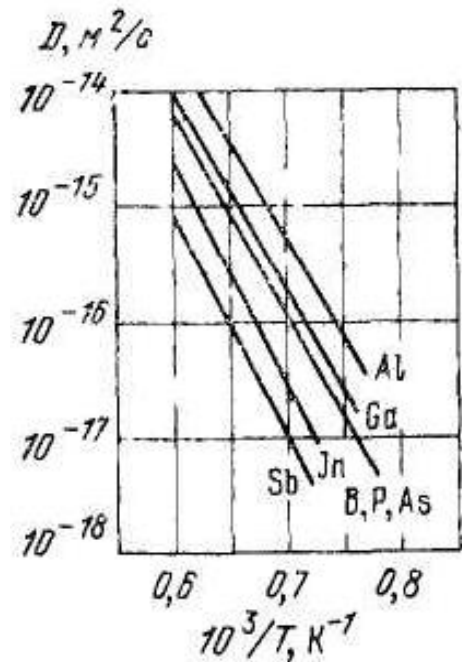
$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

( $Q$  – энергия активации процесса диффузии)

В полулогарифмических координатах

$\lg D (1/T)$

эта зависимость имеет форму прямой.

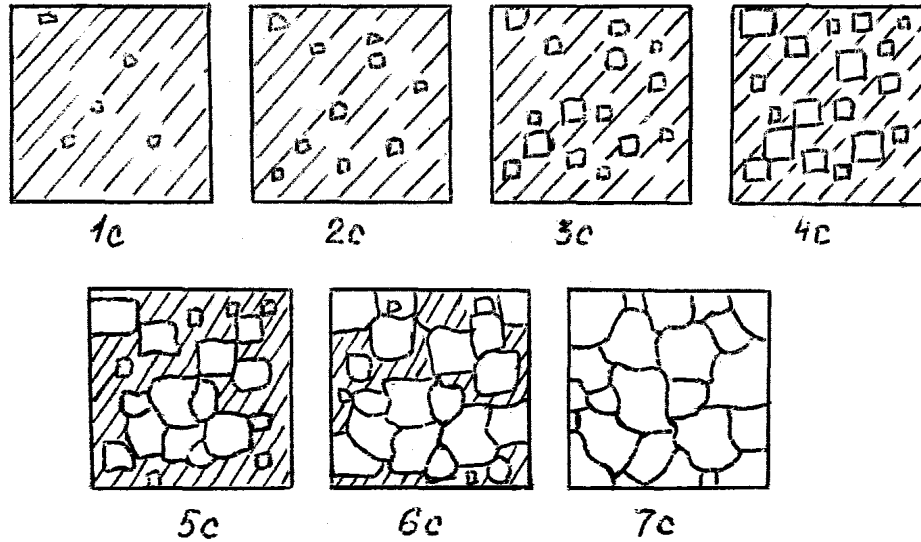


Зависимости концентрации атомов диффундирующего вещества от времени:



## Процесс роста кристалла

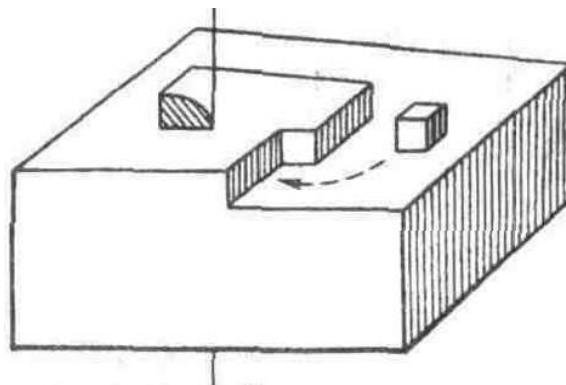
Зародыши кристалла возникают в пересыщенном растворе вокруг центров кристаллизации: примесей, разных пылинок, неровностей на стенках...



Дальше они превращаются в **зёрна**, которые растут из-за диффузии атомов из окружающей среды и миграции их по поверхности растущего кристалла. Каждый атом раствора, мигрируя по поверхности зёрна «ищет» положение с  $\min$  поверхностной энергией и  $\max$  числом межуатомных связей.

Основной рост идёт в области винтовых дислокаций, причём быстрее всего растут грани с минимальным расстоянием между атомными слоями.

Рост зёрен происходит вплоть до их столкновения, затем они начинают буквально "высасывать" друг друга: большие высасывают мелких, пока не кончится раствор.



## Кластеры

**Кластер** - компактная обособленная группа связанных друг с другом атомов, молекул или ионов, которая обладает свойствами, отличными от свойств составляющих её элементов.

Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.

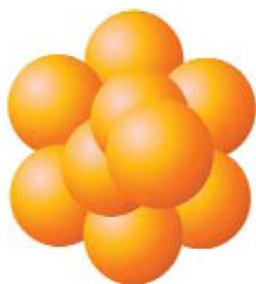


Рис 62. Наночастица из 16 атомов аргона



Рис 64. Возможные формы металлических наночастиц

Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла.



Рис 68. Кластер NaCl



Рис 69. Фрактальный кластер



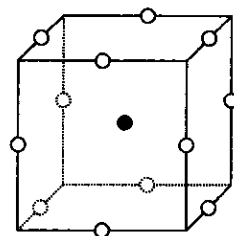
Рис 70. Молекулярный кластер

Фрактальным кластером называется нанообъект с разветвленной структурой. Фрактал – это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе. Таковы сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели.

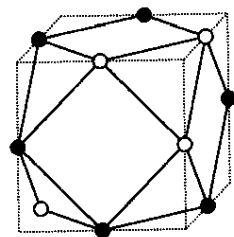
Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромны. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы. На рисунке (70) изображена молекула белка ферредоксина.

Обычно кристаллическая структура кластера такая же, как и у объёмного материала, но с несколько отличающимся параметром решётки. Однако в некоторых случаях малые частицы с размерами  $< 5$  нм могут иметь другую структуру. Например, частицы золота размерами 3-5 нм имеют икосаэдрическую структуру, хотя в объёме золото кристаллизуется в ГЦК-решётку.

На рисунке справа показаны 12 соседей атома, находящегося в центре куба (выделен тёмным цветом) для ГЦК решётки. Такие 13 атомов составляют наименьшую из теоретически возможных наночастиц для ГЦК решётки.



Четырнадцатигранник с минимальным объёмом, образуемый соединением этих атомов плоскими гранями, Сугано и Коизуми в 1998 году назвали **кубоктаэдром**.



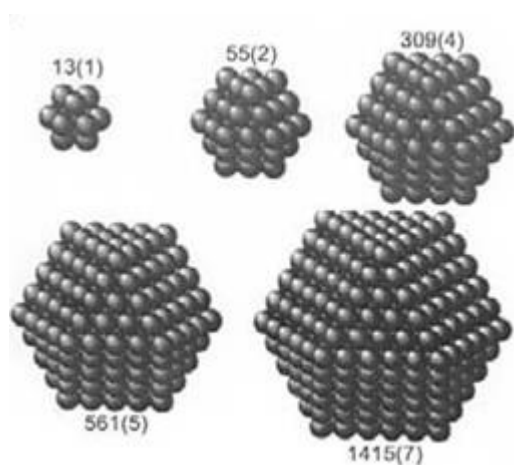
Наночастицы могут иметь разное число слоёв  $n$ , имея при этом минимальный объём и форму близкую к сферической. Число атомов в наночастице, задаваемое таким образом - **структурные магические числа**:

для гранецентрированной кубической решётки "ГЦК" ("ПШУ АВ"):

$$N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$$

для гексоганальной структуры ("ПШУ АВС") магические числа:

$$N = 1, 13, 57, 153, 321, 581, \dots$$



Магические числа называются структурными из-за того, что они получаются при минимизации объёма и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объёмных тел. Число атомов у частицы с  $n$  слоями с гранецентрированной кубической решёткой ("ГЦК") можно посчитать по формуле:

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3]$$

а число атомов на поверхности  $N_{surf}$  - по формуле

$$N_{surf} = 10n^2 - 20n + 12$$

ГЦК - наночастицы из чистых металлов, такие как  $Au_{55}$ , обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. их можно стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастица  $Au_{55}$  изучалась в лиганд-стабилизированном виде  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  с диаметром 1,4 нм, где  $PPh_3$  ~ органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения  $Pt_{309}(1,10\text{-фенантролин})_{36}O_{30}$  и  $Pd_{561}(1,10\text{-фенантролин})_{36}O_{200}$ .

Структурные магические числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Однако иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры малой наночастицы, является **взаимодействие её валентных электронов с усреднённым молекулярным потенциалом**, так что электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом.





Атомные кластеры, в которых валентные электроны образуют заполненные (энергетически выгодные) оболочки, особенно устойчивы и порождают **электронные магические числа**.

Когда были получены массовые спектры наночастиц натрия  $\text{Na}_N$ , в массовом распределении были обнаружены пики, соответствующие первым 15-ти электронным магическим числам:  $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots$  (вплоть до  $N = 1220$  при  $n = 15$ ), а также ГЦК структурные магические числа для больших кластеров (начиная с  $N = 1415$  для  $n = 8$ ). Таким образом, **меньшие кластеры определяются электронными магическими числами, а большие кластеры – структурными**.



Так как у атомов **инертных газов** электронные оболочки заполнены, их магические числа - это структурные магические числа. Силы, связывающие атомы инертных газов в кластере, слабее, чем в металле или полупроводнике. Электронные оболочки атомов инертных газов полностью заполнены и не могут образовывать валентные связи, однако из-за движения электронов около атомов они могут иметь ненулевое мгновенное значение своего дипольного момента  $P_1$  (электрический дипольный момент появляется, когда положительный и отрицательный заряды удалены на некоторое расстояние друг от друга). Такой диполь создаёт электрическое поле напряжённостью  $2P_1/R^3$  в другом атоме, находящемся на расстоянии  $R$  от первого. В свою очередь, это индуцирует дипольный момент  $P_2$  во втором атоме, равный  $2\alpha P_1/R^3$ , где  $\alpha$  называется электронной поляризуемостью. Таким образом, два атома инертного газа создают притягивающий их друг к другу потенциал. Этот потенциал известен как потенциал Ван дер Ваальса и применим на относительно больших расстояниях между атомами.

$$U(R) = \frac{2P_1P_2}{R^3} = \frac{-4\alpha P_1^2}{R^6}$$

При тесном сближении двух атомов возникает отталкивание между перекрывающимися электронными облаками. Экспериментально показано, что этот потенциал имеет вид  $B/R^{12}$ . Таким образом, полный потенциал взаимодействия двух атомов инертных газов имеет вид

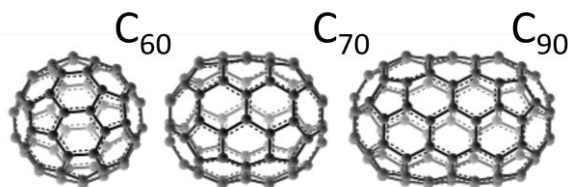
$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6}$$

Уже известный нам, как потенциал Леннарда-Джонса.

## Наномолекулы

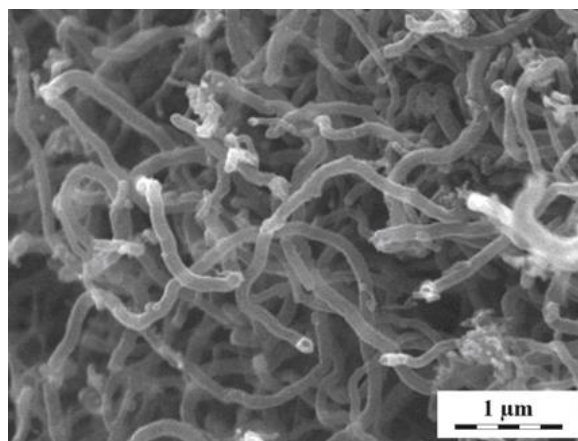
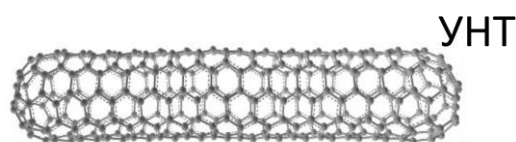
### 1. Фуллерены (сферические наноструктуры)

В 1985 Ричард Смолли открыл **фуллерены** - молекулы углерода в форме шара. С открытием фуллерена углерод приобрёл ещё одно аллотропное состояние.



### 2. Нанотрубки (трубчатые наноструктуры)

В 1991 Суоми Иияма открыл **углеродные нанотрубки** – молекулы из более миллиона атомов углерода, имеющие форму трубок с диаметром порядка нанометра и длиной несколько десятков микрон. Обычно нанотрубки свёрнуты в клубки и запутаны. Пятиугольники на их концах позволяют рассматривать их как очень длинные фуллерены.



Взаимная ориентация гексагональной сетки графита, из которой УНТ как бы свёрнута, и продольной оси УНТ определяет важную характеристику – **хиральность**. Хиральность (10,10) характерна тем, что две из С-С-связей, входящих в состав шестигранников, ориентированы параллельно продольной оси трубки, из-за чего УНТ обладает свойствами металла! Таким образом выбор хиральности определяет металлические, полупроводниковые и диэлектрические свойства УНТ.

Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и имеют в 6 раз меньшую плотность!

К тому же модуль Юнга – уровень сопротивления материала деформации – у нанотрубок в двое выше, чем у обычных углеродных волокон. То есть трубки не только прочные, но и гибкие. Под действием механических напряжений, превышающие критические, трубки не ломаются и не рвутся, а перестраиваются. Углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи  $sp^2$  гибридизованы и могут перегибридизоваться при изгибе.

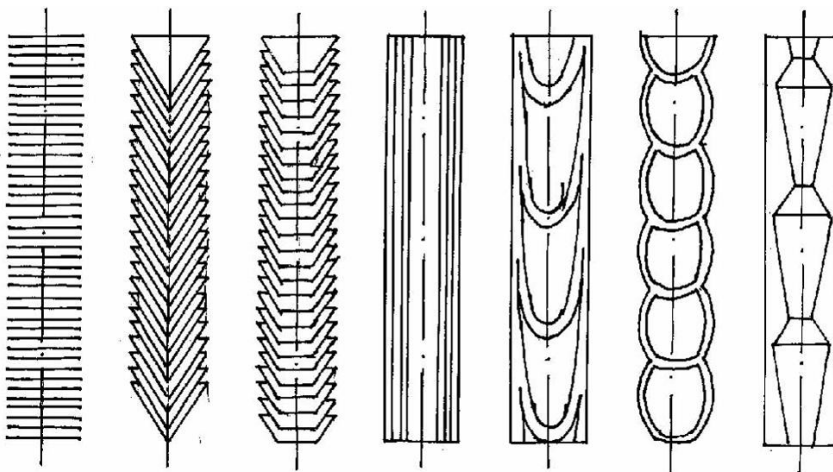
Характеристика	Однослойные нанотрубки (диаметр 10 нм, длина 100 нм)	Многослойные нанотрубки (диаметр 200 нм)	Сталь
Модуль упругости	1280—1800 ГПа	600 ГПа	210 ГПа
Прочность при растяжении	45,0 ГПа	7,0 ГПа	20-2,2 ГПа

Кроме углеродных, получают также **бор-азотные нанотрубки**.

Добавление же к нанотрубке дополнительных органических молекул (адденов), а также помещение внутрь нанотрубки различных металлических атомов радикально меняет её физико-химические свойства.

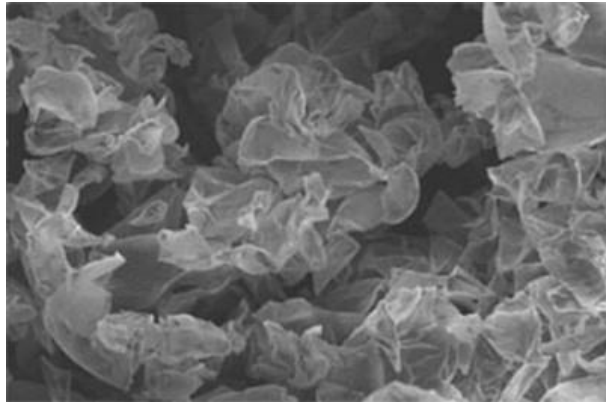
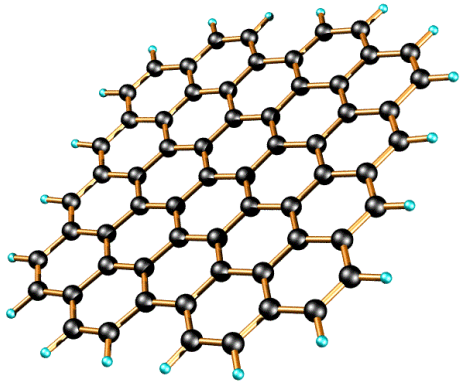
### 3. Нановолокна (трубчатые наноструктуры)

**Углеродные нановолокна (УНВ)** - цилиндрические наноструктуры, представляющие собой сложенные стопкой слои графена в виде конусов, «чашек» или пластин.

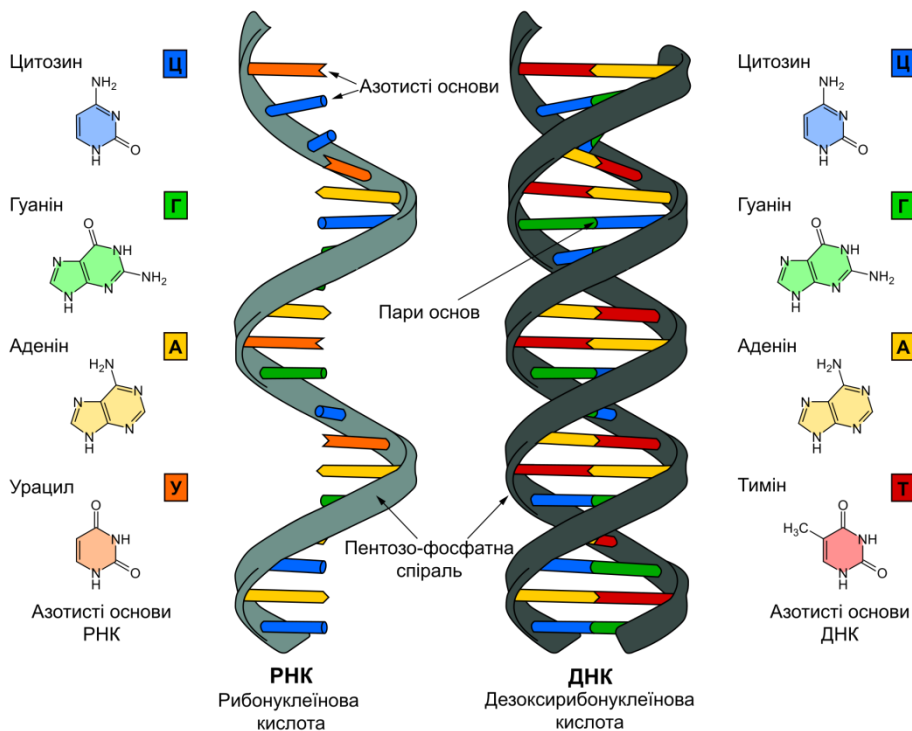


#### 4. Графен (полосковые наноструктуры)

**Графен** – двумерная аллотропная модификация углерода, слой атомов углерода толщиной в один атом с гексагональной кристаллической решёткой (одна плоскость графита). Обладает большой механической жёсткостью ( $\sim 1$  ТПа) и рекордно большой теплопроводностью ( $\sim 5 \cdot 10^3$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).



#### 5. ДНК (спиральные наноструктуры)



### **Басня про Людей:**

Три человека ворочали камни.

Одного из них спросили – Что ты делаешь?

Он вытер пот со лба и ответил – Горбачусь.

Подшли ко второму и спросили – А ты что делаешь?

Он закатал рукава и деловито сказал – Деньги зарабатываю.

Спросили у третьего – А что делаешь ты?

Он посмотрел вверх и сказал – Храм строю.

Мораль истории: жизнь наполнена смыслом у того, кто преследует великую цель.