

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Князев А.В., Кузнецова Н.Ю.

НАНОХИМИЯ

Электронное учебное пособие

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Введение в технологию наноматериалов», «Строение вещества», «Физические методы исследования», «Квантовая химия», «Кристаллохимия»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижегород
2010

НАНОХИМИЯ. Князев А.В., Кузнецова Н.Ю. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 102 с.

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия.

Учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники» IV курса и студентов, специализирующихся на кафедре химии твердого тела ННГУ.

В первой части пособия представлена классификация объектов нанохимии, а так же основные типы нанообъектов и наносистем на их основе. Вторая часть посвящена методам получения нанокристаллических частиц и порошков, начиная от наиболее известных методов испарения и конденсации, осаждения из коллоидных растворов и заканчивая механосинтезом, ударно-волновым (детонационным) и электровзрывным методами. Также рассмотрены методы получения компактных наноматериалов. В третьей части изложены общие представления о симметрии и их возможное использование в описании химических систем. Приводится классификация элементов симметрии и алгоритм определения точечных групп, а так же математический аппарат описания операций симметрии - теория групп.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Часть I. Основные понятия нанотехнологии. Объекты исследования нанохимии	6
I.1. Этапы развития и применение нанохимии.....	6
I.2. Что такое нанохимия?.....	12
I.3. Классификация объектов нанохимии.....	13
I.4. Основные типы нанообъектов и наносистемы на их основе.....	15
I.4.1. Фуллерены.....	15
I.4.2. Углеродные нанотрубки.....	20
I.4.3. Объекты супрамолекулярной химии.....	23
I.4.4. Неорганические наноматериалы.....	26
I.4.4.1. Вискеры.....	26
I.4.4.2. Манганиты.....	27
I.4.4.3. Высокотемпературные сверхпроводники.....	29
I.4.4.4. Фотонный кристалл.....	30
I.4.4.5. Биокерамики.....	32
I.4.5. Алмазоиды.....	34
I.4.6. Газовые гидраты.....	36
I.4.7. Кластеры в газах.....	38
Часть II. Методы синтеза наноструктурированных материалов	39
II.1. Методы синтеза нанокристаллических порошков.....	39
II.1.1. Газофазный синтез (конденсация паров).....	39
II.1.2. Плазмохимический синтез.....	43
II.1.2.1. Лазерная абляция.....	45
II.1.3. Осаждение из коллоидных растворов.....	46
II.1.3.1. Темплатный синтез.....	48
II.1.3.2. Золь-гель процесс.....	49
II.1.4. Термическое разложение и восстановление.....	50
II.1.5. Механосинтез.....	51
II.1.6. Детонационный синтез и электровзрыв.....	53
II.2. Получение нанокристаллических материалов.....	56
II.2.1. Компактирование порошков.....	56
II.2.2. Осаждение на подложку.....	58
II.2.2.1. Молекулярно-пучковая эпитаксия.....	59
II.2.2.2. Газофазная эпитаксия.....	62
II.2.2.3. Эпитаксия из жидкой фазы.....	63
II.2.2.4. Топохимические процессы.....	63
II.2.3. CVD и PVD процессы.....	64
II.2.4. Кристаллизация аморфных сплавов.....	67
II.2.5. Интенсивная пластическая деформация.....	68
II.2.6. Литография.....	70
Часть III. Симметрия молекул. Основы теории групп	74

III.1. Элементы симметрии.....	74
III.1.1 Центр симметрии.....	75
III.1.2 Ось вращения.....	75
III.1.3 Плоскость симметрии (зеркальная плоскость).....	76
III.1.4 Зеркальная поворотная ось (несобственное вращение).....	78
III.2. Операции симметрии.....	79
III.3. Нахождение точечной группы молекулы.....	80
III.4. Матричная форма записи простейших операций симметрии.....	87
III.5. Элементы теории групп.....	90
III.6. Свойства групп.....	93
III.7. Представление групп.....	94
III.8. Таблицы характеров НП.....	97
Список литературы.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия в материаловедении были ознаменованы появлением большого интереса к наноструктурным материалам. В настоящее время разрабатываются и обещают найти применение различные виды наноструктурных материалов: нанопленки и гетероструктуры, наночастицы и кластеры, углеродные наноструктуры, супрамолекулярные системы, наноструктурные покрытия, нанопористые структуры и др. Особое место среди них занимают объемные наноструктурные материалы – поликристаллы с размером зерен порядка и менее 100 нм. Эти материалы имеют уникальные физико-механические свойства, значительно отличающиеся от свойств обычных, крупнозернистых материалов.

Основополагающие явления и законы природы теснейшим образом связаны с симметрией, которая по этой причине является одной из основных научных концепций. Большинство химических дисциплин в той или иной степени используют представления о симметрии. Это в первую очередь относится к строению вещества, физическим методам исследования, квантовой химии, кристаллохимии, органической химии и др. Концепция симметрии предоставляет нам хорошую возможность расширить горизонты нашего познания и приблизить химию к другим областям человеческой деятельности. Точечная симметрия и разработанная для нее теория групп широко используется в химических исследованиях для решения квантово-механических, спектроскопических и кристаллохимических задач.

Перспективными способами получения наноматериалов являются газофазный и плазмохимический синтез, электровзрыв, эпитаксия, CVD и PVD и т.д. Этими методами могут быть получены нанопорошки, сплавы и керамики. Для получения объемных наноматериалов нанопорошки компактируются путем спекания под давлением [1]. Все эти методы будут детально рассмотрены в настоящем учебном пособии.

Часть I. Основные понятия нанотехнологии. Объекты исследования нанохимии

I.1. Этапы развития и применение нанохимии

Многие источники, в первую очередь англоязычные, связывают первое упоминание методов получения новых материалов, которые впоследствии будут названы нанотехнологией, с известным выступлением **Ричарда Фейнмана** «Там внизу много места» (There's Plenty of Room at the Bottom), сделанным им в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества. Ричард Фейнман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы, при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере, такой процесс не противоречит известным на сегодняшний день физическим законам.

Впервые термин «нанотехнология» употребил **Норио Танигути** в 1974 году. Он назвал этим термином производство изделий размером несколько нанометров. В 1980-х годах этот термин использовал **Эрик К. Дрекслер** в своих книгах: «Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology» и «Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation». Центральное место в его исследованиях играли математические расчёты, с помощью которых можно было проанализировать работу устройства размерами, не превышающими несколько нанометров.

В Техническом комитете ISO/ТК 229 под нанотехнологиями подразумевается следующее: знание и управление процессами, как правило, в масштабе 1 нм, но не исключаяющее масштаб менее 100 нм, в одном или более измерениях, когда ввод в действие размерного эффекта (явления) приводит к возможности новых применений; использование свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, которые отличаются от свойств свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов, систем, реализующих эти свойства.

В современной науке под *нанотехнологией* подразумевают междисциплинарную область фундаментальной и прикладной науки и техники (рис. I.1), имеющую дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путём контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами.

Современная тенденция к миниатюризации показала, что вещество может иметь совершенно новые свойства, если взять очень маленькую частицу этого вещества. Частицы, размерами от 1 до 100 нанометров (по рекомендации IUPAC) обычно называют «наночастицами».

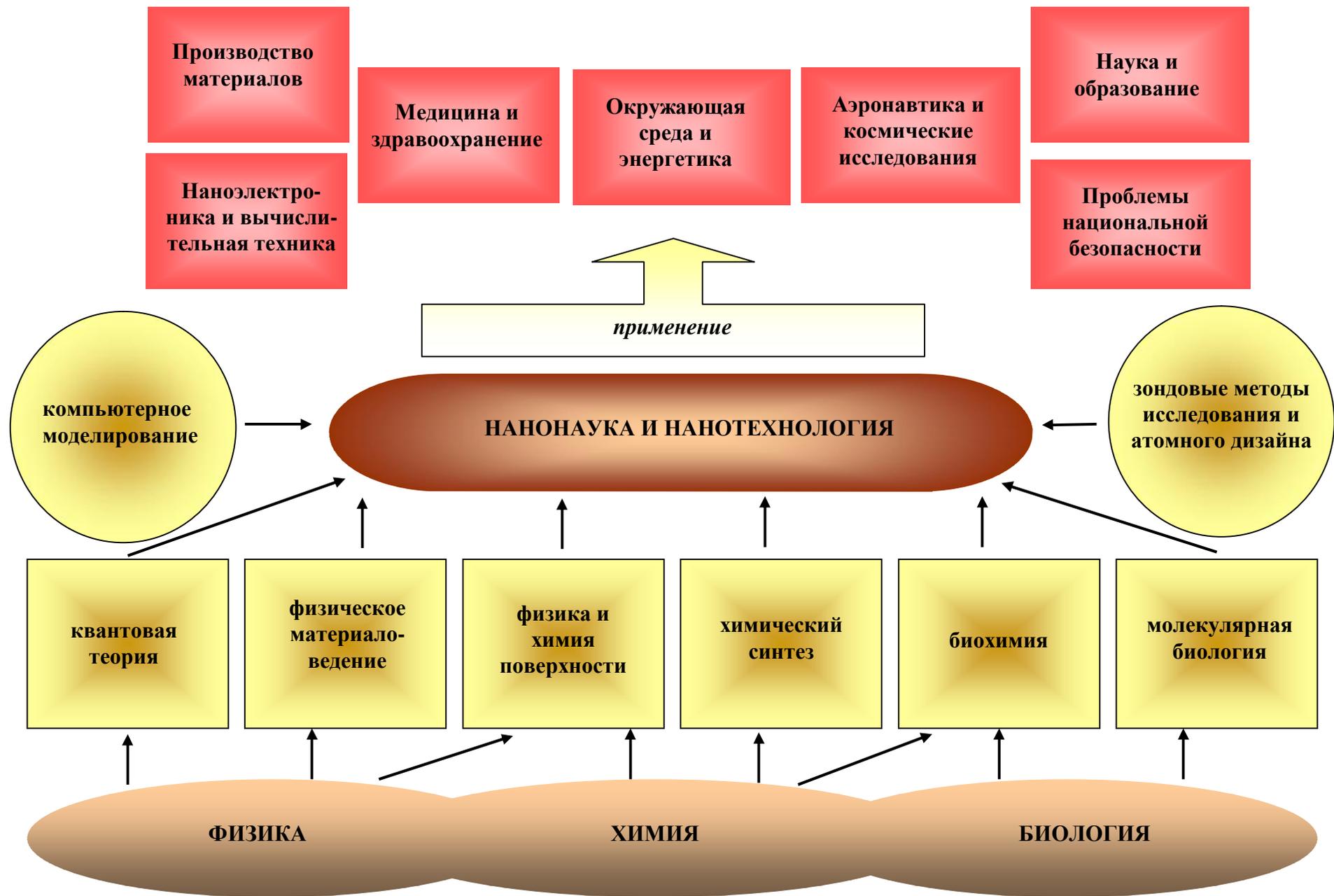


Рис. 1.1. Междисциплинарный характер нанотехнологии

Рассмотрим применение нанотехнологии в сферах человеческой деятельности и промышленного производства (рис.1.1)[1-3,7].

Производство материалов. Нанотехнология принципиально изменила методы изготовления материалов и устройств. Возможность синтезировать наномасштабные элементы структуры с точно регулируемыми размерами и составом, а затем собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями, привела к революционным изменениям во многих отраслях материаловедения и промышленности. Использование наноструктур позволило получать более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств благодаря повышению их качества, создать принципиально новые устройства, основанные на новых принципах и имеющие новую «архитектуру», а также производить молекулярные и кластерные объекты.

Производство молекул и кластеров дало большие преимущества при сборке на наноуровне материалов с заданными характеристиками. Возникающие при этом задачи связаны с конструированием и получением биоматериалов и материалов с биохарактеристиками, развертыванием экономически выгодных, крупномасштабных производственных процессов, а также изучением причин деградации материалов на наномасштабном уровне. Основные области применения нанотехнологии в материаловедении и производстве материалов перечисляются ниже:

- Изготовление наноструктурных керамических и металлических изделий с точно заданными размерами, т. е. изделий, не требующих дальнейшей машинной обработки.
- Использование наночастиц для цветной печати, превосходящей по качеству существующие способы.
- Исследование процессов науглероживания поверхности или нанесения карбидных покрытий с наноструктурой для получения новых типов режущих инструментов и для различных применений в электронике, химии и технике.
- Разработка новых стандартов измерений, пригодных для использования в нанотехнологии.
- Изготовление на основе нанотехнологии новых типов чипов (кристаллов с электронными схемами) с более высоким уровнем сложности и функциональных характеристик.

Нанoeлектроника и вычислительная техника. В мировой науке разработан план непрерывного развития устройств обработки информации (датчики сигналов, процессоры, запоминающие устройства, дисплеи). План подразумевает непрерывную миниатюризацию устройств, увеличение скорости действия и понижения энергопотребления. Это доказывает справедливость эмпирического закона улучшения технологических характеристик (так

называемого закона Мура) в области изготовления интегральных схем. В соответствии с прогнозом, к 2012 году линейные размеры самых миниатюрных компонентов некоторых устройств должны снизиться до 50нм.

Закон Мура — эмпирическое наблюдение, сделанное в 1965 году (через шесть лет после изобретения интегральной схемы), в процессе подготовки выступления Гордоном Муром (одним из основателей Intel). Он высказал предположение, что число транзисторов на кристалле будет удваиваться каждые 24 месяца. Представив в виде графика рост производительности запоминающих микросхем, он обнаружил закономерность: новые модели микросхем разрабатывались спустя более или менее одинаковые периоды (18—24 мес.) после появления их предшественников, а ёмкость их при этом возрастала каждый раз примерно вдвое. Если такая тенденция продолжится, заключил Мур, то мощность вычислительных устройств экспоненциально возрастёт на протяжении относительно короткого промежутка времени.

Использование нанотехнологии в электронике и компьютерной технике привело к прогрессу в следующих областях:

- Производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низких энергопотреблением и значительно более высокой производительностью.
- Использование более высоких частот передачи и более эффективное использование частот оптического диапазона позволит не менее чем в десять раз расширить диапазон частот.
- Создание запоминающих устройств малого размера с мультитерабитным объемом памяти даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров.

Медицина и здравоохранение. Получены данные о том, что применение наноустройств и наноструктурных поверхностей может на порядок повысить эффективность анализа в столь трудоемкой области биологии, как расшифровка генетического кода. Развитие методов определения индивидуальных генетических особенностей привело к революции в диагностике и лечении болезней. Помимо оптимизации назначения лекарственных препаратов, нанотехнология позволила разработать новые методы доставки лекарств к больным органам, а также значительно увеличить степень их лечебного воздействия. Достижения нанотехнологий используются в исследованиях по клеточной биологии и патологии. Развитие новых аналитических методик, пригодных для работы в нанометровом масштабе, значительно повысило эффективность исследований химических и механических свойств клеток (включая деление и движение), а также позволило измерять характеристики отдельных молекул. Эти новые методики стали существенным дополнением методик, связанных с исследованием функционирования живых организмов. Кроме того, регулируемое создание наноструктур приводит к созданию новых биосовместимых материалов с повышенными характеристиками. Молекулярные составляющие биологических систем (белки, нуклеиновые

кислоты, липиды, углеводы и их биологические аналоги) являются примерами материалов, чья структура и свойства определяются в наномасштабе. Многие природные наноструктуры и наносистемы образуются при помощи биологических методов самосборки. Искусственные неорганические и органические наноматериалы могут вводиться в клетки, использоваться для диагностики (например, с помощью создания визуализируемых квантовых «точек») и применяться в качестве их активных компонентов.

Повышение объема памяти и быстродействия ЭВМ с помощью нанотехнологий позволило перейти к моделированию макромолекулярных сеток в реальном окружении. Такие расчеты чрезвычайно важны для разработки биосовместимых трансплантатов и новых типов лекарств. Перечислим некоторые перспективные применения нанотехнологий в биологии:

- Быстрая и эффективная расшифровка генетических кодов, что представляет интерес для диагностики и лечения.
- Эффективное и более дешевое медицинское обслуживание с использованием дистанционного управления и устройств, работающих внутри живых организмов
- Новые методы введения и распределения лекарств в организме, что имело бы большое значение для повышения эффективности лечения (например, доставка препаратов к определенным местам в организме)
- Разработка более стойких и не отторгаемых организмом искусственных тканей и органов
- Разработка сенсорных систем, которые могли бы сигнализировать о возникновении болезней внутри организма, что позволило бы врачам заниматься не сколько лечением, сколько диагностикой и предупреждением заболеваний.

Аэронавтика и космические исследования. Развитие космической техники сдерживается высокой стоимостью вывода грузов на орбиту, особенно для полетов на большие расстояния (например, за пределы Солнечной системы). Эти сложности стимулируют поиски новых методов снижения размеров и массы космических аппаратов, а также повышения эффективности систем запуска. Многие из возникающих при этом проблем могут быть решены при использовании наноструктурных материалов и устройств. В частности, такие материалы могут быть особенно полезны при изготовлении легких, прочных и термостойких деталей самолетов, ракет, космических станций и исследовательских зондов для дальних космических полетов. Более того, возможно, в условиях космического пространства (отсутствие гравитации, высокий вакуум) удастся организовать исследования или даже производство таких наноструктур и наносистем, которые нельзя получить на Земле. Область возможных применений нанотехнологии в авиации и космической технике очень широка, наиболее перспективными представляются следующие направления:

- Разработка высококачественной и стойкой к воздействию радиации вычислительной техники с низким энергопотреблением
- Создание наноаппаратуры для миниатюрных космических аппаратов
- Разработка нанодатчиков и наноэлектронных устройств для авиационной техники
- Создание термоизоляционных и износостойких покрытий на основе наноструктурных материалов.

Окружающая среда и энергетика. Нанотехнология в перспективе может существенно повлиять на развитие методов получения, аккумуляции и эффективного использования энергии. Наноприборы могут также использоваться для контроля над состоянием окружающей среды, нахождения источников загрязнения и развития экологически чистых производственных процессов с минимальным выбросом вредных отходов. Внедрение нанотехнологии должно привести к улучшению методов управления производством и заметному снижению энергопотребления. Фактически, в некоторых производствах наноструктуры уже используются, но их применение сдерживается недостаточным развитием аналитических методик, пригодных для работы в нанометровом масштабе. В качестве примера можно указать следующие промышленные процессы, непосредственно связанные с нанотехнологиями и наноматериалами:

- В химической промышленности осуществлена программа по использованию кристаллических материалов в качестве носителей для катализаторов (размер пор порядка 1 нм)
- Фирма “Мобил Ойл” разработала новый нанопористый материал МСМ-4 (с размером пор от 10 до 100 нм) и использует для отделения мелкодисперсных загрязняющих агентов
- Разработаны армированные наночастицами полимерные материалы для замены металлических элементов автомобильных конструкций, что приведет к снижению потребления бензина и уменьшения выбросов CO₂
- Использование наночастиц вместо сажи как компонентов автомобильных шин позволит организовать экологически более чистое производство.

В будущем наноструктурные материалы будут применяться для переработки отходов промышленности и ядерной энергетики.

Проблемы национальной безопасности. Основные направления для национальной обороны:

- Исследования в области информационных технологий
- Разработка сложных систем “виртуальной реальности”, основанных на наноэлектронике. Такие системы необходимы для создания новых методик подготовки персонала

- Исследования в автоматике и робототехнике, направленные на уменьшения численности персонала, снижения риска для военнослужащих и повышения эффективности военной техники
- Разработка более легких и прочных материалов для боевой техники
- Разработка улучшенных датчиков химического, биологического и ядерного оружия.

Наука и образование. Научные и технические аспекты исследований, связанных с наноструктурами, имеют огромное значение для многих дисциплин, в том числе физики, химии, биологии, материаловедения, математики и техники. Многие науки в процессе своего развития сталкиваются с проблемами наноструктур, поэтому работы в этой области будут способствовать их развитию и взаимообогащению. Междисциплинарные научные исследования и смешанные учебные курсы должны в будущем привести к созданию новых научных дисциплин и отраслей знаний.

Другие возможные применения нанотехнологии. В будущем ожидается проникновение нанотехнологий в различные сферы общественной жизни, включая следующие:

- более легкие и безопасные транспортные системы;
- охрана окружающей среды;
- разработка новых методик расследования преступлений;
- разработка новых методов печати и защиты ценных бумаг.

I.2. Что такое нанохимия?

Вещество может значительно изменять свои химические свойства и реакционную способность в зависимости от количества атомов в исследуемом образце и его размера[4,8].

Первым обратил на это внимание известный ученый XIX века Майкл Фарадей, сумевший получить коллоидную суспензию, состоящую из крошечных частиц золота. В отличие от своего компактного состояния, имеющего всем знакомый желтоватый блеск, полученный образец был фиолетового цвета. Это говорит о том, что отражающие свойства золота изменяются при уменьшении размеров его частиц.

Количество атомов в частице даже назвали “третьей координатой” таблицы Менделеева (наряду с группой и рядом).

Нанохимия - область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров.

Одна из приоритетных задач нанохимии – установление связи между размером наночастицы и её свойствами.

Нанохимия находится в стадии быстрого развития, поэтому при её изучении постоянно возникают вопросы, связанные с понятиями и терминами. Четкие различия между терминами “кластер”, “наночастица” и “квантовая точка” пока не сформулированы. Термин “кластер” чаще используют для частиц содержащих небольшое число атомов, термин “наночастицы” – для более крупных агрегатов атомов и распространен для описания свойств металлов и углерода. Под понятием “квантовая точка” обычно подразумеваются частицы полупроводников и островков, где квантовые ограничения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства.

Кластеры (от англ. cluster, букв. - пучок, рой, скопление), группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсные частицы. По числу атомов металла, образующих остов кластерного соединения, - нуклеарности (q)-кластеры делят на малые (q = 3-12), средние (q = 13-40), крупные (q=41-100) и сверхкрупные, "гигантские" (q>100).

Кластеры и наночастицы обладают высокой химической активностью и способны вступать в реакции с другими веществами практически без какой либо дополнительной энергии. Избыточность энергия таких частиц объясняется некомпенсированностью связей их поверхностных атомов. Большой вклад в поверхностных атомов в энергию системы. Это объясняет поверхностное натяжение и капиллярный эффект. Избыточность энергии существенно влияет на температуру плавления, растворимость, электропроводность, окисленность, токсичность, взрывоопасность и т.д.

I.3. Классификация объектов нанохимии

В науке немало попыток классифицировать объекты нанохимии. Таблица I.1 поможет не запутаться в определениях.

Таблица I.1

Объекты нанохимии

Фазовое состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0.1 – 0.3	0.3 – 10	10 – 100	свыше 100
Кол-во атомов	1 – 10	10 – 10 ⁶	10 ⁶ – 10 ⁹	свыше 10 ⁹

Однако, количество атомов, определяющих верхнюю границу наночастиц, индивидуально для каждого соединения.

По геометрическому принципу (мерности) нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения. Одни исследователи предлагают мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры ("по макроразмерности"). Другие берут за основу количество наноскопических измерений ("по наноразмерности"). Последняя

более логически обоснованная. Мы попробуем ввести классификацию, интегрирующую оба подхода (табл. I.2).

Таблица I.2

Объединенная классификация объектов нанохимии

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100нм	Количество измерений более 100нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100нм	3 – мерный объект	0 – мерный объект	квантовые точки , фуллерены, коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100нм, а длина сколь угодно велика	2 – мерный объект	1 – мерный объект	квантовые нити (проволоки) , нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры и нанопоры
Только один размер (толщина) менее 100нм, а длина и ширина сколь угодно велики	1 – мерный объект	2 – мерный объект	квантовые ямы , нанопленки и нанослои
Все три измерения превышают 100нм	0 – мерный объект	3 – мерный объект	обычные макротела

Квантовая точка (КТ) - это трехмерная потенциальная яма для квантовой частицы, ограничивающая движение последней в трех направлениях, и имеющая размеры порядка длины волны де-Бройля квантовой частицы.

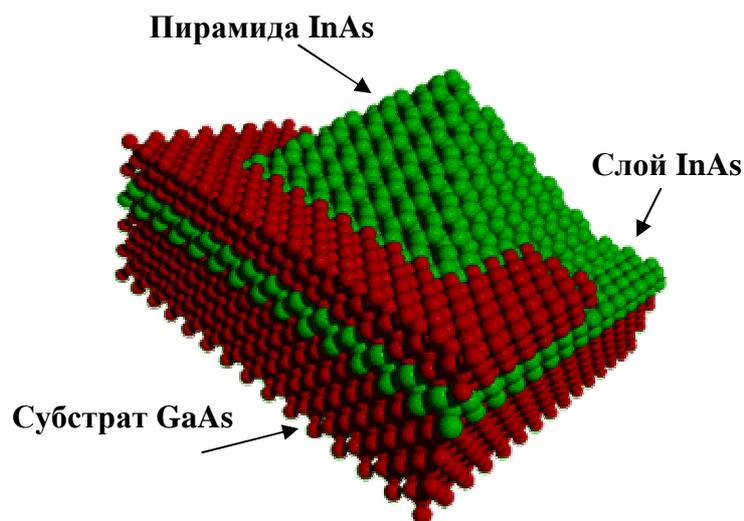


Рис. I.2. Квантовая точка

Физически КТ могут быть реализованы в виде двойной гетероструктуры, в которой узкозонный полупроводник вставлен в матрицу широкозонного в виде малого включения. Тогда трехмерная квантовая яма (или КТ) образуется для носителей заряда в области узкозонного полупроводника.

Такие КТ могут быть получены, например, в методе МПЭ при выращивании узкозонного рассогласованного по параметру кристаллической решетки материала на широкозонном материале. При этом образуются островки узкозонного материала малого

ного по параметру кристаллической решетки материала на широкозонном материале. При этом образуются островки узкозонного материала малого

размера. Островки должны быть покрыты широкозонным материалом. Схематично рост КТ в виде пирамидок изображен на рисунке.

Квантовая проволока — это двумерная потенциальная яма для квантовой частицы, размеры которой в двух пространственных направлениях \sim длины волны де-Бройля квантовой частицы. Характерной особенностью нормального к оси квантовой проволоки движения квантовой частицы является то, что набор возможных (разрешенных) значений энергии движения в данных направлениях дискретен.

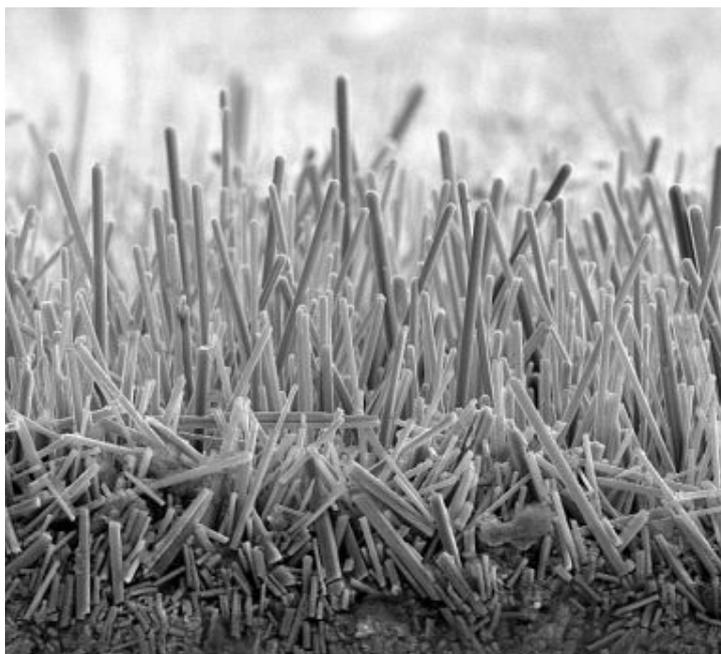


Рис. I.3. Квантовые нити (манганитные висеры)

Квантовая яма - это одномерная потенциальная яма

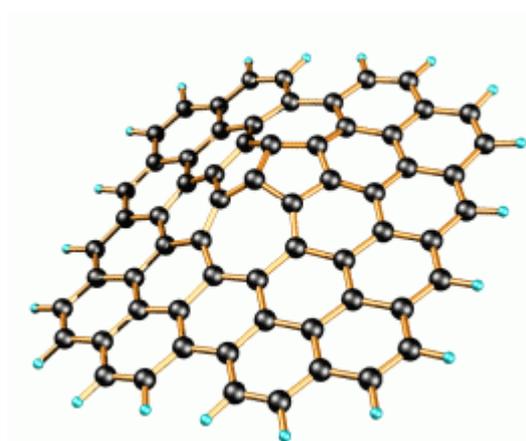


Рис. I.4. Графен - нанопленка толщиной в один атом

для квантовой частицы, размеры которой \sim длины волны де-Бройля квантовой частицы. Характерной особенностью движения квантовой частицы в квантовой яме является то, что набор возможных (разрешенных) значений её энергии дискретен.

I.4. Основные типы нанобъектов и наносистемы на их основе

Среди огромного разнообразия наночастиц можно выделить несколько наиболее известных нанобъектов, формирующих наносистемы в различных агрегатных состояниях (табл. I.3).

I.4.1. Фуллерены

Фуллерены, бакиболы или букиболы — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники,

составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Первоначально данный класс соединений был ограничен лишь структурами, включающими только пяти- и шестиугольные грани. Заметим, что для существования такого замкнутого многогранника, построенного из n вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани, согласно теореме Эйлера для многогранников, утверждающей справедливость равенства $|n| - |e| + |f| = 2$ (где $|n|$, $|e|$ и $|f|$ соответственно количество вершин, ребер и граней), необходимым условием является наличие ровно 12 пятиугольных граней и $n/2 - 10$ шестиугольных граней[4,8].

Таблица I.3

Основные объекты нанохимических исследований

Наночастицы	Наносистемы*
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Нанотрубки	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Неорганические нанокристаллы	Аэрозоли, коллоидные растворы
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра - Блоджетт	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурированные пленки

* Под *наносистемой* понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде.

История открытия фуллеренов

1985 году группа исследователей — Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хит и О’Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам состоящими из 60 и 70 атомов углерода[1]. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам C_{60} и C_{70} и выдвинули гипотезу, что молекула C_{60} имеет форму усечённого икосаэдра симметрии I_h (рис. I.5). Для молекулы C_{70} была предложена структура с более вытянутой эллипсоидальной формой симметрии

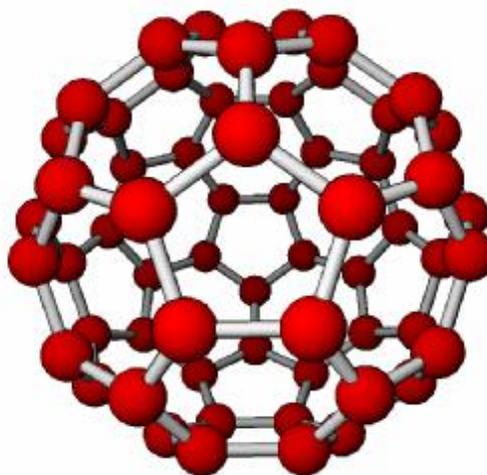


Рис. I.5. Молекула фуллерена C_{60}

D_{5h} . Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а наиболее распространённая молекула C_{60} — бакминстерфуллерена, по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов.

Следует отметить, что открытие фуллеренов имеет свою предысторию: возможность их существования была предсказана ещё в 1971 году в Японии[2] и теоретически обоснована в 1973 году в России[3]. За открытие фуллеренов Крото, Смолли и Керлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии[4]. В течение ряда лет эти соединения интенсивно изучали в лабораториях разных стран, пытаясь установить условия их образования, структуру, свойства и возможные сферы применения. Установлено, в частности, что фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах — их раньше просто не замечали.

Структурные свойства фуллеренов

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов — фуллерен C_{60} , в котором углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч. Так как каждый атом углерода фуллерена C_{60} принадлежит одновременно двум шести- и одному пятиугольнику, то все атомы в C_{60} эквивалентны. Однако не все связи С-С имеют одинаковую длину. Связь $C=C$, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1.39 Å, а связь С-С, общая для шести- и пятиугольника, длиннее и равна 1.44 Å [5]. Кроме того, связь первого типа двойная, а второго — одинарная, что существенно для химии фуллерена C_{60} .

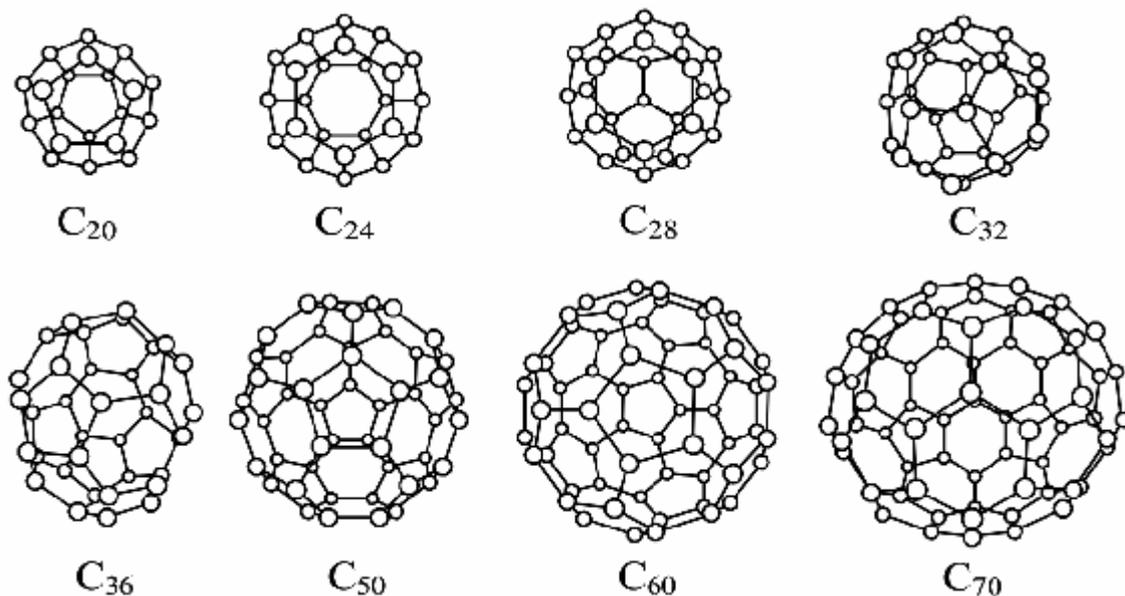


Рис. 1.6. Семейство фуллеренов C_{20} – C_{70}

Следующим по распространённости является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} , в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби.

Так называемые высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить C_n , $n=74, 76, 78, 80, 82$ и 84 .

Как объяснить стабильность некоторых наночастиц, например фуллеренов и нанотрубок? Несмотря на свои нанометровые размеры, они превосходно существуют “по одиночке”, не стремясь объединяться. Ввиду этой уникальной способности, фуллерены, нанотрубки и некоторые другие наночастицы были названы “магическими”, а количество входящих в них атомов – “магическими числами”. Например, для щелочных металлов магические числа – 8, 20, 40, для d-переходных металлов – 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров – 60, 70, 90 и т.д (рис. I.6).

Физические свойства и прикладное значение фуллеренов

Фуллериты

Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, называются фуллеритами. Наиболее изученная система такого рода — кристалл C_{60} , менее — система кристаллического C_{70} . Исследования кристаллов высших фуллеренов затруднены сложностью их получения. Атомы углерода в молекуле фуллерена связаны σ - и π - связями, в то время как химической связи (в обычном смысле этого слова) между отдельными молекулами фуллеренов в кристалле нет. Поэтому в конденсированной системе отдельные молекулы сохраняют свою индивидуальность. Молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, определяя в значительной мере макроскопические свойства твёрдого C_{60} (рис.I.7).

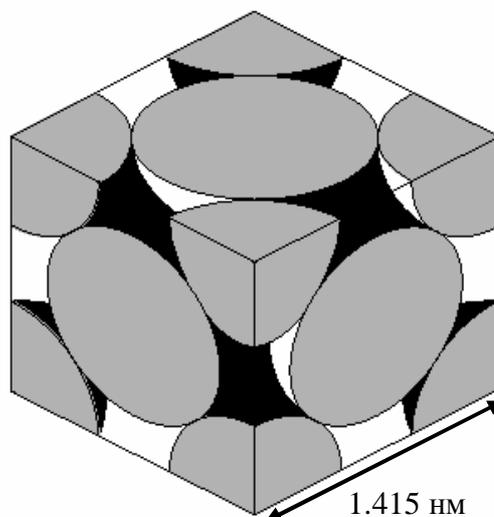
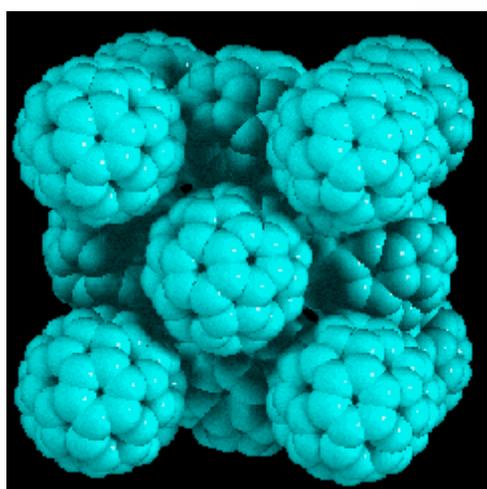


Рис. I.7. Кристалл C_{60} (ГЦК)

При комнатных температурах кристалл C_{60} имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решётку с постоянной 1.415 нм, но при понижении температуры происходит фазовый переход первого рода ($T_{кр} \approx 260$ К) и кристалл C_{60} меняет свою структуру на простую кубическую (постоянная решётки 1.411 нм). При температуре $T > T_{кр}$ молекулы C_{60} хаотично вращаются вокруг своего центра равновесия, а при её снижении до критической две оси вращения замораживаются. Полное замораживание вращений происходит при 165 К.

Эндоэдральные соединения

Приведем еще один пример, связанный с возникновением нового раздела химии фуллеренов - химии эндоэдральных соединений[9]. При образовании фуллереновых молекул в результате испарения графита в вольтовой дуге в атмосфере гелия внутри молекулы может оказаться атом инертного газа. Однако такие комплексы, как $He@C_{60}$, теряют инертный газ при обычных условиях приблизительно за 90 мс. Специфика строения эндоэдральных соединений привела к созданию определенной символики обозначения их состава, в частности символом @ обозначается наличие какого либо атома или группы атомов внутри молекулы.

Если в составе графита присутствуют, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава $La@C_{60}$, $La@C_{70}$, $La@C_{74}$ или $La@C_{82}$ (рис. I.8а). Описаны эндоэдральные комплексы иттрия, скандия (рис. I.8б), церия, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и других элементов. Интересно отметить, что невысокий выход C_{82} при дуговом синтезе повышается в присутствии солей лантана, так как получается комплекс $La@C_{82}$. Исследования показали, что атом металла внутри находится в степени окисления + 3, а фуллереновая оболочка заряжена отрицательно: то есть эндоэдральный комплекс одновременно оказывается и комплексом с переносом заряда.

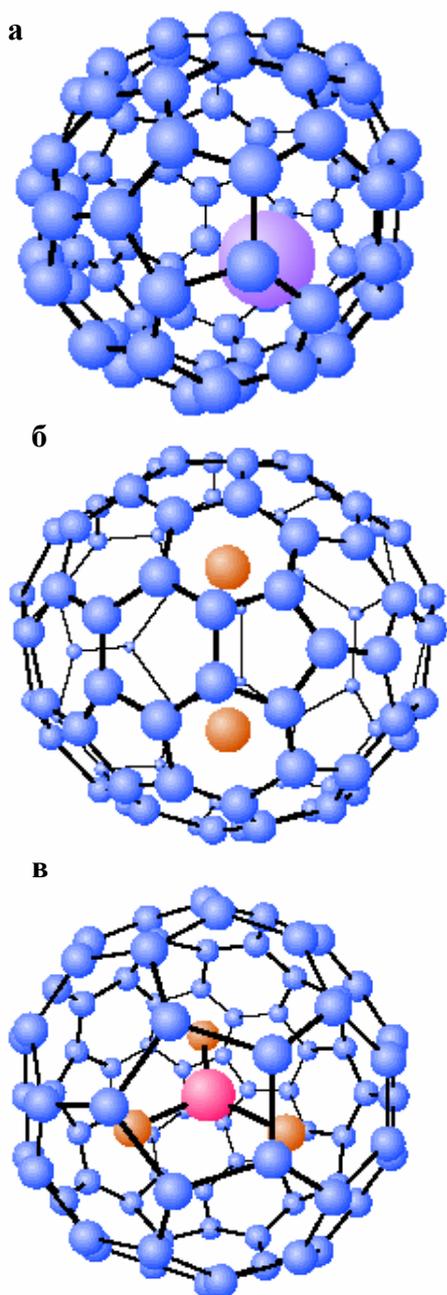


Рис. I.8. Эндоэдральные соединения:
а- $La@C_{82}$, б - $Sc_2@C_{82}$,
в - $Sc_3N@C_{80}$

«Неклассические» эндофуллерены

Триметалнитридные эндофуллерены отличаются от “классических” тем, что содержат внутри фуллереновой клетки атомы не одного, а нескольких типов, например металл и азот или металл и углерод и т.п. Они синтезируются электродуговым методом в миллиграммовых количествах, достаточных для изучения их кристаллической структуры и прочих свойств. Первый представитель этого семейства, $Sc_3N@C_{80}$ (рис. 1.8в), оказался диамагнитным. Позже были синтезированы $Ho_3N@C_{80}$ и $Tb_3N@C_{80}$, в которых ионы металла (Ho, Tb) частично сохраняют магнитные моменты, ориентируясь параллельно связи M–N под воздействием сильного лигандного поля в кластере M_3N .

К настоящему времени семейство “неклассических” эндофуллеренов значительно расширилось. Синтезированы $Sc_2C_2@C_{82}$, $Sc_3C_2@C_{80}$, $Y_2C_2@C_{82}$. Синтезирован $ScYErN@C_{80}$ с четырехгетероатомным кластером внутри. В нем фуллереновая клетка имеет симметрию икосаэдра, а кластер ScYErN совершает быстрое вращение. Предположительно, 6 электронов от этого кластера переносятся на фуллереновую оболочку, орбитали которой оказываются полностью заполненными, что обеспечивает молекулам этого эндофуллерена исключительно высокую стабильность. Один из важных результатов этих исследований — установлено, что реакционная способность фуллереновой оболочки существенно зависит от природы захваченного кластера атомов.

1.4.2. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки — протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой[4-6].

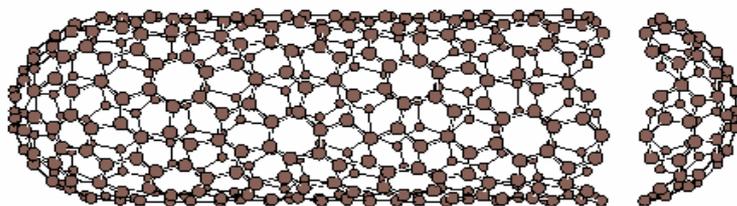


Рис. 1.9. Идеализированная модель однослойной углеродной нанотрубки

Что касается углеродных нанотрубок, то невозможно назвать точную дату их открытия. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок японским исследователем Иджимой в 1991г., существуют более ранние свидетельства их открытия. Так, например в 1974—1975гг. Эндо и др. опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 Å, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 в

Nature была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в 1953г. Годом ранее, в 1952, в статье советских учёных Радушкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Эти исследования также не были продолжены.

Существует множество теоретических работ по предсказанию данной аллотропной формы углерода.

Структура нанотрубок.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название *хиральность*. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m,n)(рис. I.10), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Сказанное иллюстрирует рисунок, где показана часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью.

Индексы хиральности однослойной трубки определяют её диаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3d_0}{p}$$

где $d_0=0.142$ нм – расстоянием между атомами углерода в гексагональной сетки графита. Приведенное выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить её хиральность.

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью (10,10).

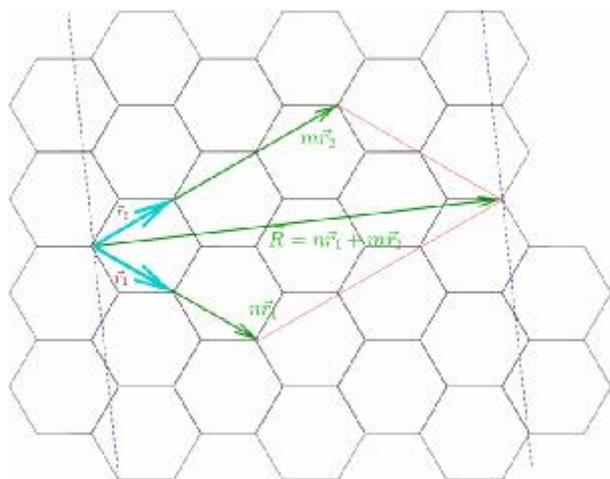


Рис. I.10. Модель образования нанотрубок при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графена

нанотрубки с хиральностью (10,10). Проведенные расчеты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также имеют повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 году, когда впервые был осуществлен синтез нанотрубок с $D=1.36$ нм, что соответствует хиральности (10,10).

Для получения нанотрубки (n, m) , графитовую плоскость (графен) надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора R .

Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя числами n и m , задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решётки. Это проиллюстрировано на рис. I.11.

По значению параметров (n, m) различают:

- 1) «кресло» или «зубчатые» (armchair) $n=m$
- 2) зигзагообразные (zigzag) $m=0$ или $n=0$
- 3) спиральные (хиральные) нанотрубки $m \neq n$

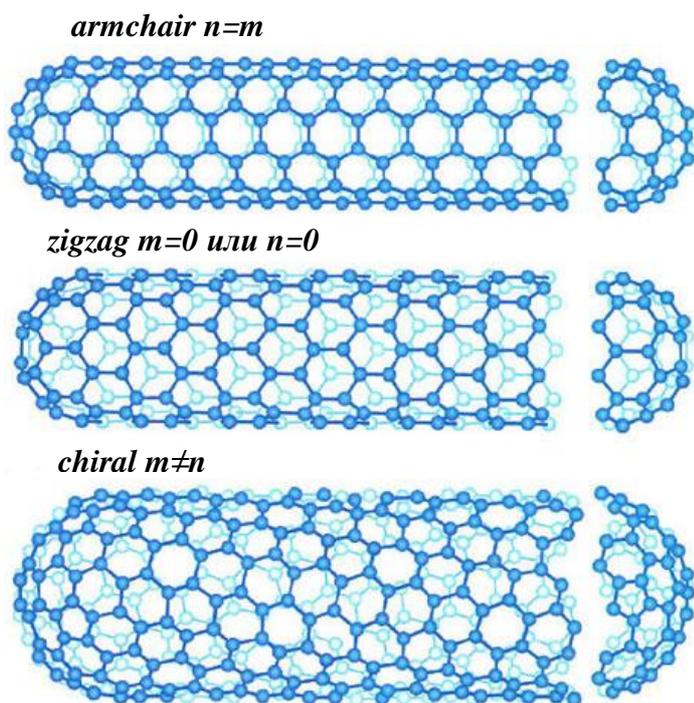


Рис. I.11. Структура нанотрубок углерода

При зеркальном отражении (n, m) нанотрубка переходит в (m, n) нанотрубку, поэтому, трубка общего вида зеркально несимметрична. Прямые же нанотрубки либо переходят в себя при зеркальном отражении (конфигурация «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота.

Различают металлические и полупроводниковые углеродные нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и

возрастает при повышении температуры. Полупроводниковые свойства у трубки появляются из-за щели на уровне Ферми. Трубка оказывается металлической, если $(n-m)$, делённое на 3, даёт целое число. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло».

Многослойные нанотрубки

В реальных условиях трубки нередко получают многослойными, то есть представляют собой несколько однослойных нанотрубок. Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок показано на рис. I.12.

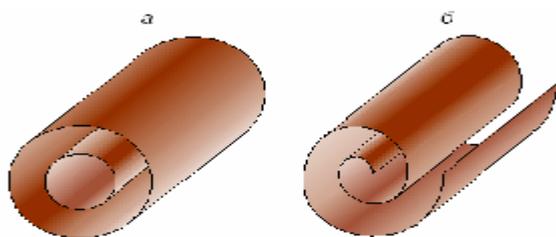


Рис. I.12. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а – русская матрешка; б – свиток

Структура, представленная на рис. I.12а, получила название русской матрешки (russian dolls). Она представляет собой коаксиально вложенных друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки.

Структура, показанная на рис. I.12б, напоминает скатанный рулон или свиток. Для всех рассмотренных структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0.34 нм.

I.4.3. Объекты супрамолекулярной химии

Впервые термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1978 г. лауреатом Нобелевской премии французским химиком Жаном-Мари Леном и определен как «химия, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами». Приставка «супра» соответствует русской приставке «над».

Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия (Supramolecular chemistry) — междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий.

Объектами супрамолекулярной химии являются супрамолекулярные ансамбли, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, т. е. имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке. Одной из фундаментальных проблем современной химии является направленное конструирование таких систем, создание из молекулярных «строительных блоков» высокоупорядоченных супрамолекулярных соединений с заданной структурой и свойствами. Супрамолекулярные образования характеризуются пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой, «супраструктурой», а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. В целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы.

Супрамолекулярную химию можно разделить на две широкие, частично перекрывающиеся области, в которых рассматриваются соответственно:

1) супермолекулы — хорошо определённые, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счёт межмолекулярной

ассоциации нескольких компонентов (рецептора и субстрата(ов)) в соответствии с некоторой «программой», работающей на основе принципов молекулярного распознавания;

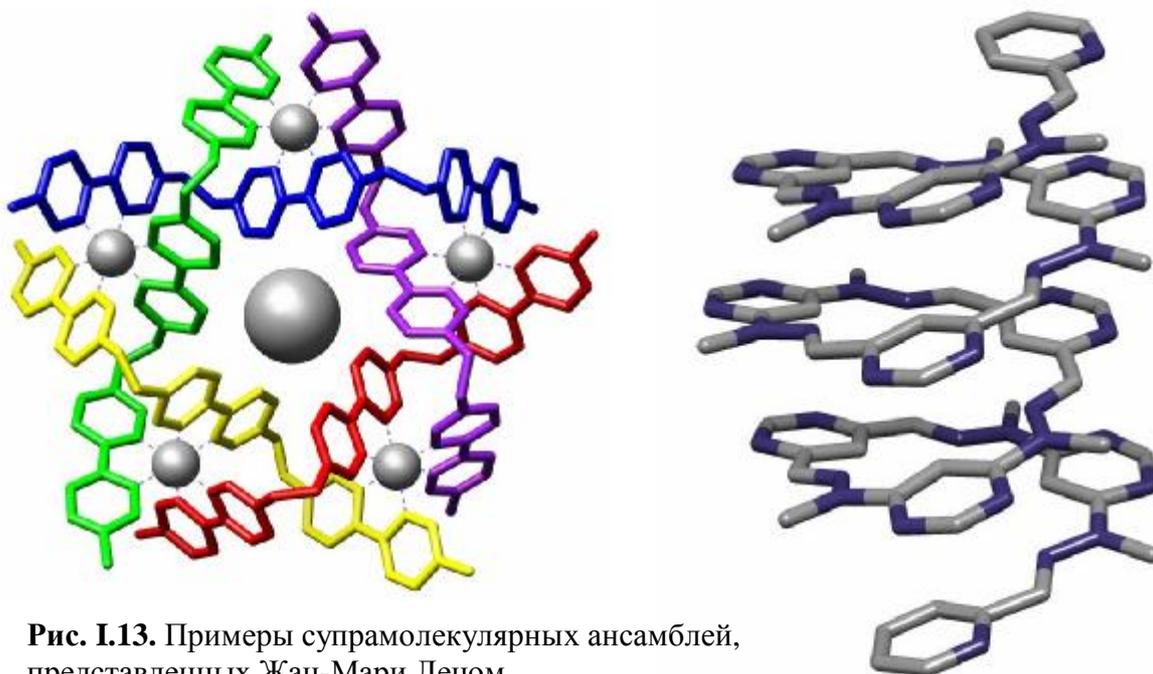


Рис. I.13. Примеры супрамолекулярных ансамблей, представленных Жан-Мари Леном

2) супрамолекулярные ансамбли — полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации неопределённо большого числа компонентов в специфическую фазу, характеризующуюся более или менее определённой организацией на микроскопическом уровне и макроскопическими свойствами, зависящими от природы фазы (плёнка, слой, мембрана, везикула, мезоморфная фаза, кристалл и т. д.)(рис.I.13).

Среди многочисленных объектов супрамолекулярной химии, таких как каликсарены, ротаксаны, краун-эфир, кукурбитурилы интересно остановиться на последнем классе соединений в связи с уникальностью их свойств.

Кукурбитурил — тривиальное название органического макроциклического кавитанда состава $(C_6H_6N_4O_2)_6$, построенного из шести гликольурильных фрагментов, соединённых через метиленовые мостики. Кукурбитурил был впервые получен в 1905 г. путём конденсации в кислой среде формальдегида и гликольурила (продукта конденсации мочевины и глиоксаля). Однако методы того времени не позволили правильно определить его состав и структуру. Впервые кристаллическая структура этого соединения была определена только в 1981 г. По данным РСА, кукурбитурил представляет собой макроциклический кавитанд, имеющий форму полого бочонка, в плоскости дна и крышки которого находятся атомы кислорода карбонильных групп (порталы). Своё тривиальное название — кукурбитурил (cucurbituril) — этот кавитанд получил в связи с внешним сходством формы молекулы с тыквой (лат. cucurbitus)(рис.I.14).

Размеры внутренней полости молекулы кукурбитурила (высота $\sim 6 \text{ \AA}$, внутренний диаметр $\sim 5,5 \text{ \AA}$) позволяют включать небольшие органические молекулы или ионы (образуя комплексы гость—хозяин), а образованные карбонильными группами порталы (диаметры порталов составляют $\sim 4 \text{ \AA}$) способны связывать катионы металлов. Определение строения кукурбитурила дало импульс широкому исследованию этого соединения как макроциклического кавитанда. Кукурбитурил образует стабильные соединения включения с аминами и диаминами, алкил- и бензиламмониевыми ионами, молекулами красителей.

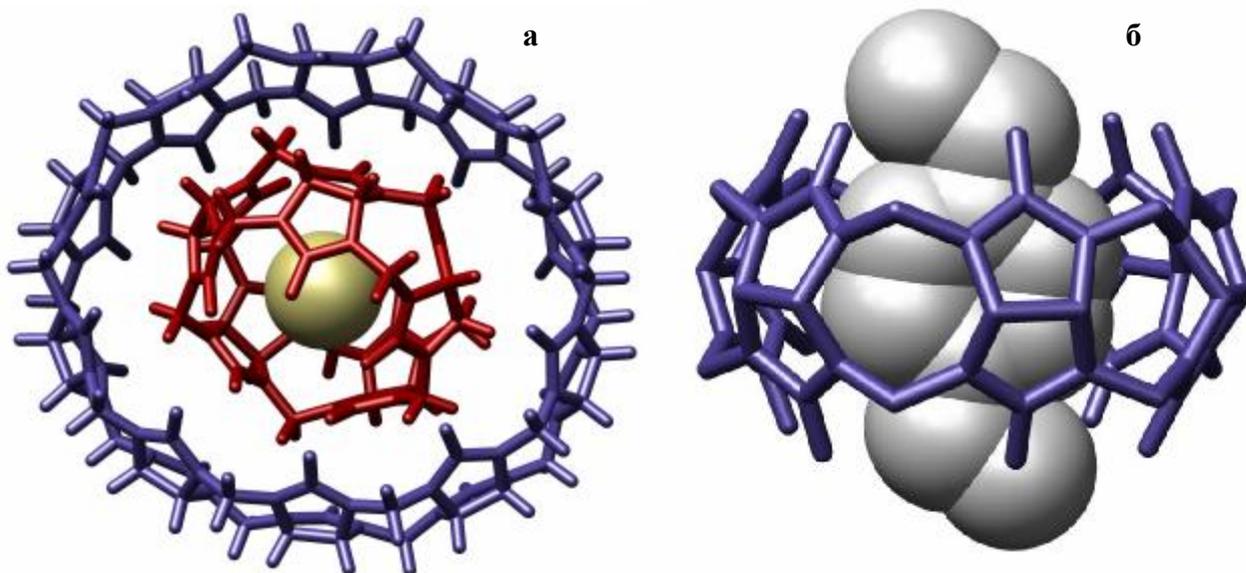


Рис. 1.14. Примеры кукурбитурилов: **а**- супрамолекулярный комплекс иона хлора, кукурбит[5]урилла и кукурбит[10]урилла; **б**- соединение типа гость-хозяин р-ксилиламмония, связанного с кукурбитурилом.

Гомологи, номенклатура

Кукурбитурил является родоначальником нового класса макроциклических кавитандов с жёсткой молекулярной структурой — кукурбитурилов. Представители этого класса отличаются от родоначальника размером макроцикла (числом гликольурильных фрагментов) и заместителями в экваториальном кольце молекулы. На сегодняшний день известны кукурбитурилы с числом гликольурильных фрагментов от 5 до 10. Поскольку систематическое название кукурбитурилов очень громоздко, для обозначения этих соединений разработали специальную номенклатуру, сходную с той, что применяется для каликсаренов: количество гликольурильных фрагментов указывается числом в квадратных скобках в середине, а количество и тип заместителей в экваториальной области обозначается приставкой в начале названия. Например, новое номенклатурное название кукурбитурила, построенного из 6 гликольурильных фрагментов, будет кукурбит[6]урил, а название соединения, построенного из 5 гликольурильных фрагментов, в котором атомы водорода экваториальных СН-групп заменены на метильные — декаметилкукурбит[5]урил.

Свойства кукурбит[*n*]урилов зависят от размера молекулы макроцикла, типа и числа заместителей в экваториальном кольце. С ростом числа гликольурильных фрагментов увеличивается размер внутренней полости, что приводит к возможности образования комплексов гость—хозяин либо с большим числом малых молекул-гостей, либо с гостями большего размера. Варьируя заместители в экваториальном кольце можно добиться повышения растворимости кавитанда в разных средах. Следует отметить, что кукурбит[5]урил и кукурбит[7]урил, имеющие нечетное количество гликольурильных фрагментов, в отличие от остальных гомологов хорошо растворимы в воде.

I.4.4. Неорганические наноматериалы

I.4.4.1. Вискеры

Вискеры (от англ. whisker – волос, шерст; “усы”, неорганические волокна) – это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000(рис.I.3,I.15).

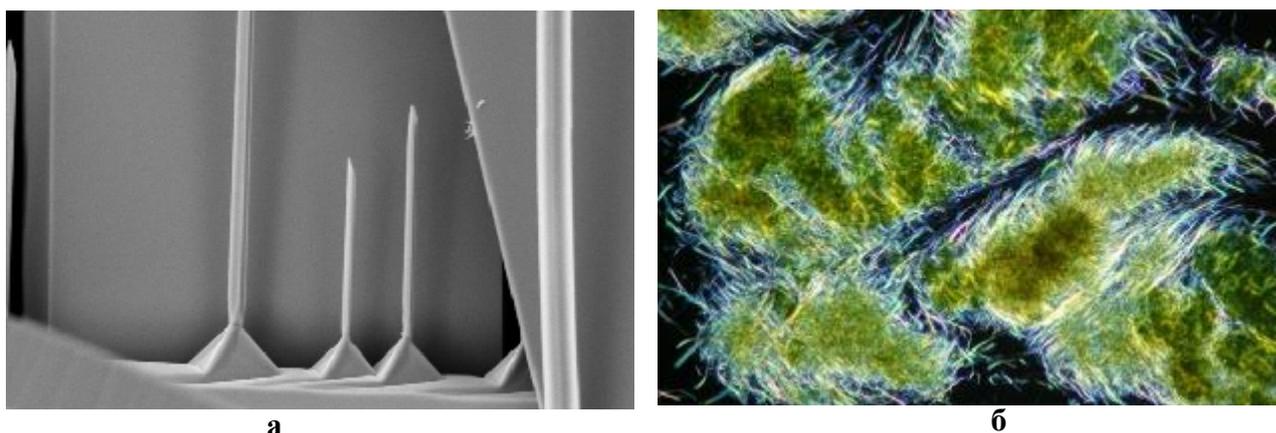


Рис. I.15. Вискеры: а- нитевидных кристаллов диоксида олова, б - оптическая фотография нановискеров проводящих ванадиевых бронз

Вискеры являются одним из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Они, как правило, имеют совершенное, почти идеальное бездислокационное строение, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближает их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Вискеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, они обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. Получение “усов” сверхчистых металлов и алмаза, нитевидных кристаллов кремния или сверхпроводящих вискеров $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ стало классикой современной химии функциональных материалов. Подобная необычная форма кристаллов интересна не только с точки зрения исследования механизма ее образования, но из-за своих специфических физико-химических характеристик.

Представляя собой одномерную кристаллическую систему, вискеры могут найти широкий диапазон применений.

Несмотря на то, что нитевидные кристаллы известны более полувека, вискеры технически используются достаточно однобоко – в основном, как армирующие волокна. Подавляющее большинство из них применяются исключительно для создания конструкционных композитных материалов с улучшенными механическими свойствами (углеродные волокна, SiC, Al₂O₃), при этом объемы производства достигают значительных величин. В последнее время развивается направление, связанное с практическим использованием классических кремниевых вискеро в качестве острий для атомно-силовой, магнито-силовой микроскопии и АСМ для биологических применений. Упорядоченные ансамбли нановискеро можно рассматривать в качестве систем с уникальными оптическими свойствами, в которых проявляются квантовые эффекты (квантовые точки, квантовые нити).

Вискеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних открытых полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникального сочетания выдающихся механических свойств и суперионной проводимости. К достоинствам потенциальных электродов из нитевидных кристаллов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна.

I.4.4.2. Манганиты

Манганиты – соединения с эффектом гигантского магнетосопротивления (ГМС).

Начиная с двадцатых годов прошлого столетия было известно, что электроны, создающие ток в электрической цепи, обладают и собственным магнитным моментом, спином. Однако в практических целях это никак не использовалось. С приходом нового тысячелетия появилась новая отрасль науки — магнитоэлектроника, или, как теперь принято ее называть, — спинтроника, занятая изучением и практическими приложениями спина электрона.

В наше время спинтроника изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в металлических и полупроводниковых структурах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера. А началось славное шествие спинтроники с исследования магнитных и электрических свойств многослойных пленок, состоящих из чередующихся магнитных и немагнитных материалов.

Значительные успехи в получении и исследовании тонких металлических пленок, достигнутые в конце XX века, привели к открытию целого ряда новых

явлений, которые интересны как для фундаментальной физики, так и для практического применения. Совершенствование технологий позволило синтезировать новые магнитные материалы с уникальной структурой и составом, а возможность получения ультратонких слоев магнитных и немагнитных материалов с резкими границами раздела — обеспечить их кардинально новые магнитные и электрические свойства. В таких материалах возникает ряд уникальных физических

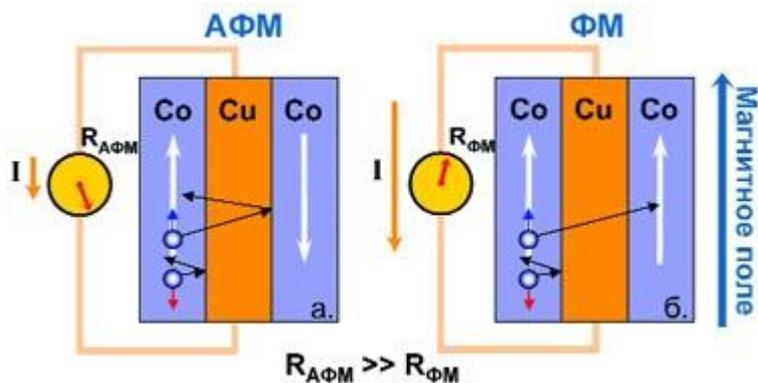


Рис. I.16. Явление гигантского магнитосопротивления

явлений, обусловленных тем, что магнитные моменты в трехслойной пленке могут быть параллельны (ферромагнитная [ФМ] конфигурация) или антипараллельны (антиферромагнитная [АФМ] конфигурация), что показано на рис. I.16.

В ферромагнитных материалах выделяют два типа электронов в зависимости от ориентации их спина: «спин-вверх» и «спин-вниз». На рисунке направление спина обозначено синими и красными стрелками. Оказалось, что если ориентация спина не совпадает с магнитным моментом слоя (АФМ-конфигурация), то электрон не может попасть в этот слой, и электросопротивление становится больше. После перехода конфигурации из антиферромагнитной в ферромагнитную при возрастании внешнего магнитного поля электрон способен перескочить в смежный слой, и сопротивление значительно уменьшается. Этот эффект называется гигантским магнитосопротивлением (ГМС).

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) повлекло за собой поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью

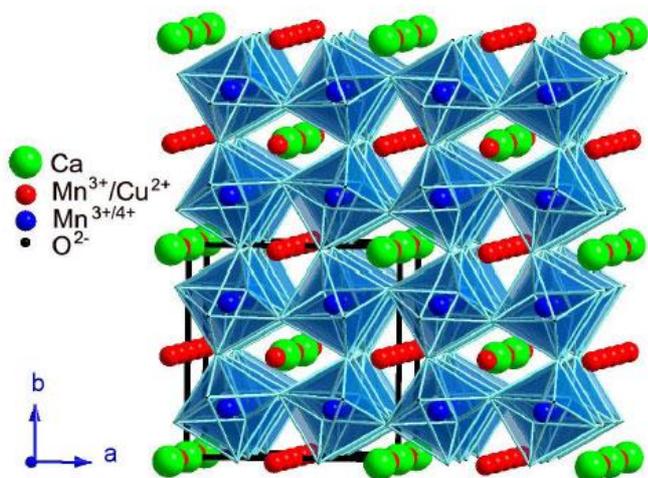


Рис. I.17. Структура манганитов семейства $\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$

их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, в сенсорах магнитного поля. Эффект КМС обнаружен в семействе манганитов с общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln — РЗЭ, A — щелочной или щелочноземельный элемент) со структурой перовскита. Для этого класса материалов основным механизмом переноса заряда является механизм двойного обмена $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. Обнаружены и другие семейства материалов,

обладающих эффектом КМС: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, халькогениды на основе хрома, семейство пирохлора $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и др.

Одним из недавних успехов в области изучения КМС материалов было открытие нового семейства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ (рис. I.17) обладающего рядом преимуществ по сравнению с ранее изученными системами: для этого семейства характерна большая чувствительность к слабым магнитным полям и лучшая температурная стабильность эффекта.

I.4.4.3. Высокотемпературные сверхпроводники

Высокотемпературные сверхпроводники — семейство материалов (сверхпроводящих керамик) с общей структурной особенностью, относительно хорошо разделёнными металл-кислородными плоскостями. Температура сверхпроводящего перехода, которая может быть достигнута в некоторых составах в этом семействе, является самой высокой среди всех известных сверхпроводников.

История сверхпроводимости характеризуется цепочкой открытий все более и более сложных структур, своеобразной «химической эволюцией» от простого к сложному. Она ведет начало с 1911г., когда голландский физик Камерлинг-Оннес впервые получил жидкий гелий и обнаружил, что при 4.2К обычная металлическая ртуть полностью теряет электрическое сопротивление. В 1933г. Мейснер и Оксенфельд показали, что сверхпроводники (СП) одновременно являются и идеальными диамагнетиками, то есть полностью выталкивают линии магнитного поля из объёма СП (Эффект Мейснера).

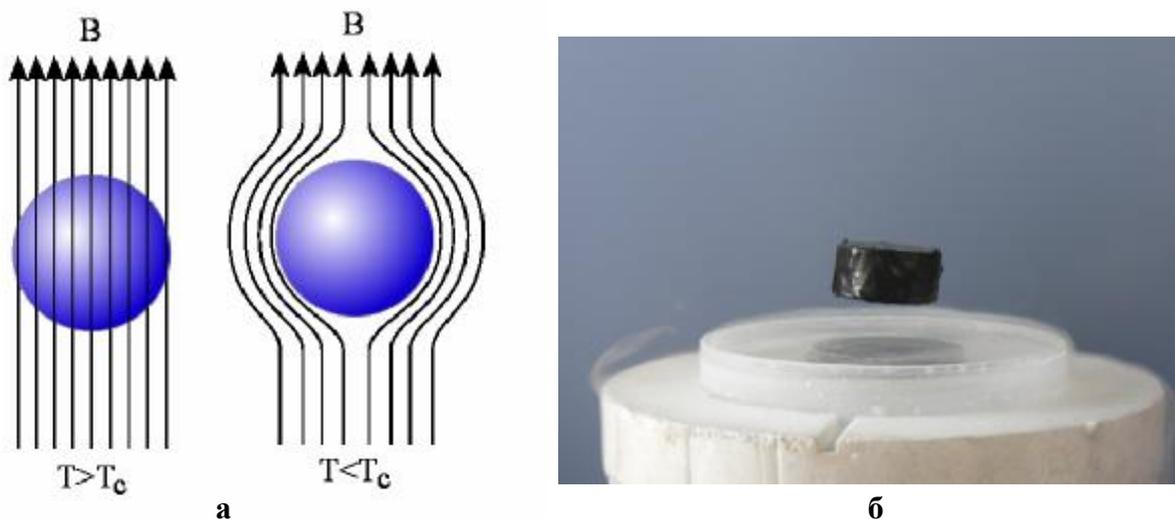


Рис. I.18. Демонстрация эффекта Мейснера: а- Показаны линии магнитного поля и их вытеснение из сверхпроводника, находящегося ниже своей критической температуры, б - левитация магнита над сверхпроводником, охлаждённым жидким азотом

Эффект Мейснера — полное вытеснение магнитного поля из материала при переходе в сверхпроводящее состояние. Впервые явление наблюдалось в 1933 году немецкими физиками Мейснером и Оксенфельдом (рис. I.18).

Всё это в принципе открыло широчайшие возможности для практического применения сверхпроводимости. Однако на пути к реализации этих идей длительное время существовала непреодолимая преграда — крайне низкая температура перехода в СП состояние, называемая критической температурой (T_c). В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) переходить в СП состояние при 30К.

В 1993г. Антипов, Путилин и др. открыли ряд ртутисодержащих сверхпроводников состава $HgBa_2Ca_{x-1}Cu_xO_{2x+2+d}$ ($x=1-6$). В настоящее время фаза $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ ($Hg -1223$) имеет наибольшее известное значение критической температуры (135К), причем при внешнем давлении 350 тысяч атмосфер температура перехода возрастает до 164К, что лишь на 19К уступает минимальной температуре, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. Таким образом, СП «химически эволюционировали», пройдя путь от металлической ртути (4,2К) к ртути-содержащим ВТСП (164К).

1.4.4.4. Фотонный кристалл

Фотонный кристалл — это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях.

Фотонные кристаллы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, позволяют получить разрешённые и запрещённые зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам, в которых наблюдаются разрешённые и запрещённые зоны для энергий носителей заряда. Практически, это значит, что если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует запрещённой зоне данного фотонного кристалла, то он не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. И наоборот - если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией, которая

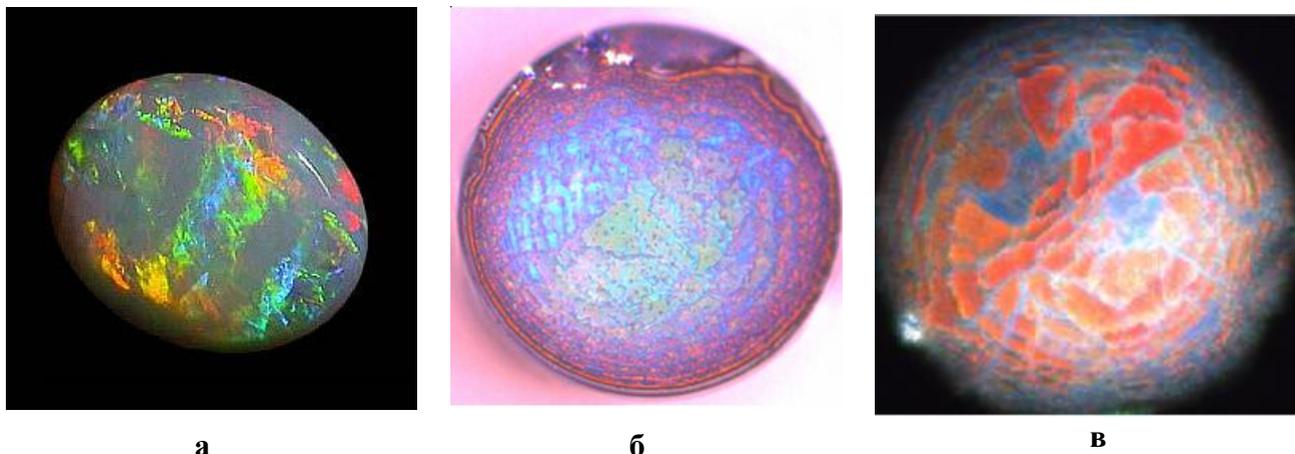


Рис. 1.19. Фотонные кристаллы: а — опал - природный фотонный кристалл; б, в - микрофотографии сечений одномодового оптического волокна (125 микрон в диаметре)

соответствует разрешённой зоне данного фотонного кристалла, то он может распространяться в фотонном кристалле. Другими словами, фотонный кристалл выполняет функцию оптического фильтра, и именно его свойствами обусловлены яркие и красочные цвета опала, который показан на рис. I.19а.

Классификация фотонных кристаллов

Фотонные кристаллы по характеру изменения коэффициента преломления можно разделить на три основных класса:

1. одномерные, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении как показано на рис. I.20.

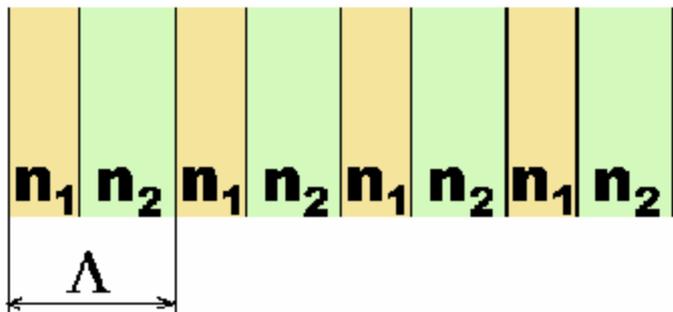


Рис. I.20. Схематическое представление одномерного фотонного кристалла

На этом рисунке символом Λ обозначен период изменения коэффициента преломления, n_1 и n_2 — показатели преломления двух материалов (но в общем случае может присутствовать любое число материалов). Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев различных материалов с

разными коэффициентами преломления и могут проявлять свои свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям.

2. двумерные, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях, и форма областей с коэффициентом преломления n_1 не ограничивается прямоугольниками, а может быть любой (окружности, эллипсы и т. д.).

3. трёхмерные, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трёх пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в трёх пространственных направлениях, и их можно представить как массив объёмных областей (сфер, кубов и т. д.), упорядоченных в трёхмерной кристаллической решётке.

Как и электрические среды, в зависимости от ширины запрещённых и разрешённых зон, фотонные кристаллы можно разделить на проводники — способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, диэлектрики — практически идеальные зеркала, полупроводники — вещества способные, например, выборочно отражать фотоны определённой длины волны и сверхпроводники, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться практически на неограниченные расстояния.

Также различают резонансные и нерезонансные фотонные кристаллы. Резонансные фотонные кристаллы отличаются от нерезонансных тем, что в них используются материалы, у которых диэлектрическая проницаемость (или коэффициент преломления) как функция частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте.

С фотонными кристаллами связывают будущее современной электроники. В данный момент идёт интенсивное изучение свойств фотонных кристаллов, разработка теоретических методов их исследования, разработка и исследование различных устройств с фотонными кристаллами, практическая реализация теоретически предсказанных эффектов в фотонных кристаллах, и предполагается, что:

- Лазеры с фотонными кристаллами позволят получить малосигнальную лазерную генерацию, так называемые низкопороговые и беспороговые лазеры;
- Волноводы, основанные на фотонных кристаллах, могут быть очень компактны и обладать малыми потерями (рис. I.19б,в);
- С помощью фотонных кристаллов можно будет создавать среды с отрицательным коэффициентом преломления, что даст возможность фокусировать свет в точку размерами меньше длины волны («суперлинзы»);
- Фотонные кристаллы обладают существенными дисперсионными свойствами (их свойства зависят от длины волны проходящего через них излучения), это даст возможность создать суперпризмы;
- Новый класс дисплеев, в которых манипуляция цветом пикселей осуществляется при помощи фотонных кристаллов, частично или полностью заменит существующие дисплеи;
- Благодаря упорядоченному характеру явления удержания фотонов в фотонном кристалле, на основе этих сред возможно построение оптических запоминающих устройств и логических устройств;
- Фотонные сверхпроводники проявляют свои сверхпроводящие свойства при определённых температурах и могут быть использованы в качестве полностью оптических датчиков температуры; способны работать с большими частотами и совмещаются с фотонными изоляторами и полупроводниками.

I.4.4.5. Биокерамики

Биокерамика – конструкционный совместимый с биологическими объектами материал, используемый в практической медицине при протезировании и изготовлении имплантатов (рис. I.21).

В течение последних 30-40 лет было осуществлено множество важных достижений в области биоактивной керамики, стекол и стеклокерамики. Со времен первоначальной работы по разработке материалов, выдерживающих физиологическую среду, акцент сместился в сторону использования керамических материалов, которые взаимодействуют с костной тканью, формируя с ней непосредственную связь. Сейчас стало возможным выбирать с помощью контроля состава, будут ли эти материалы биологически стабильны,

будучи включенными в структуру скелета, или они все время будут рассасываться.

Кость – это композит, содержащий органическую фазу (основанную на коллагене), в которую вкраплены кальцийсодержащие неорганические кристаллы. Однако, несмотря на то, что скелет играет жизненно важную роль в теле млекопитающих в частности для поддержания, передвижения и защиты внутренних органов, он подвержен трещинам от ушибов и разрушающим болезням, которые связаны со старением. Поэтому, начиная с давних времен, была необходимость в восстановлении поврежденной костной ткани.



Рис. I.21. Биокерамические материалы

Самые ранние попытки заменить твердую ткань на биоматериал были направлены на восстановление основных функций с помощью «ремонта» дефектов, вызванных ушибами и болезнями – однако цель заключалась в достижении минимальной биологической реакции со стороны физиологической среды. Сейчас данные материалы в основном классифицируют как «биоинертные», а отсутствие токсической реакции может рассматриваться как успешный результат. Термин «биоинертный» следует употреблять осторожно, поскольку стало ясно, что любой материал, внедренный в физиологическую среду, будет вызывать реакцию (отклик). Однако, с точки зрения биомедицинских имплантатов, термин может быть определен как «имеющий минимальный уровень отклика со стороны принимающей ткани, в которую

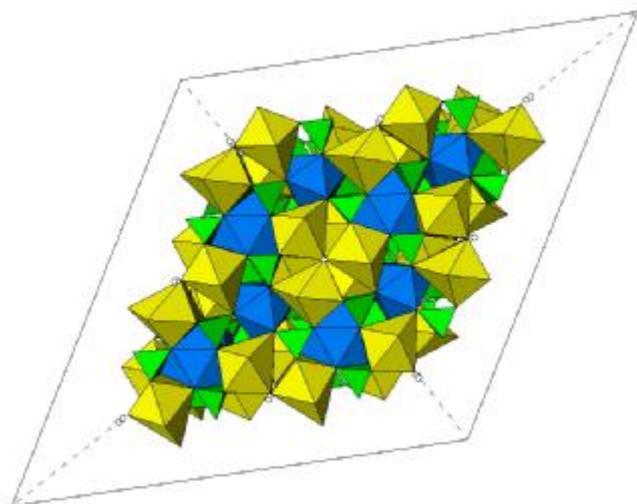


Рис. I.22. Структура гидроксиапатита

имплантат будет помещен в виде тонких волокнистых несоприкасающихся пластин». В 1920гг де Джонг первым обнаружил сходство между рентгенограммами минеральной части кости и фосфаткальциевого соединения – гидроксиапатита (рис. I.22). Позже было установлено, что гидроксиапатит имеет химическую формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и является более стабильным в водной среде, чем другие фосфат-кальциевые керамики, при величине рН=4,2-8,0.

Наряду с тем, что последние 40 лет наблюдалось движение и в сторону увеличения количества используемых в клинических целях биокерамик, а также качества восстановления кости, до сих пор существует возможность достичь улучшений в этой области, а именно:

- совершенствование механических характеристик существующих биоактивных керамик;
- улучшение биоактивности с целью активизации генов;
- улучшение характеристик биомедицинских покрытий в соответствии с механической стабильностью и способностью доставлять биологические агенты;
- разработка «умных» материалов, допускающих комбинирование чувствительности и биоактивности;
- разработка улучшенных биомиметических композитов.

Однако все еще существует необходимость в лучшем понимании биологических систем, точном представлении механизма связывания между минеральной частью кости и коллагеном. Также неясно, чем активируется быстрое заживление: новым поколением биокерамики, как результата улучшения минерализации самим по себе или существует комплексный сигнальный процесс, вовлекающий белки коллагена.

I.4.5. Алмазоиды

Алмазоиды – это углеводороды, в которых атомы углерода образуют тетраэдрическую пространственную решетку, точно такую же, как и в алмазе[8].

Уникальные свойства алмаза издавна привлекали внимание ученых. Во-первых, благодаря тому, что каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями С-С, алмаз обладает феноменальной прочностью. Он способен выдерживать давление порядка 1050 ГПа и температуру свыше 1800°C. Во-вторых, этот драгоценный кристалл состоит из атомов углерода – довольно распространенного на Земле элемента, входящего также в состав нефти, природного газа, древесины, угля, графита и пр. В итоге разработаны методы получения искусственных алмазов из дешевых углеродсодержащих соединений.

С развитием нанотехнологий возрос интерес к получению алмазных частиц нанометрового размера и возникла идея существования *алмазоидов* –

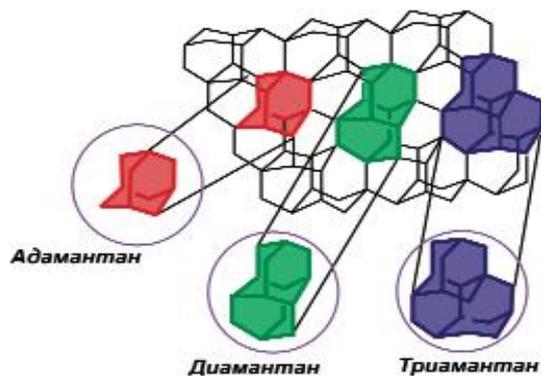


Рис. I.23. Структура алмазоидов

мельчайших кирпичиков, из которых состоит кристалл макроскопического алмаза, полностью повторяющий его тетраэдрическую структуру. Такие элементарные кирпичики-молекулы получили название: *адамантана* ($C_{10}H_{16}$), *диамантана* ($C_{14}H_{20}$) и *триамантана* ($C_{18}H_{24}$) (рис. I.23). Предполагалось, что любой объект, изготовленный из алмазоидов, будет иметь жесткость гораздо

больше, чем аналогичный из стали, более высокую температуру плавления, и будет гораздо легче аналогов из других материалов.

Долгое время эти соединения считались гипотетическими молекулами, т.к. их нельзя было ни выделить из окружающей среды, ни получить методами термохимического синтеза. Но в 1957 они были обнаружены в природе в сырой нефти.

Благодаря характеристикам, близким к алмазу, алмазод имеет широкий спектр применения в различных областях жизнедеятельности человека. Это, прежде всего, микро- и наноэлектроника, медицина, машиностроение, металлообработка, двигателестроение, авиастроение, транспорт.

Рассмотрим вкратце некоторые из них. Наноалмаз и алмазодные пленки имеют широкие перспективы применения в различных устройствах электроники, MEMS и NEMS - устройствах, полевых транзисторах, электронно-лучевых устройствах и оптических компьютерах. Одним из основных современных применений наноалмазов является полировка электронных и оптических материалов для электроники, радиотехники, оптики, медицины, машиностроения, ювелирной промышленности. Составы на основе наноалмазов позволяют получить совершенную зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы, не имеющую дефектов и дислокаций, с высотой шероховатости рельефа 2-8 нм.

Применение наноалмазов существенно улучшает качество микроабразивных и полировальных составов, смазочных масел, абразивных инструментов, полимерных композитов, резин и каучуков, систем магнитной записи. Введение наноалмазов в полимеры, резины и пластмассы увеличивает их прочность и износостойкость. "Алмазные" шинные резины, устойчивые к проколам и перепадам температур, уже сегодня прекрасно работают и в условиях Крайнего Севера, и в жарких пустынях.

Наноалмазы применяются в смазках, маслах и охлаждающих жидкостях. Использование наноалмазов в маслах

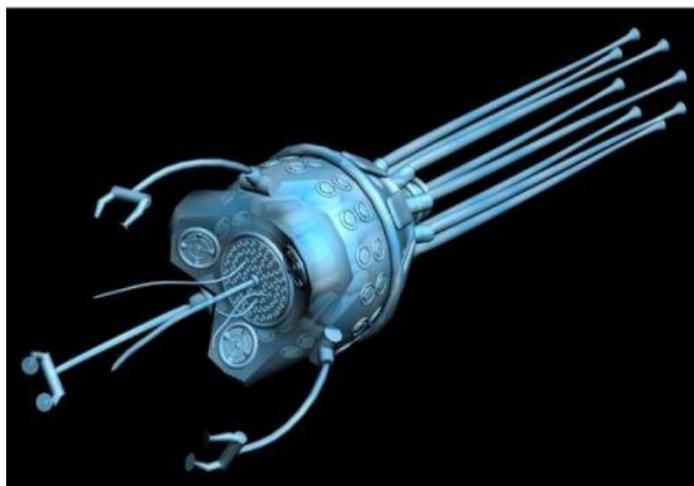


Рис. I.24. Медицинский наноробот, выполненный из алмазоида

увеличивает ресурс работы моторов и трансмиссий. Алмазод является первым претендентом в списке материалов, из которых в перспективе могут быть изготовлены медицинские наноинструменты и нанороботы (рис. I.24). Поскольку их деятельность будет производиться, в основном, внутри тела, необходимо, чтобы их поверхность была полностью биосовместима с тканями и клетками организма. Известно, что обычный алмаз отличается высокой биосовместимостью по сравнению с другими веществами. Клинические

испытания сравнительно грубой алмазной поверхности протезов и имплантантов показали, что она химически инертна, нетоксична для клеток, воспринимается лейкоцитами как “своя” и не вызывает воспалительных или патогенных процессов.

Вероятно, благодаря своим уникальным характеристикам, алмазоид станет универсальным и дешевым материалом XXI века.

I.4.6. Газовые гидраты

Газовые гидраты (также гидраты природных газов или **клатраты**) — кристаллические соединения, образующиеся при определённых термобарических условиях из воды и газа. Имя «клатраты» (от лат. clathratus — «сажать в клетку»), было дано Пауэллом в 1948 году. Гидраты газа относятся к нестехиометрическим соединениям, то есть соединениям переменного состава.

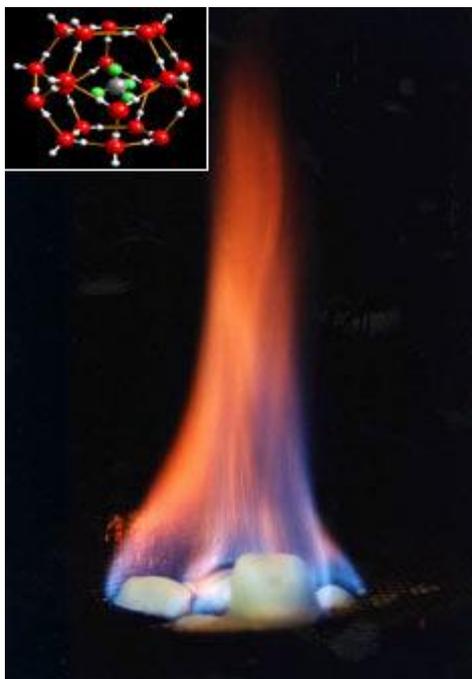


Рис. I.25. Горение гидрата метана. На врезке: модель кристаллической решётки этого гидрата

Впервые гидраты газов (сернистого газа и хлора) наблюдали ещё в конце XVIII века Дж. Пристли, Б. Пелетье и В. Карстен. Первые описания газовых гидратов были приведены Г. Дэви в 1810 году (гидрат хлора). В 1823 г. Фарадей приблизительно определил состав гидрата хлора, в 1829г. Левит обнаружил гидрат брома, а в 1840г. Вёлер получит гидрат H_2S . К 1888 году П. Виллар получает гидраты CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и N_2O .

Клатратная природа газовых гидратов подтверждена в 1950гг. после рентгеноструктурных исследований Штакельберга и Мюллера, работ Полинга, Клауссена.

В 1940-е годы советские учёные высказывают гипотезу о наличии залежей газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты (Стрижов, Мохнаткин, Черский). В 1960гг. они же обнаруживают первые месторождения газовых гидратов на севере СССР, одновременно с этим возможность образования и существования гидратов в природных условиях находит лабораторное подтверждение (Макогон).

С этого момента газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный источник топлива (рис. I.25). По различным оценкам, запасы углеводородов в гидратах составляют от $1.8 \cdot 10^{14}$ до $7.6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$. Выясняется их широкое распространение в океанах и криолитозоне материков, нестабильность при повышении температуры и понижении давления.

В 1969г. началась разработка Мессояхского месторождения в Сибири, где, как считается, впервые удалось по чистой случайности извлечь природный газ непосредственно из гидратов.

Природные газовые гидраты представляют собой метастабильный минерал, образование и разложение которого зависит от температуры, давления, химического состава газа и воды, свойств пористой среды и др.

Благодаря своей клатратной структуре единичный объём газового гидрата может содержать до 160—180 объёмов чистого газа. Плотность гидрата ниже плотности воды и льда (для гидрата метана около 900 кг/м^3).

При уменьшении температуры и давления гидрат разлагается на газ и воду с поглощением большого количества теплоты. Разложение гидрата в замкнутом объёме либо в пористой среде (естественные условия) приводит к значительному повышению давления.

Кристаллогидраты обладают высоким электрическим сопротивлением, хорошо проводят звук, и практически непроницаемы для свободных молекул воды и газа. Для них характерна аномально низкая теплопроводность (для гидрата метана при 273 К в пять раз ниже, чем у льда).

Кристаллические модификации газогидратов

В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Установлено, что полости каркаса обычно являются 12- («малые» полости), 14-, 16- и 20-гранниками («большие» полости), немного деформированными относительно идеальной формы (рис. I.26). Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы—гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

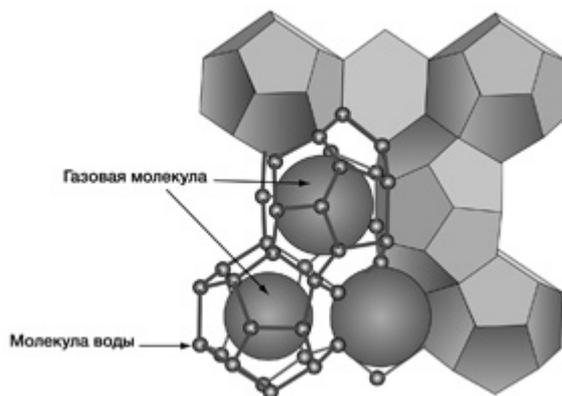


Рис. I.26. Строение клатрата метана

Полости, комбинируясь между собой, образуют сплошную структуру различных типов. По принятой классификации они называются КС, ТС, ГС — соответственно кубическая, тетрагональная и гексагональная структура. В природе наиболее часто встречаются гидраты типов КС-I, КС-II, в то время как остальные являются метастабильными.

Газовые гидраты используются для опреснения морской воды. Предположительно, гидраты можно применять для хранения газов. Существуют предложения по захоронению на дне океана парниковых газов в виде гидратов.

Основной целью проводимых сейчас исследований является изучение стабильности гидратных залежей в условиях глобального потепления и попытках промышленной разработки, а также поиск эффективных и безопасных методов добычи углеводородов из газогидратов.

Особняком стоят работы более прикладного и технического характера, посвящённые исследованию процессов образования гидратов в газопроводах и стволах нефтяных скважин, а также мерам борьбы с ними.

I.4.7. Кластеры в газах

В настоящее время скорость увеличения глобальной температуры Земли и скорость повышения концентрации парниковых газов более чем на порядок превосходят соответствующие характеристики всех ранних периодов потепления [10].

Кластеризация водяного пара в атмосфере является фактором, оказывающим влияние на установление теплового баланса атмосферы Земли.

Атмосферная влага может находиться в дисперсном состоянии, т.е. в виде кластеров и мелких капелек, где молекулы связываются водородной связью. За счет развитой поверхности и наличия большого числа оборванных водородных связей ультрадисперсная водная система способна абсорбировать различные легкие компоненты атмосферы, в том числе электрически нейтральные молекулы некоторых парниковых газов.

На рис. I.27 показаны конфигурации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{90}$, относящиеся к моменту времени 20 пс. Видно, что в обоих агрегатах плотность молекул в центре оказывается выше, чем

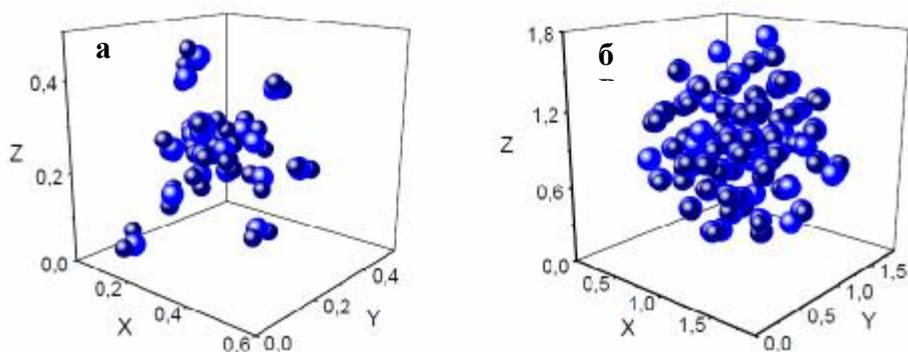


Рис. I.27. Конфигурация кластеров: а – $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ и б – $(\text{H}_2\text{O})_{90}$, соответствующие моменту времени 20 пс. Координаты представлены в нм.

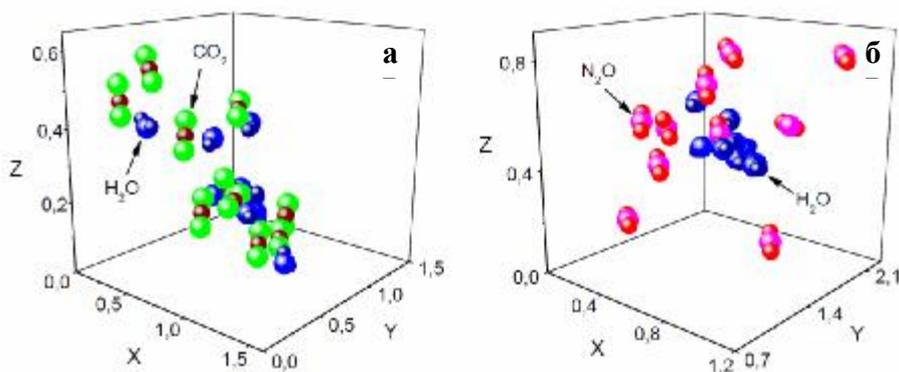


Рис. I.28. Конфигурация кластеров: а – $(\text{CO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, б – $(\text{N}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, соответствующие моменту времени 20 пс. Координаты представлены в нм.

на периферии. Однако в случае кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ несколько молекул пытаются покинуть его, а в кластере $(\text{H}_2\text{O})_{90}$ тенденции к испарению молекул не наблюдается, его форма близка к сферической. Структура обоих кластеров нерегулярна.

Термическая устойчивость кластеров воды падает по мере добавления молекул, а механическая, наоборот, возрастает.

Более практически значимым является изучение свойств кластеров воды с молекулами парниковых газов CO , NO , CO_2 и N_2O . На рис. 1.28 показаны конечные конфигурации кластеров, содержащих по 10 молекул воды и 10 молекул CO_2 и N_2O . Молекулы N_2O располагаются равномерно относительно водного ядра, при этом часть из них уходит вглубь кластера, а часть остается на поверхности. А молекулы CO_2 полностью перемешиваются с молекулами воды, проявляя тем самым хорошую растворимость диоксида углерода в воде. В случае абсорбции молекул CO и NO , большинство из них принадлежит поверхности кластера.

Часть II. Методы синтеза наноструктурированных материалов

II.1. Методы синтеза нанокристаллических порошков

II.1.1. Газофазный синтез (конденсация паров)

Изолированные наночастицы обычно получают испарением материала вещества при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков ввиду его высокой производительности. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют кластеры.

Установки, использующие принцип испарения-конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала; способом подвода энергии для испарения; рабочей средой; организацией процесса конденсации; системой сбора полученного порошка (рис. II.1).

Испарение металла может происходить из тигля, или же металл поступает в зону нагрева и испарения в виде проволоки, в виде впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом.

Конденсация парогазовой смеси с температурой 5000-10000К может происходить при ее поступлении в камеру с большими сечением и объемом,

заполненную холодным инертным газом; охлаждение будет происходить как за счет расширения, так и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально поступают две струи — парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешивания температура паров металла понижается, увеличивается пересыщение, и происходит быстрая конденсация. Благоприятные условия конденсации металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Лавала (техническое приспособление, которое служит для ускорения проходящего по нему газового потока до скоростей, превышающих скорость звука), когда в результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры и происходит почти мгновенная конденсация пара.

Самостоятельной задачей является сбор полученного конденсацией нанокристаллического порошка, так как его отдельные частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой.

Основными закономерностями образования нанокристаллических частиц методом испарения и конденсации являются следующие:

1. Образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении, равном нескольким сотням Па, внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром, не меньшим 0,1 м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.

2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.

3. При одинаковом давлении газа переход от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз, например, от гелия к ксенону.

В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Если давление газа менее 15 Па, то на стенках достаточно большой реакционной камеры (диаметром более 0,25 м) оседают сферические частицы металлов со средним диаметром

непревышающим 30 нм. При росте давления до нескольких сотен Па образование высокодисперсных металлических частиц завершается в конвективных потоках газа вблизи испарителя.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением порядка 1000-1500 Па, затем выводят в высоковакуумную камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре. Таким способом получали кластеры сурьмы, висмута и свинца, содержащие 650, 270 и 400 атомов соответственно; температура газообразного гелия в случае паров Sb и Bi составляла 80К, а в случае паров Pb – 280К.

В последние годы газофазный синтез наночастиц получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества.

Высокодисперсные осадки серебра и меди на стекле получают испарением металлов в инертной атмосфере при давлении 0,01-0,13 Па. Этим же методом получают кластеры Li_n , содержащие до пятнадцати атомов лития. Нанокристаллические порошки оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 синтезируют испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия, магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода, контролируемым окислением нанокристаллов иттрия. Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов используют электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводят в атмосфере азота или аммиака при низком давлении.

Для получения нанокристаллических порошков применяются также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Так, авторы [11,12] получали наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) позволяет получать смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

Метод конденсации паров в инертном газе наиболее часто используется в научных целях — для получения небольших количеств нанопорошков. Синтезированные этим методом порошки мало агломерируются и спекаются при сравнительно низкой температуре. Метод конденсации был модифицирован с целью получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров. В использованной аппаратуре (рис.П.1)

испаритель - трубчатый реактор, в котором прекурсор смешивается с несущим инертным газом и разлагается.

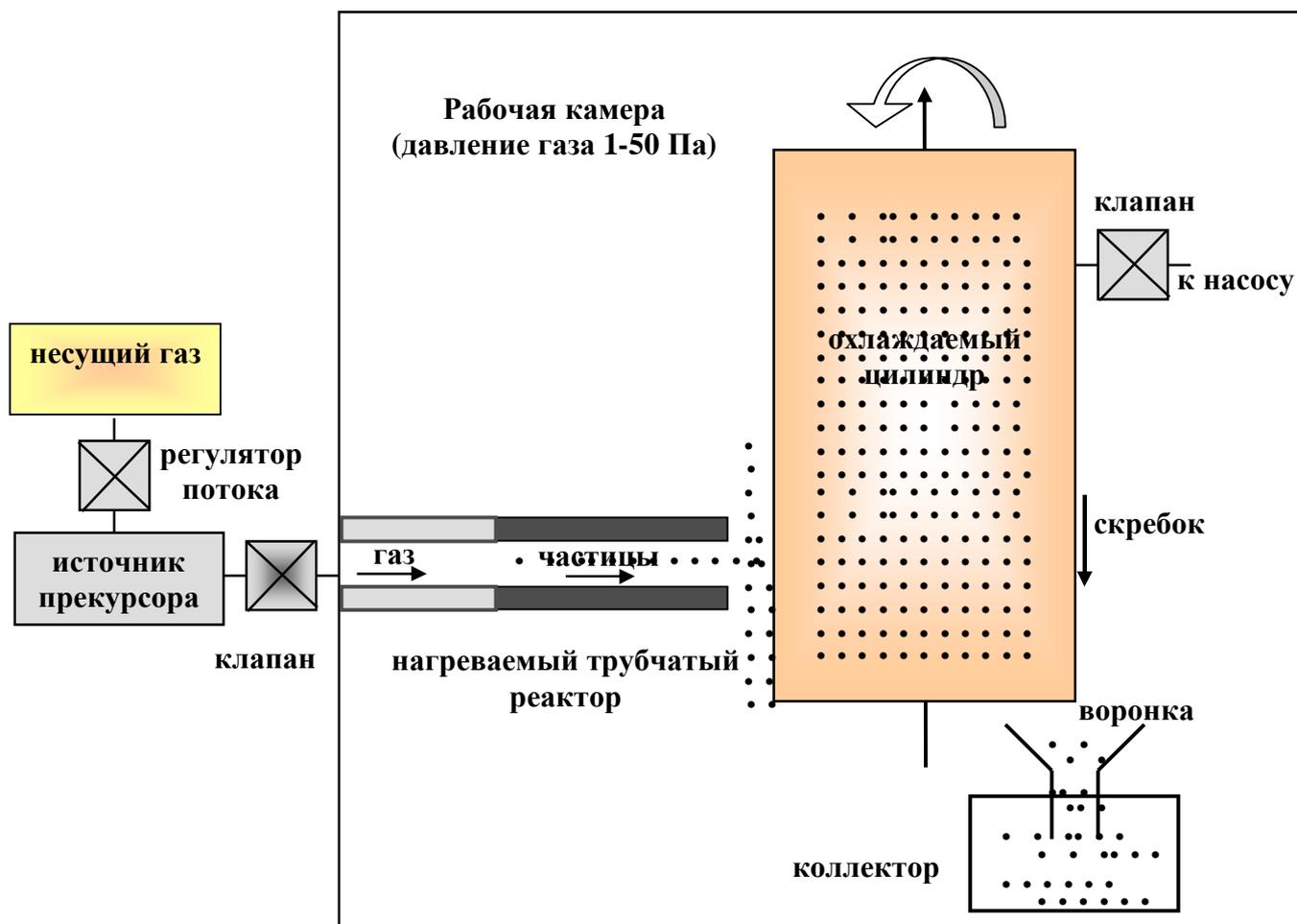


Рис. П.1. Схема аппаратуры для получения нанокристаллических керамических порошков методом конденсации паров с использованием как источника конденсируемого пара

Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется на холодном вращающемся цилиндре. Успешное проведение процесса обеспечивается малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере. Полученные этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсный состав, агломерируемость, температура спекания) не отличаются от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации. Свойства изолированных нанокристаллических частиц в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя.

II.1.2. Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высоко дисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [2, 4].

Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции в неравновесных условиях и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста.

В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов (рис. II.2, II.3); в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия.

Температура плазмы определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} — 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех

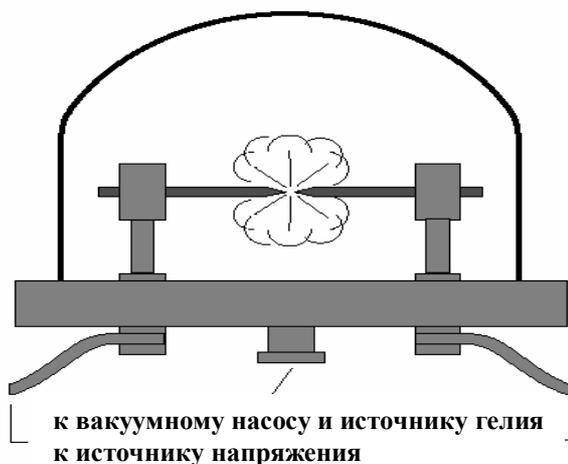


Рис. II.2. Схема установки для получения фуллеренов путем термического испарения графита

исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц.

Плазмотрон — техническое устройство, в котором при протекании электрического тока через разрядный промежуток образуется плазма, используемая для обработки материалов или как источник света и тепла. Буквально, плазмотрон означает — генератор плазмы.

Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более. Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные ультрадисперсные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и бориды, нитридов разных элементов и т.д.

К плазмохимическому синтезу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси. Он обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газ-реагентов.

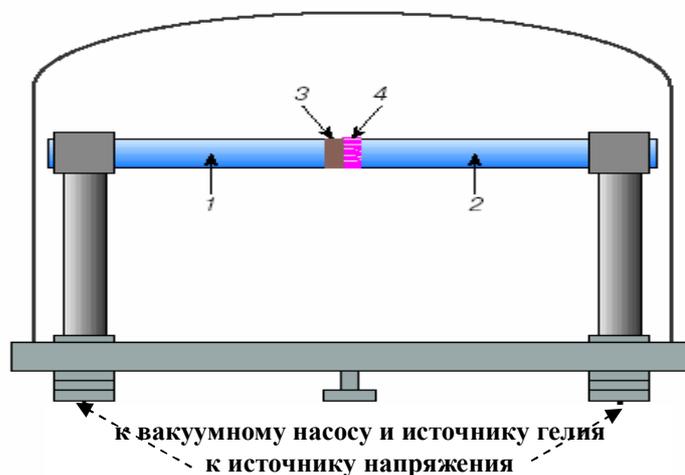


Рис. П.3. Схема установки для получения нанотрубок: 1 – катод, 2 – анод, 3 – слой осадка, содержащего нанотрубки, 4 – плазма дуги

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров.

Молекулярные кластеры — новая структурная модификация вещества, поэтому обсудим более подробно успехи и открывающиеся возможности создания ранее не известных полиморфных модификаций веществ с нанометровыми размерами структурных элементов. Молекулярные кластеры занимают совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. Наиболее известны среди них фуллерены — новая аллотропная модификация углерода наряду с графитом и алмазом.

Поиски новых молекулярных кластеров увенчались открытием в 1992 году нового необычного стабильного заряженного кластера $Ti_8C_{12}^+$, соответствующего молекуле стехиометрического состава Ti_8C_{12} в форме пентагондодекаэдра. Кластеры Ti_8C_{12} были получены методом плазмохимического газофазного синтеза. В качестве инертного газа использовали гелий, реагентами были углеводороды (метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол) и пары титана; давление газовой смеси в реакторе составляло 93 Па. Для испарения вращающегося металлического прутка титана и создания ионизированного пучка паров металла использовали сфокусированное излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. Нейтральные и ионизированные кластеры выделяли из продуктов реакции и анализировали с помощью масс-спектрометра.

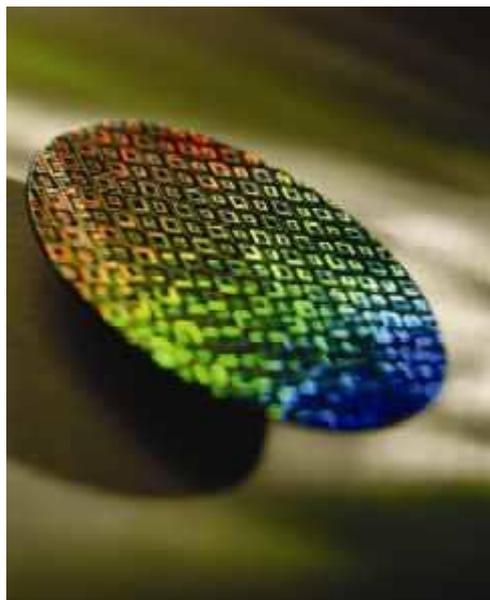


Рис.П.4. Подложка с напыленным кремнием для солнечного модуля

В целом плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы — один из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов(рис.П.4).

П.1.2.1. Лазерная абляция

Абляция (лат. ablatio отнятие) — многозначный физический термин, обозначающий процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием излучений и обтекающего потока горячего газа:

Лазерная абляция — метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом (рис.П.5). При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, т.е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно в данном случае тёмная, не светящаяся (этот режим часто называется лазерной десорбцией). При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции,

происходит микро-взрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твёрдыми и жидкими частицами (аэрозоля). Режим лазерной абляции иногда также называется лазерной искрой (по аналогии с традиционной электрической искрой в аналитической спектроскопии).

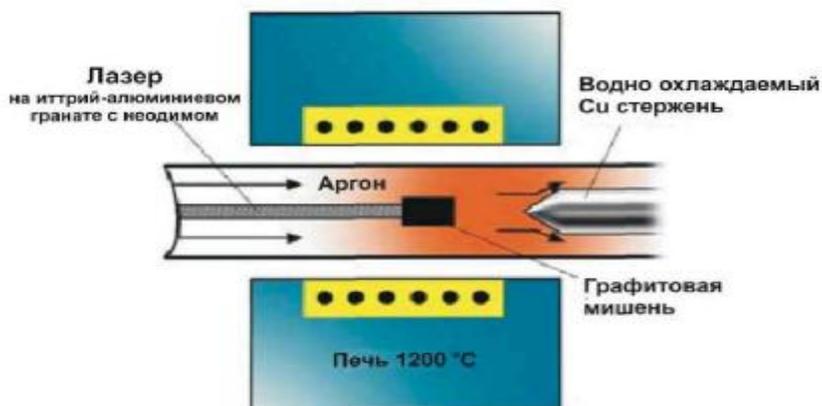


Рис. П.5. Схема установки лазерной абляции

Лазерная абляция используется в аналитической химии и геохимии для прямого локального и послойного анализа образцов (непосредственно без пробоподготовки). При лазерной абляции небольшая часть поверхности образца переводится в состояние

плазмы, а затем анализируется методами эмиссионной или масс-спектрометрии. Соответствующими методами анализа твёрдых проб являются лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС; англ. LIBS или LIPS) и лазерно-искровая масс-спектрометрия (ЛИМС). В последнее время быстро развивается метод ЛА-ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией), при котором анализ производится путём переноса продуктов лазерной абляции (аэрозоля) в индуктивно-связанную плазму и последующим детектированием свободных ионов в масс-спектрометре. Перечисленные методы относятся к группе методов аналитической атомной спектроскопии и к более общей совокупности методов элементного анализа.

Метод лазерной абляции применяется для определения концентраций как элементов, так и изотопов. Он конкурирует с ионным зондом. Последний требует значительно меньший анализируемый объем, но, как правило, гораздо дороже. Лазерная абляция также применяется для тонкой технической обработки поверхностей и нанотехнологии (например, при синтезе одностенных углеродных нанотрубок).

П.1.3. Осаждение из коллоидных растворов

Традиционный способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Так нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью

металла. Например, нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из раствора перхлората кадмия и сульфида натрия; рост размеров наночастиц прерывают скачкообразным увеличением pH раствора (рис. II.6).

Образование металлических или полупроводниковых кластеров

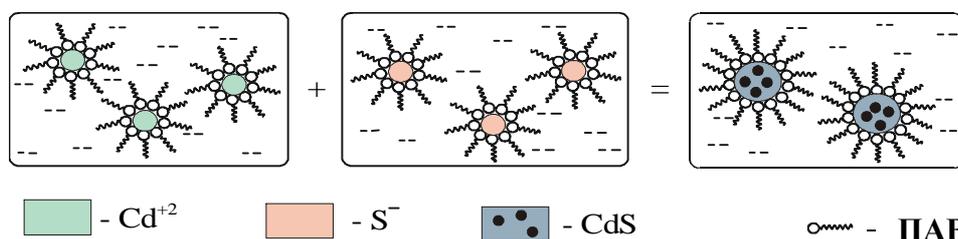


Рис. II.6. Синтез наночастиц сульфида кадмия, контролируемый различными факторами (ПАВ, pH)

возможно внутри пор молекулярного сита (цеолита). Изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких температур.

Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники.

Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции полученных наночастиц.

Существуют различные химические приемы получения наночастиц в коллоидных растворах,

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

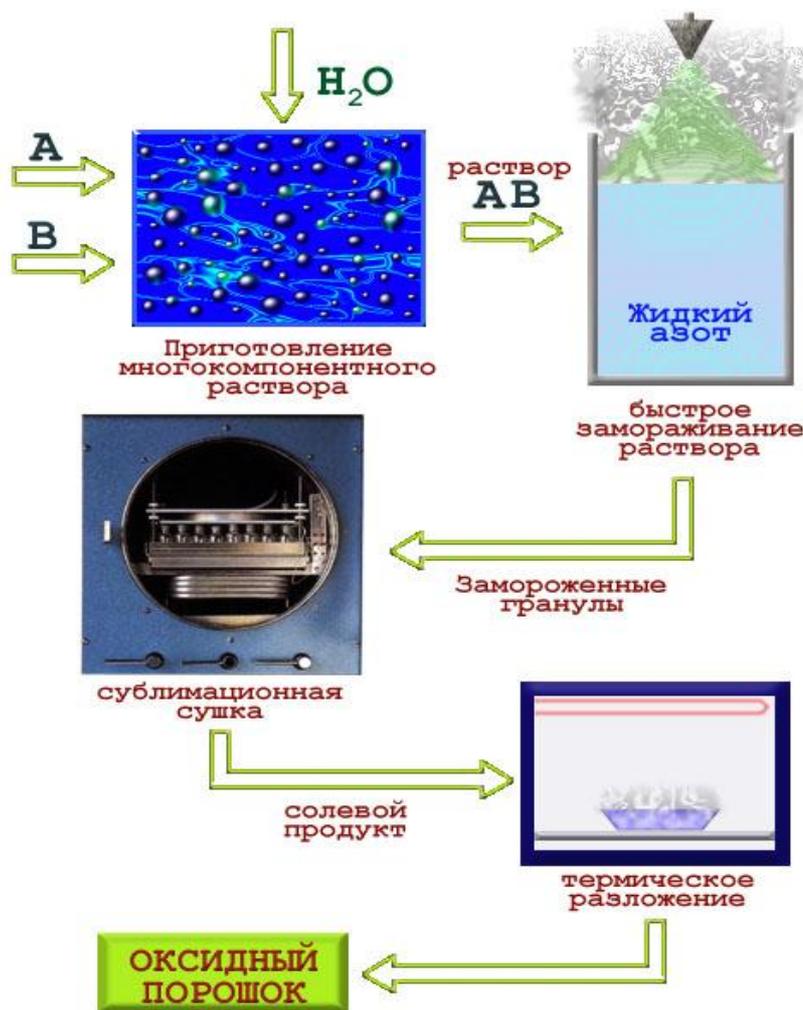


Рис. II.7. Схема криохимической технологии

однако в любом случае необходимо защитить частицы, чтобы предотвратить их коалесценцию. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда. В качестве лигандов используют различные полимеры. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2000 атомов.

Гидролиз солей металлов используют для получения коллоидных частиц оксидов. Например, нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000-1300К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц непосредственно (без осаждения) используются в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды. Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агрегированных наночастиц, прокаливают при 1200—1500К.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка (рис. II.7) [13]. Раствор распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки (рис. II.8).

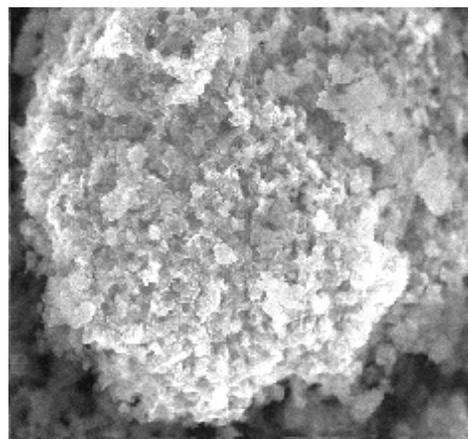


Рис. II.8. Микрофотография пористого оксидного порошка

II.1.3.1. Темплатный синтез

В рамках мицеллярного синтеза наноструктур наиболее интересным является темплатный (от англ. template – шаблон) синтез, который в частности используется для получения мезопористого SiO_2 (рис. II.9).

Материалы на его основе представляют большой интерес для науки и промышленности как носители для катализаторов и матрицы для большого числа функциональных композитных материалов. В качестве темплата используются поверхностно-активные вещества, образующие жидкокристаллические фазы, а в качестве источника кремния -

тетраэтоксисилан. Кроме того, в качестве темплата возможно использование d-глюкозы и ее производных (крахмала и гуммиарабика).



Рис. П.9. Схема синтеза мезопористого оксида кремния

П.1.3.2. Золь-гель процесс

Золь-гель процесс - технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и последующий перевод его в гель.

Золь - высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой.

Гель - в коллоидной химии это дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственно структурную сетку. Представляют собой твердообразные ("студенистые") тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью.

Золь-гель процесс используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, керамического ядерного топлива и других.

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора - золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} - 10^{-6} м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования - гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса).

Для повышения стабильности структур, регулирования реологических свойств и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц добавками ПАВ или путем создания в растворе пространственной структуры высокомолекулярного органического полимера.

При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц 10-1000 нм) путем формования и спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов, например, из оксидов, карбидов и нитридов. причем температуры спекания на 100-300°С ниже, чем при использовании порошковых методов.

II.1.4. Термическое разложение и восстановление

При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470-530К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм.

Вариантом пиролиза является разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара (рис. II.10). Закрытая с обеих сторон длинная стальная труба перегораживается на две неравные части тонкой диафрагмой из полимерной пленки или алюминиевой фольги. Более длинную

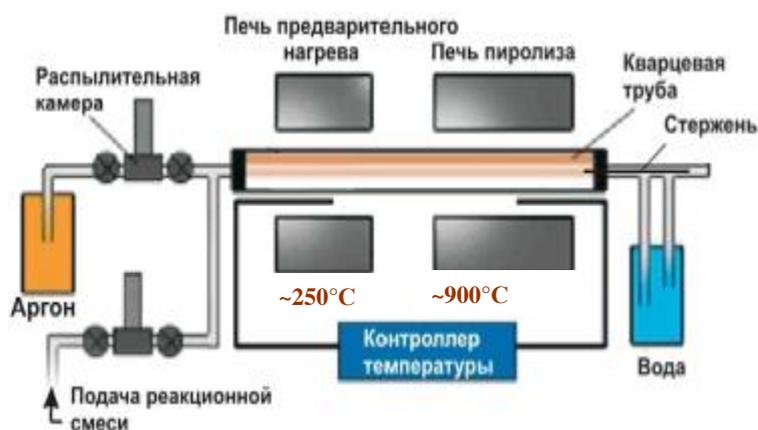


Рис. II.10. Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

часть трубы заполняют аргоном под давлением 1000 -2500 Па с примесью 0,1-2,0 мол.% металлоорганического соединения. Другая часть трубы заполняется гелием или смесью гелия с азотом до тех пор, пока мембрана не прорвется. При разрыве мембраны возникает ударная волна, на фронте которой температура может достигать 1000 - 2000 К. Ударный нагрев газа приводит к разложению металлоорганического соединения за несколько микросекунд после

прохождения фронта волны, и свободные атомы металла образуют пересыщенный пар, способный быстро конденсироваться. Этим способом получают тонкодисперсные порошки железа, висмута и свинца.

Комбинацией термического разложения и конденсации является сверхзвуковое истечение газов из камеры, в которой поддерживаются повышенные постоянное давление и температура, через сопло в вакуум. В этом случае тепловая энергия молекул газа трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока, а газ при расширении охлаждается и превращается в пересыщенный пар, в котором могут образовываться кластеры, содержащие от двух до миллиона атомов. Повышение первоначального давления в камере при неизменной температуре приводит к возрастанию пересыщения.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, так как продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Одним из методов получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам.

Широко применяемые в промышленности металлические катализаторы обычно получают пропиткой пористого материала (силикагеля, цеолита и т.д.) раствором гидроксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются каталитически активные мелкие металлические частицы.

II.1.5. Механосинтез

«*Механохимия* - ветвь химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех агрегатных состояниях, связанные с воздействием на вещества механической энергии». Это определение дано Оствальдом в 1984 году. Механохимия изучает процессы, в которых механическое движение управляет химической реакцией, производя сближение молекул а, также, обеспечивая энергию активации. Термин же механосинтез был введен для того, чтобы описать механохимические процессы, происходящие при построении сложной молекулярной системы. Механохимия в природе представлена в реакциях, протекающих в жидких кристаллах и в активных центрах энзимов.

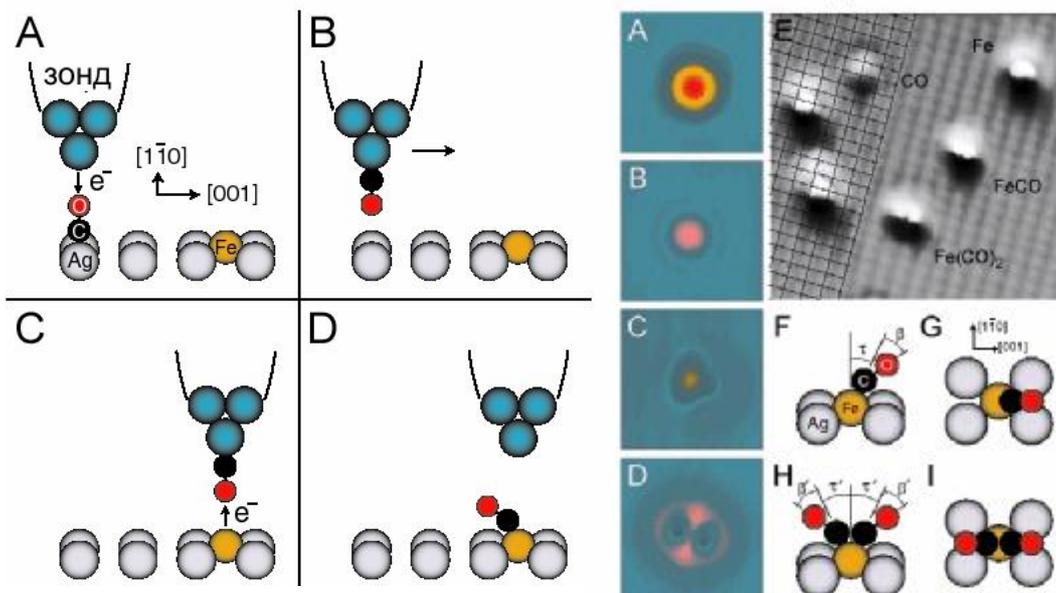


Рис. П.11. Механосинтез с помощью АСМ

Механосинтез разными авторами трактуется различными способами. С одной стороны *механосинтез* - механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация

веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. С другой - *механосинтез* - это химический синтез, выполняемый механическими системами, позволяющий позиционировать реагирующие вещества с высокой степенью точности. В качестве инструмента механосинтеза используется атомно-силовой микроскоп.

Для проведения механохимических реакций в молекулярной нанотехнологии необходимо иметь ряд инструментов, способных взаимодействовать с реагентами, а также выполнить ряд условий. Так, для проведения механохимических реакций необходима инертная среда - сверхвысокий вакуум и низкие температуры

Функция инструментов механосинтеза заключается в том, чтобы позиционировать реагент, механохимически присоединить к точно определенному месту конструируемой молекулярной структуры, и, химически связав с ней реагент (образовав химическую

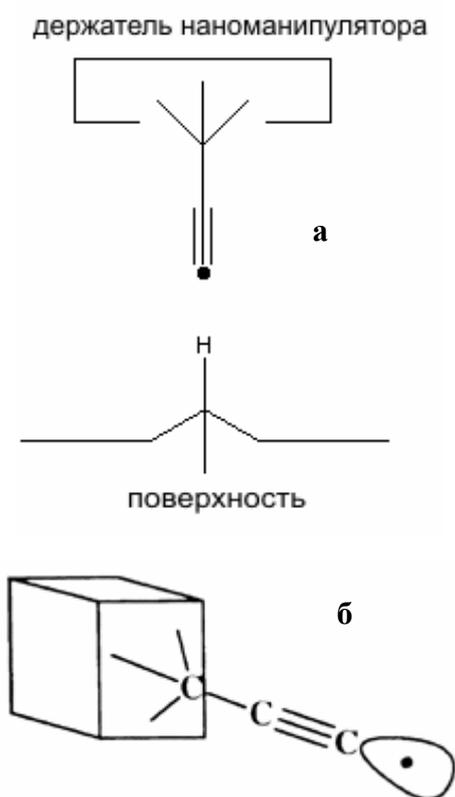


Рис. П.12. Инструмент отделения водорода на основе:

а - пропилового радикала Ральфа Меркле, б - ацетиленового радикала Эрика Дрекслера

связь), освободить от него инструмент. Для этого реагент должен быть связан с захватом - "базой" настолько, чтобы легко вступить в реакцию, отсоединившись от базы. Возможно много вариантов таких инструментов. Также, инструменты и реагенты должны быть достаточно универсальны, и иметь высокую реакционную способность.

На сегодняшнее время сканирующие электронные микроскопы могут использоваться для создания химических ковалентных связей, при этом, полученная структура не будет самопроизвольно деформироваться даже в присутствии возле нее одного или двух атомов-реагентов. Эти работы проводились Уилсоном Хо в 1999г. Он и его коллеги с помощью атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии смогли образовать ковалентные связи (рис.П.11).

Однако для создания сложных многоатомных структур потребуются специально спроектированные инструменты. Один из таких инструментов - инструмент отделения водорода (Hydrogen Abstraction Tool). Он необходим для того, чтобы подготовить реагент к механосинтетической реакции.

Было предложено улучшить современный "стихийный" процесс, описанный выше, с помощью механосинтеза. Предложенный им инструмент отделения водорода (ИОВ) основан на свойствах пропинилового радикала C_3H_3 , который характеризуется высоким сродством к водороду (рис.П.12а).

При этом один конец радикала представляет собой стабильный sp^3 углерод. Таким образом, можно синтезировать пропиниловый радикал, который теоретически стабилен в вакууме. Далее, один конец радикала соединяют с "держателем" наноманипулятора, а другой конец представляет собой непосредственно ИОВ.

Так же был предложен ИОВ на основе ацетиленового радикала (рис.П.12б). Этот инструмент тоже химически стабилен и может быть присоединен к зонду атомно-силового или сканирующего туннельного микроскопа. Как было сказано выше, таким инструментом можно проводить отделение водорода при комнатной температуре.

П.1.6. Детонационный синтез и электровзрыв

Существует еще один вид механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования. Это ударная волна и электровзрыв (рис.П.13). С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают нанокристаллические алмазные порошки со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонация взрывчатых веществ, т.е. энергия взрыва, достаточно широко, используется для осуществления фазовых переходов в веществах и

детонационного синтеза. Детонационный синтез, как быстро протекающий процесс, позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

Впервые

детонационный синтез алмаза был осуществлен путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита до 30 ГПа (рис. II.14) [8]. При этом не удалось установить размер алмазных частиц, из которых состояли наблюдаемые в оптический

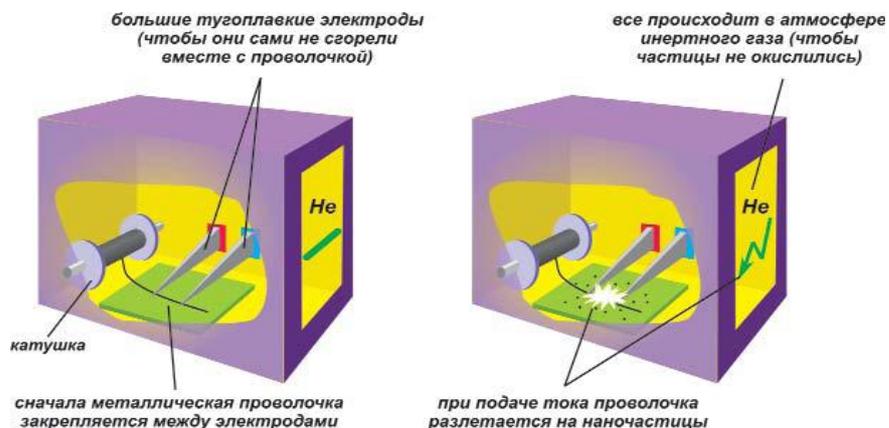


Рис. II.13. Схема синтеза наночастиц с помощью электровзрыва

микроскоп зерна взрывного алмаза, являющиеся скоплениями (агломератами) отдельных частиц. После 1983 года в литературе появились работы, где обсуждался вопрос о возможном образовании мелкодисперсных алмазных частиц при детонации конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, т.е. разлагающихся с выделением свободного углерода, из которого и образуется алмазная фаза.

Такой процесс получения алмазных частиц с их последующим охлаждением в газовой фазе (так называемый "сухой синтез") был реализован при детонационном разложении углеродсодержащих взрывчатых веществ с последующим расширением продуктов взрыва в инертную атмосферу. В настоящее время такой процесс применяется для промышленного получения ультрадисперсных алмазных порошков различного технического назначения. В другом варианте детонационного синтеза алмазных порошков из конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, называемом "водным синтезом", используется водяной охладитель полученных алмазных частиц.

Синтезированный алмазный порошок образуется в зоне химического разложения за время не более 0,4 мкс и состоит из компактных кубических частиц со средним размером около 4 нм. Использование более мощных взрывчатых веществ позволяет получить более крупные — до 1 мкм, частицы алмаза. Давления в сотни тысяч атмосфер и температуры до нескольких тысяч градусов, характеризующие детонационный процесс, соответствуют области термодинамической устойчивости алмазной фазы на $p - T$ -диаграмме возможных состояний углерода (рис. II.14), поэтому применение детонационного метода для синтеза алмаза в динамических условиях вполне естественно. Вместе с тем надо иметь в виду, что в детонационном синтезе при малом времени существования высоких давлений и температур, необходимых

для образования алмаза, важное значение принадлежит кинетике образования и роста зародышей алмазной фазы.

Подтверждением этого является, например, взрывное разложение тринитротолуола, при котором выделяется максимальное количество свободного углерода и параметры детонационной волны в плоскости Чепмена-Жуге ($p \sim 18$ ГПа, $T = 3500$ К), когда химическая реакция уже практически закончилась, соответствуют области устойчивости алмазной фазы (рис.П.14) [2,4]. Однако детонация тринитротолуола не дает заметного выхода алмазной фазы .

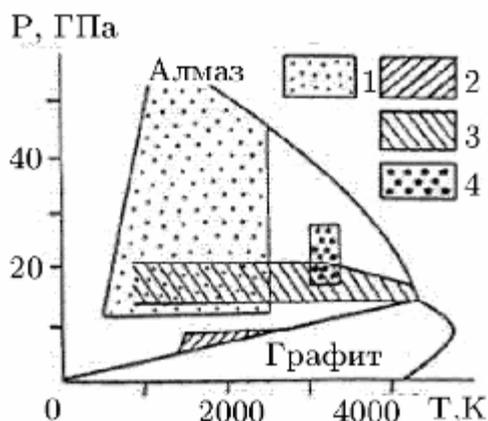


Рис. П.14. Фазовая p — T -диаграмма состояния углерода с указанием областей синтеза алмаза различными методами: 1 — детонационный (ударно-волновой) синтез с использованием графита; 2 — статическое превращение с использованием катализатора; 3 — статическое превращение без катализатора; 4 — детонационный синтез с применением смеси тринитротолуола и гексогена в соотношении $\sim 1 : 1$.

Для достижения заметного выхода алмазного порошка при детонации взрывчатых веществ потребовались более мощные составы, благодаря чему удалось повысить создаваемые ударной волной давление и температуру. Обычно для получения ультрадисперсных алмазных порошков используют смеси тринитротолуола и гексогена в весовом соотношении 50:50 или 60:40. Для этих смесей давление и температура в детонационной волне составляют не менее 15 ГПа и $T \approx 3000$ К. При "сухом" детонационном синтезе процесс проводят в специальных взрывных камерах, заполненных инертным или углекислым газом, который предотвращает окисление образовавшихся алмазных частиц и их превращение в графит. В промышленности освоен конверсионный метод получения алмазного нанопорошка путем взрыва боеприпасов в специальных камерах; в результате развивающихся при взрыве высоких давления и температуры происходит синтез алмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ, катализируемый частицами и парами металла из оболочек боеприпасов.

II.2. Получение нанокристаллических материалов

II.2.1. Компактирование порошков

Широкую известность и популярность приобрел метод получения компактных нанокристаллических материалов. Эта технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического.

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации.

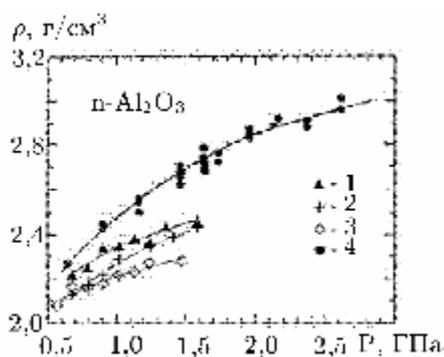


Рис. II.15. Зависимость плотности нанокристаллического оксида Al_2O_3 от давления при стационарном и магнитно-импульсном прессовании: 1, 2, 3 - стационарное прессование при температуре 300, 620 и 720К, соответственно; 4 — магнитное импульсное прессование

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leq 0,5T_m$ (T_m — температура плавления).

Получение таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

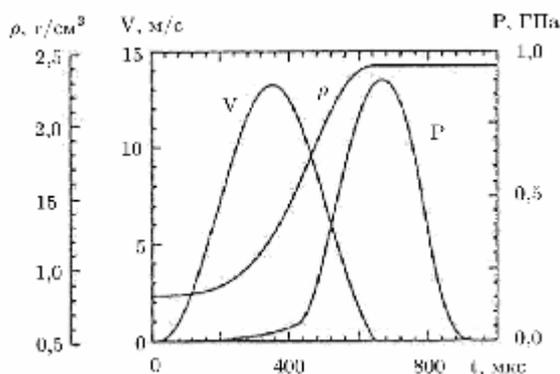


Рис. П.16. Динамические параметры магнитно-импульсного прессования нанокристаллического оксида Al_2O_3 : изменения давления прессования P (ГПа), скорости сжатия (усадки) V (м/с) и плотности ρ (г/см³) за время прохождения импульсной волны сжатия

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективным является магнитно-импульсный метод. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($d \leq 0,3$ мкм), то время их прогрева потоком тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1-10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем метод стационарного прессования (рис.П.15). На рис.П.16 показаны динамические параметры прессования нанокристаллического оксида $n-Al_2O_3$ за время прохождения импульсной волны сжатия. Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия AlN прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95 % от теоретической, а Al_2O_3 — до 86 %.

Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не

требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками были получены изделия с плотностью более 95 % от теоретической.

Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды.

II.2.2. Осаждение на подложку

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород - или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10-30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350-700 К.

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. Источником металлических ионов при осаждении из плазмы служат металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм/мин.

При осаждении из плазмы в основном применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении порядка 0,1 Па) и металлические катоды. Основной недостаток ионно-плазменного дугового распыления — образование мелких капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки.

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и

сплавов, но и из различных соединений, и снижать температуру подложки на 100-200К и ниже. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда.

Эпитаксия

Эпитаксия — это закономерное нарастание одного кристаллического материала на другой (от греч. *επι* — на и *ταξις* — упорядоченность), т.е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки) [14,15]. Строго говоря, рост всех кристаллов можно назвать эпитаксиальным: каждый последующий слой имеет ту же ориентировку, что и предыдущий. Различают гетероэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны (процесс возможен только для химически не взаимодействующих веществ), и гомоэпитаксию, когда они одинаковы. Ориентированный рост кристалла внутри объёма другого называется эндотаксией.

Эпитаксия особенно легко осуществляется, если разность постоянных кристаллических решёток не превышает 10 %. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости и направления. При этом часть плоскостей одной из решёток не имеет продолжения в другой; края таких оборванных плоскостей образуют дислокации несоответствия.

Эпитаксия происходит таким образом, чтобы суммарная энергия границы, состоящей из участков подложка-кристалл, кристалл-среда и подложка-среда, была минимальной.

Типы эпитаксии

1. Молекулярно-пучковая эпитаксия
2. Газофазная эпитаксия
3. Осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы
4. Жидкофазная эпитаксия
5. Топохимические процессы

II.2.2.1. Молекулярно-пучковая эпитаксия

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) или молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) — эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума. Позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В установках МПЭ имеется возможность исследовать качество плёнок «in situ» (то есть прямо в ростовой камере во время роста). Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарногладкой поверхностью.

Технология молекулярно-пучковой эпитаксии была создана в конце 1960-х годов Дж. Р. Артуром и Альфредом Чо.

Технология молекулярно-лучевой эпитаксии

В основе метода лежит осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку (рис.П.17). Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений. Основные требования к установке эпитаксии следующие:

- 1) В рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около 10^{-8} Па).
- 2) Чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %.
- 3) Необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества с возможностью регулировки плотности потока вещества.

Особенностью эпитаксии является невысокая скорость роста пленки (обычно менее 1000 нм в час).

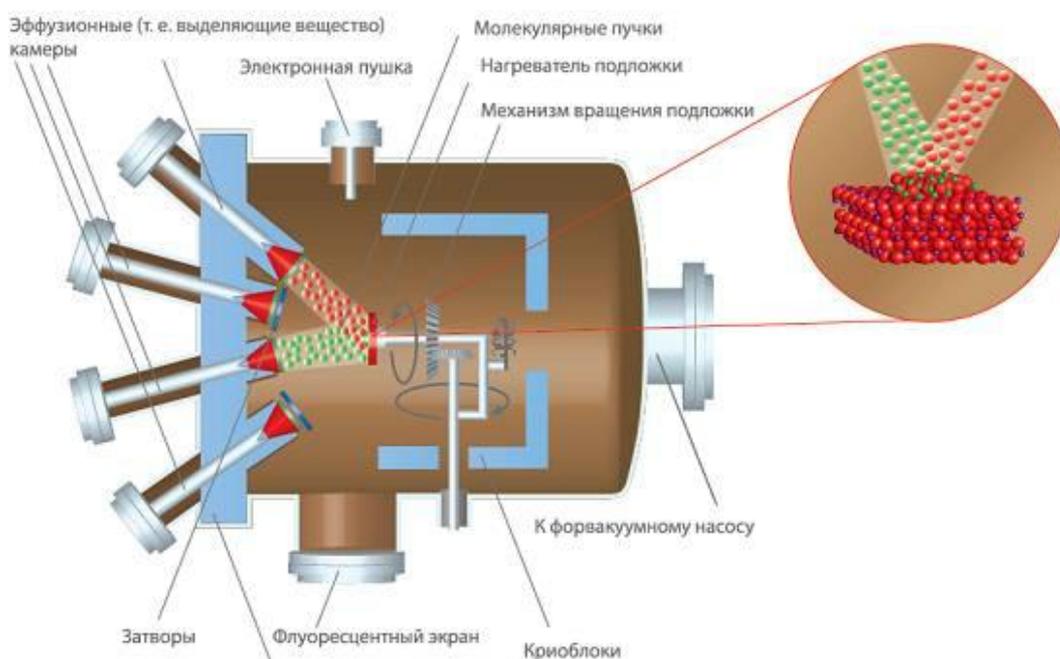


Рис.П.17. Система молекулярно-лучевой эпитаксии

Устройство установки молекулярно-пучковой эпитаксии

- **Вакуумная камера**

Камера создаётся из нержавеющей стали высокой чистоты. Для обеспечения вакуума в камере, перед работой ее прогревают до высоких температур. При этом происходит дегазация поверхности.

- **Насосы**

Форвакуумный насос — производит начальное откачивание газа из установки (до давления около 0,5 Па).

Абсорбционный насос — использует материалы с развитой поверхностью (например, порошок цеолита), которые при сильном охлаждении (жидким азотом) вбирают в себя часть газа из установки.

Магниторазрядный насос — откачка этим насосом производится благодаря наличию в нем распыляемых титановых электродов. Распыленный титан переосаждается на рабочую поверхность насоса, образуя пленку, которая «прикрывает» попавший на поверхность газ. Используется для достижения сверхвысокого вакуума.

- **Манипулятор**

Манипулятор (подложкодержатель) используется для крепления подложки, ее вращения и нагревания.

Встроенный в манипулятор нагреватель обеспечивает предварительный прогрев образца для очистки его от грязи и сгона защитного слоя окисла. Во время работы нагреватель поддерживает постоянную температуру подложки, при которой происходит миграция адсорбированных атомов осаждаемого вещества по поверхности (диффузия). Тем самым обеспечивается процесс самосборки, то есть формирования атомарно гладких монослоев. Скорость роста определяется потоком вещества на поверхность. При малых потоках получаются очень гладкие плёнки с четкими гетерограницами. Однако из-за длительности процесса повышается вероятность загрязнения поверхности, что приводит к появлению дефектов в итоговой структуре. При большем потоке, монокристаллическая плёнка не растёт, а получается поликристаллическая или аморфная.

- **Молекулярные источники**

Для испарения необходимых для роста веществ используются молекулярные источники. Они состоят из следующих элементов:

1) Тигель из тугоплавкого материала (чистый нитрид бора или графит). От формы тигля зависит форма и однородность молекулярного пучка. В современных источниках используются эффузионные ячейки Кнудсена.

2) Нагреватель (намотанная вокруг тигля спираль). Температура нагрева достигает 1900 К.

3) Термопара для измерения температуры тигля. От температуры зависит плотность потока вещества в пучке.

4) Заслонка перед тиглем. С ее помощью можно резко выключать пучок для формирования четких гетерограниц в образце.

Испаренное в тигле вещество в виде пучка попадает на подложку. Благодаря сверхвысокому вакууму молекулы вещества распространяются практически по прямой не испытывая соударения с молекулами газа (то есть длина свободного пробега молекул больше расстояния от источника до подложки).

В случае использования тугоплавких материалов или веществ с высокой химической активностью используется автотигельный метод испарения. Электронный пучок попадает в вещество и расплавляет небольшой участок, т.е. вещество само является тиглем. Современные устройства контроля электронного пучка позволяют изменять его направление, фокус, интенсивность и другие параметры с целью получить равномерный атомарный пучок или повысить эффективность расхода материала.

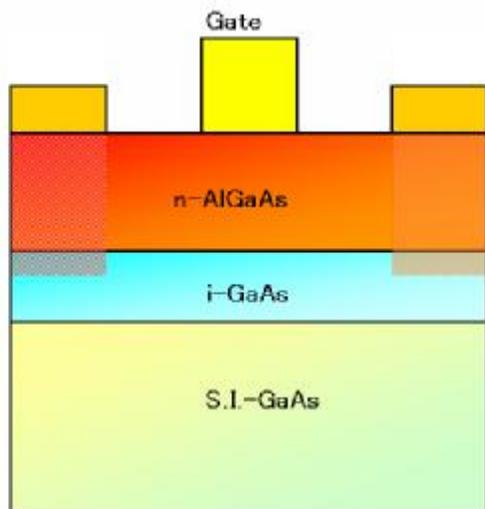


Рис. П.18. Схема структуры НЕМТ

• Криопанели

Для улучшения вакуума и вымораживания не попавших на подложку молекул испаряемого вещества вокруг манипулятора установлены криопанели — емкости, заполненные жидким азотом. Также они используются для разделения молекулярных источников друг от друга по температуре.

Молекулярно-лучевая эпитаксия является одним из эффективных методов создания гетероструктур, в частности таких как НЕМТ (High Electron Mobility Transistor). НЕМТ — полупроводниковый прибор,

транзистор с высокой подвижностью электронов. Основные материалы для изготовления НЕМТ — GaAs и AlGaAs (рис.П.18).

Преимущества и недостатки метода

Основное преимущество метода — возможность создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов. К недостаткам метода можно отнести высокую цену оборудования и исходных материалов, малую скорость роста, сложность поддержания высокого вакуума.

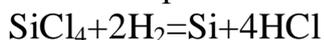
П.2.2.2. Газофазная эпитаксия

Газофазная эпитаксия — получение эпитаксиальных плёнок полупроводника путём осаждения из паро-газовой фазы. Существует два основных метода получения эпитаксиальных плёнок кремния из паро-газовой фазы:

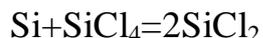
1. восстановление тетрахлорида кремния
2. пиролитическое разложение моносилана

Хлоридный метод

Реакция идёт на поверхности подложек, нагретых до 1200°C (при температурах меньше 1000°C растёт поликристаллический кремний):



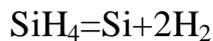
Реакция обратимая, и при повышении температуры начинает идти в обратную сторону, а также:



Процесс проводится при атмосферном давлении в проточной трубе. Разогрев пластин осуществляется инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом. Скорость роста слоя — 0.2-0.3 мкм/мин. Ограничения метода: невозможно наращивать эпитаксиальную плёнку на

сапфировых подложках, поскольку хлористый водород при этих условиях реагирует с сапфиром.

Силановый метод



Разложение происходит при $t=1050^\circ\text{C}$, что, по сравнению с хлоридным методом, снижает диффузию и вредный эффект автолегирования (проникновение примесей из подложки в растущий эпитаксиальный слой). Благодаря этому данным методом удаётся получать более резкие p-n переходы.

II.2.2.3. Эпитаксия из жидкой фазы

Эпитаксия из жидкой фазы в основном применяется для получения многослойных полупроводниковых соединений, таких как GaAs, CdSnP₂; также является основным способом получения монокристаллического кремния (Метод Чохральского).

Готовится шихта из вещества наращиваемого слоя, легирующей примеси (может быть подана и в виде газа) и металла-растворителя, имеющего низкую температуру плавления и хорошо растворяющий материал подложки (Ga, Sn, Pb). Процесс проводят в атмосфере азота и водорода (для восстановления оксидных плёнок на поверхности подложек и расплава) или в вакууме (предварительно восстановив оксидные плёнки). Расплав наносится на поверхность подложки, частично растворяя её и удаляя загрязнения и дефекты. После выдержки при максимальной температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ начинается медленное охлаждение. Расплав из насыщенного состояния переходит в пересыщенное и избытки полупроводника осаждаются на подложку, играющую роль затравки. Существуют три типа контейнеров для проведения эпитаксии из жидкой фазы: вращающийся (качающийся), пенального типа, шибберного типа.

II.2.2.4. Топохимические процессы

Топохимия - раздел химии, изучающий твердофазные реакции, протекающие локально, в определённых участках твёрдого тела. Там же локализуется и твёрдая фаза продукта.

Этапы топохимических реакций:

1. образование отдельных молекул или элементарных ячеек продукта реакции на поверхности исходного вещества;
2. возникновение отдельных зародышей (ядер) фазы продукта реакции;
3. рост ядер вплоть до смыкания их, образование на поверхности исходного вещества сплошного продукта реакции;
4. рост сплошного слоя продукта реакции за счет сокращения объема и поверхности еще не прореагировавшего вещества

Типичные сферы применения топохимии: выщелачивание горных пород, восстановление металлов из руд, обжиг, некоторые стадии фотографического процесса, химическое травление.

Наибольшее достижение современной топохимии как науки — участие в разработке технологий эпитаксии.

II.2.3. CVD и PVD процессы

CVD-процесс (англ. *Chemical vapor deposition*) - химический процесс, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов. Процесс часто используется в индустрии полупроводников для создания тонких плёнок [15]. В типичном CVD-процессе, подложка помещается в пары одного или



Рис. II.19. Плазменная установка для роста углеродных нанотрубок в лабораторной установке PECVD

нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество (рис. II.19). Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа. С помощью CVD-процесса производят материалы различных структур: монокристаллы, поликристаллы, аморфные тела и эпитаксиальные. Примеры материалов: кремний, углеродное волокно, углеродное нановолокно, углеродные нанотрубки, SiO₂, вольфрам, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы.

Виды CVD

Различные виды CVD широко используются и часто упоминаются в литературе. Процессы различаются по способам инициирования химических реакций и по условиям протекания процесса.

Классификация по давлению

1) Атмосферный CVD (англ. Atmospheric chemical vapor deposition (APCVD)) - CVD-процесс проходит при атмосферном давлении.

2) CVD низкого давления (англ. Low pressure chemical vapor deposition (LPCVD)) - CVD-процесс при давлении ниже атмосферного. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку. Большинство современных CVD установок - либо LPCVD, либо UHVCVD.

3) Вакуумный CVD (англ. Ultra high vacuum chemical vapor deposition (UHVCVD)) - CVD-процесс проходит при очень низком давлении, обычно ниже 10⁻⁶ Pa (~10⁻⁸ миллиметров ртутного столба).

Классификация по физическим характеристикам пара:

1) Аэрозольно поддерживаемый CVD (англ. Chemical vapor deposition (AACVD)) - CVD-процесс в котором прекурсоры транспортируются к подложке с помощью жидкогазового аэрозоля, который может создаваться ультразвуком.

2) CVD с прямой инъекцией жидкости (англ. Direct liquid injection chemical vapor deposition (DLICVD)) - CVD-процесс, при котором прекурсор подаётся в жидкой фазе (в чистом виде либо растворённым в растворителе). Жидкость впрыскивается в камеру через инжектор. Данная технология позволяет достигать высокой производительности формирования плёнки.

Плазменные методы

1) CVD активированный микроволновой плазмой (англ. Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD))

2) Усиленный плазмой CVD (англ. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)) - CVD-процесс, который использует плазму для увеличения скорости реакции прекурсоров. PECVD работает при более низких температурах, что критично при производстве полупроводников.

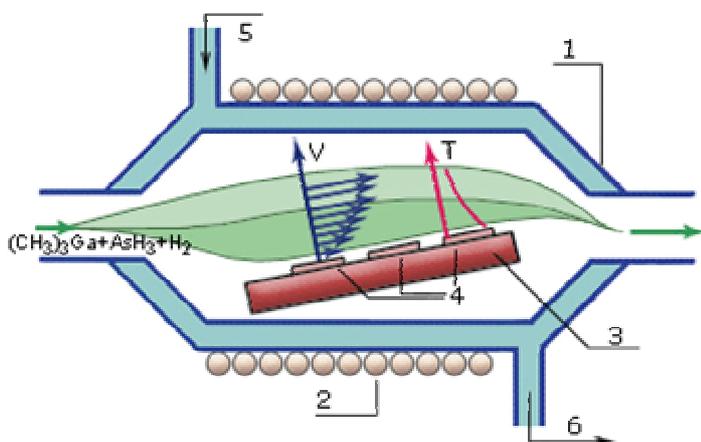


Рис. П.20. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOCVD:

1 - кварцевый корпус, 2 - катушка ВЧ генератора для нагрева подложки, 3 - блок нагрева подложки, 4 - подложка, 5 - водяное охлаждение (впуск), 6 - водяное охлаждение (выпуск). Схематически показано распределение скоростей V и температуры T

3) Усиленный непрямой плазмой CVD (англ. Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)) - похоже на PECVD, но подложка не в области разрядки плазмы, что снижает температуру реакции до комнатной.

4) CVD атомарного уровня (англ. Atomic layer CVD (ALCVD)) – Формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической плёнки.

5) CVD сгорания (англ. Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD)) - процесс сгорания в открытой атмосфере.

6) CVD с горячей проволокой (англ. Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD)) - также известен как каталитический CVD (англ. Catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD)) или горяченаполненный CVD (англ. hot filament CVD (HFCVD)). Использует горячий носитель для ускорения реакции газов.

7) Металлоорганический CVD (англ. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)) - CVD-процесс, использующий металлоорганические прекурсоры (рис.П.20).

8) Гибридное физико-химическое осаждение (англ. Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition (HPCVD)) - Процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твёрдого материала.

9) быстрый термический CVD англ. Rapid thermal CVD(RTCVD) - CVD-процесс, использующий лампы накаливания или другие методы быстрого нагрева подложки. Нагрев подложки без разогрева газа позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе.

10) Паровая фаза эпитаксия (англ. Vapor phase epitaxy (VPE)).

Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы (англ. physical vapour deposition; сокращённо PVD) обозначает группу методов напыления покрытий (тонких плёнок) в вакууме, при которых покрытие получается путём прямой конденсации пара наносимого материала (рис.П.21).

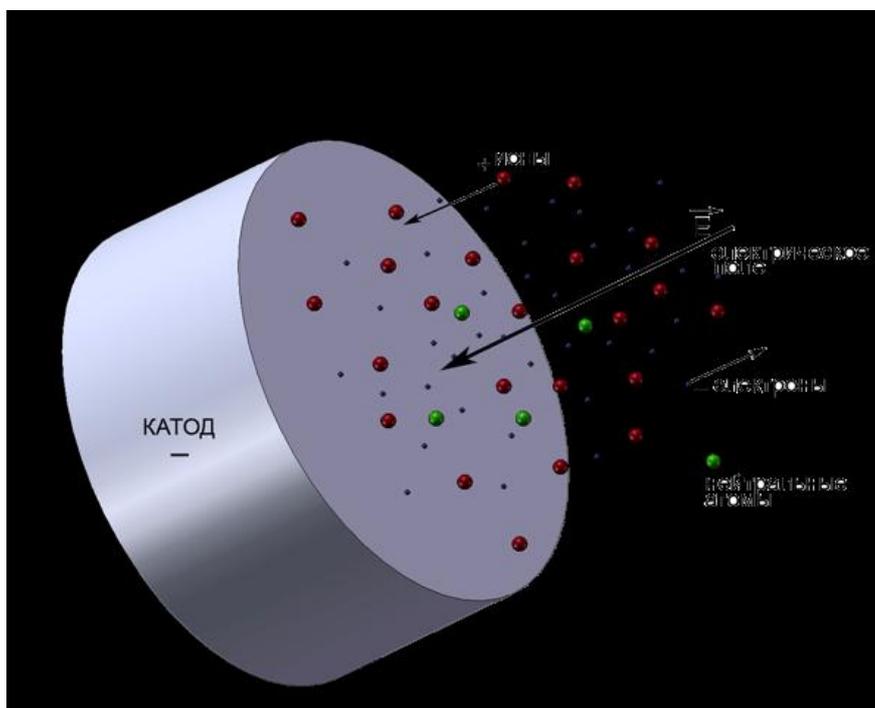


Рис. П.21. Схема PVD процесса

Различают следующие стадии PVD-процесса:

- 1) Создание газа (пара) из частиц, составляющих напыление;
- 2) Транспорт пара к субстрату;
- 3) Конденсация пара на субстрате и формирование покрытия;

К группе PVD-методов относятся перечисленные ниже технологии, а также реактивные варианты этих процессов.

- Методы испарения (англ. evaporative deposition);
- Термическое испарение
- Испарение электронным лучом (англ. electron beam evaporation);
- Испарение лазерным лучом (англ. pulsed laser deposition, pulsed laser ablation): Атомы и ионы испаряются лазером, работающим в импульсном режиме.

- Испарение электрической дугой (англ. arc evaporation, Arc-PVD): Атомы и ионы освобождаются из исходного состояния материала в результате воздействия сильного тока, текущего в электрической дуге между двумя электродами, и переходят в газовую фазу.
- Эпитаксия молекулярным лучом (англ. molecular beam epitaxy)
- Распыление (англ. sputtering): Исходный материал распыляется бомбардировкой ионным потоком и переходит в газовую фазу.
- Напыление с поддержкой ионным лучом (англ. ion beam assisted deposition, IBAD)
- Имплантация ионов

PVD-процесс применяют для создания на поверхности деталей, инструментов и оборудования функциональных покрытий — износостойких, коррозионно-стойких, антифрикционных, антизадирных и т. д. Процесс используется при производстве часов с золотым покрытием.

Материалами для напыления служат диски из титана, алюминия, вольфрама, хрома и их сплавов; ацетилен (для покрытий, содержащих углерод); азот.

С помощью PVD-процесса получают покрытия толщиной до 5 мкм, обычно после нанесения покрытия поверхность не требует дополнительной обработки.

II.2.4. Кристаллизация аморфных сплавов

В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации.

Спиннингование - получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью не менее 10^6 К/с) охлаждения

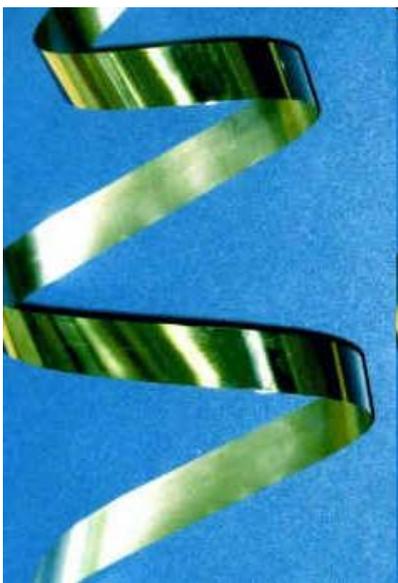


Рис. II.22. Нанокристаллическая лента

расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Предполагается, что барьером для роста кристаллов может быть аморфная фаза. Нанокристаллическую ленту (рис. II.22) удается получать и непосредственно в процессе спиннингования. Этим методом была получена лента сплава $Ni_{65}Al_{35}$, лента состояла из кристаллов интерметаллида $NiAl$ со средним размером зерна

порядка 2 мкм; эти кристаллы, в свою очередь, обладали очень равномерной микродвойниковой субструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Эта субструктура препятствовала распространению микротрещин и тем самым повышала пластичность и вязкость хрупкого интерметаллида NiAl.

Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M-Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов. На основе изучения тонких пленок сплава Ni-Fe было показано, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого можно достичь, если увеличить число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Иначе говоря, уменьшение размера приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым — к улучшению мягких магнитных свойств. Позднее эта идея была реализована путем направленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из закаленного аморфного состояния активно развивается; быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

II.2.5. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен не более 100 нм (или субмикрокристаллических материалов — СМК) является интенсивная пластическая деформация. В основе этого метода лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния.

Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка (рис. II.23). Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. Использование интенсивной пластической деформации позволяет получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов и некоторых других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит

измельчение зерна, растет концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации. При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит механике процесса деформации — если она обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему материала, то процесс деформации является наиболее эффективным.

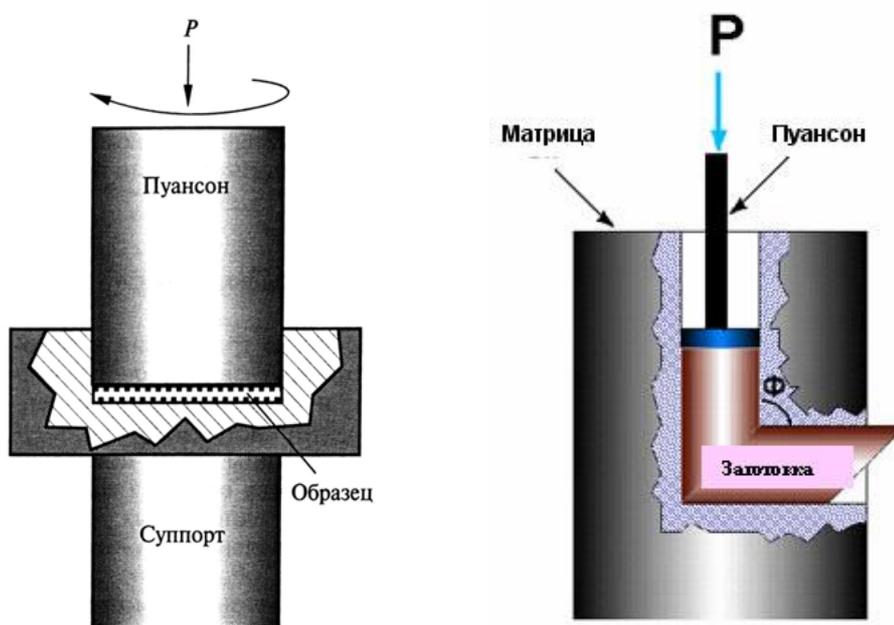


Рис. П.23. а - интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением, б - интенсивная пластическая деформация РКУ прессованием

Основанные на сдвиге традиционные методы пластической деформации (прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т.д.) позволяют достигать достаточно высокой степени деформации за счет многократной обработки, но не обеспечивают однородного распределения параметров напряженного и деформированного состояний. Формирование однородной структуры в наибольшей степени достигается при использовании стационарного процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига. Сущность процесса состоит в продавливании заготовки через два пересекающихся под углом $2\Phi = 90-150^\circ$ канала равного поперечного сечения (рис. П.23). Наиболее целесообразно использование углов, близких к 90° , при которых достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактных давлений. Для сведения к минимуму контактного трения используется смазка. Эта схема деформации называется равноканально-угловым (РКУ) прессованием. По сравнению с другими методами пластической

деформации РКУ-прессование позволяет получить наиболее однородную субмикроструктурную структуру материала и наиболее сопоставимые (при прочих равных условиях) результаты по тем или иным физическим свойствам.

Основной особенностью структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, является наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений являются тройные стыки зерен.

Отжиг СМК материалов приводит к эволюции их микроструктуры, которую условно можно разделить на два этапа. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть температуры плавления, происходят релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зерен. Дальнейшее повышение температуры отжига или увеличение его длительности вызывают собирательную рекристаллизацию, т.е. укрупнение зерен.

II.2.6. Литография

Литография — метод получения рисунка на тонкой плёнке материала, широко используется в микроэлектронике и в полиграфии [15].

Для получения рисунка используется свет определённой длины волны. Минимальный размер деталей рисунка — половина длины волны (определяется дифракционным пределом).

Фоторезист — специальный материал, который изменяет свои физико-химические свойства при облучении светом.

Фотошаблон — пластина, прозрачная для используемого в данном процессе электромагнитного излучения, с рисунком, выполненным непрозрачным для используемого излучения красителем.

Этапы проведения литографии (рис. II.24):

- Подготовка поверхности
- Нанесение фотослоя
- Совмещение и экспонирование
- Проявление
- Травление

Подготовка поверхности

Подготовка поверхности к нанесению фотослоя заключается в её обработке парами органического растворителя для растворения жировых плёнок, которые препятствуют последующему сцеплению фоторезиста с поверхностью. Отмывка сверхчистой (деионизованной) водой удаляет следы растворителя; а также микрочастицы, способные впоследствии образовать "проколы" в тонком ($\gg 1$ мкм) слое фоторезиста.

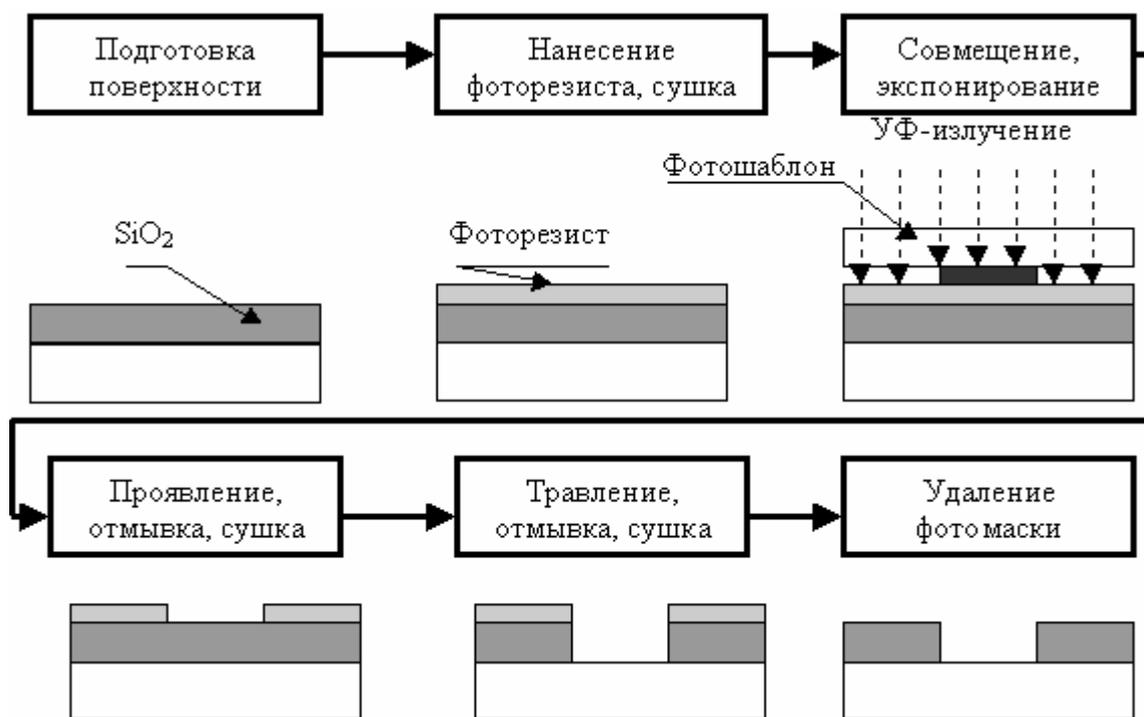


Рис. П.24. Укрупненная схема процесса фотолитографии

Нанесение фотослоя

При нанесении фотослоя используется раствор светочувствительного полимера в органическом растворителе (фоторезист). Для получения тонких слоёв фоторезиста на поверхности пластины его вязкость должна быть очень мала, что достигается высоким содержанием растворителя (80-95 % по массе). В свою очередь, с уменьшением толщины фотослоя повышается разрешающая способность фотолитографического процесса. Однако, при толщинах менее 0,5 мкм плотность дефектов ("проколов") в фотослое резко возрастает, и защитные свойства фотомаски снижаются.

Нанесение фотослоя может быть выполнено одним из двух способов: центрифугированием или распылением аэрозоля. В случае использования центрифуги дозированное количество фоторезиста подаётся в центр пластины, прижатой вакуумом к вращающейся платформе (центрифуге). Жидкий фоторезист растекается от центра к периферии, а центробежные силы равномерно распределяют его по поверхности пластины, сбрасывая излишки в специальный кожух. Скорость вращения центрифуги около 6000 об/мин, толщина фотослоя регулируются подбором соответствующей вязкости, т.е. содержанием растворителя.

Для центрифугирования характерны следующие недостатки:

1. Трудность получения относительно толстых (в несколько микрометров) и равномерных плёнок из-за плохой растекаемости вязкого фоторезиста.
2. Напряжённое состояние нанесённой плёнки, что приводит на этапе проявления к релаксации участков фотомаски и изменению их размеров.

3. Наличие краевого утолщения как следствие повышения вязкости в процессе выравнивания, что ухудшает контакт фотошаблона с фотослоем.
4. Трудность организации одновременной обработки нескольких пластин.

При распылении аэрозоли фоторезист подаётся из форсунки на пластины, лежащие на столе, совершающем возвратно-поступательное движение. Необходимая толщина формируется постепенно. Отдельные мельчайшие частицы растекаются и, сливаясь, образуют сплошной слой. При следующем проходе частицы приходят на частично просохший слой, несколько растворяя его. Поэтому время обработки, которое зависит от вязкости, расхода и "факела" фоторезиста, от скорости движения стола и расстояния от форсунки до подложки, устанавливается экспериментально. При реверсировании стола крайние пластины получают большую дозу фоторезиста, чем центральные. Во избежание утолщения слоя на крайних пластинах форсунке также сообщается возвратно-поступательное вертикальное движение (синхронно с движением стола). При торможении стола в конце хода форсунка поднимается вверх и плотность потока частиц в плоскости пластин снижается.

Распыление аэрозоли лишено недостатков центрифугирования, допускает групповую обработку пластин, но предъявляет более жёсткие требования к чистоте (отсутствие пыли) окружающей атмосферы. Нанесение фоторезиста и последующая сушка фотослоя являются весьма ответственными операциями, в значительной степени определяющими процент выхода годных микросхем.

Совмещение и экспонирование

Под совмещением перед экспонированием понимается точная ориентация фотошаблона относительно пластины, при которой элементы очередного топологического слоя (на фотошаблоне) занимают положение относительно элементов предыдущего слоя (в пластине), предписанное разработчиком топологии. Например, фотошаблон, несущий рисунок эмиттерных областей должен быть точно ориентирован относительно пластины, в которой уже сформированы базовые области.

Процесс совмещения включает три этапа:

1. Предварительная ориентация по базовому срезу, обеспечивающую на границах модулей групповой пластины наивыгоднейшую кристаллографическую плоскость с точки зрения качества разделения пластины на отдельные кристаллы.
2. Предварительное грубое совмещение по границам крайних модулей, имеющее целью исключить разворот пластины и фотошаблона относительно вертикальной оси Z.
3. Точное совмещение, исключающее смещение рисунков фотошаблона и пластины по осям X и Y.

Проявление

Проявление скрытого изображения для негативных фоторезистов заключается в обработке фотослоя органическим растворителем. При этом участки, не подвергшиеся облучению, растворяются, а облучённые участки, где

при поглощении ультрафиолетового излучения происходит разрыв межатомных связей и перестройка структуры (фотополимеризация), сохраняются.

В позитивных фоторезистах на участках, подвергшихся облучению, происходит разрушение структуры (деструкция) с образованием кислоты. Для перевода её в растворимые слои применяют раствор неорганического соединения со щелочными свойствами (KOH, NaOH и др).

После отмывки от следов проявителя и сушки полученную фотомаску подвергают тепловому задубливанию ($120\div 180^{\circ}\text{C}$ в зависимости от марки фоторезиста), в результате чего окончательно формируются её защитные свойства.

Травление

При травлении в жидких травителях используются водные растворы неорганических соединений (обычно кислот). Химический состав и концентрация травителя в растворе подбирается так, чтобы поверхностный слой растворялся активно, а нижележащий не растворялся. С травлением в жидких травителях связано не только явление подтравливания под фотомаску, но и разброс величины подтравливания в совокупности элементов одного слоя.

К моменту окончания растворения слоя в "окне" фотомаски боковое травление оказывается примерно равным толщине слоя (рис. П.25), однако момент окончания травления зависит от размеров вытравливаемого элемента (окна в маске). В процессе травления имеют место отвод продуктов химической реакции от поверхности в раствор и подвод из раствора свежего травителя. Оба процесса протекают благодаря взаимодиффузии, скорость которой и определяет скорость травления. В мелких элементах массообмен затруднён и скорость травления ниже, чем в крупных элементах. Поскольку технологическое время травления устанавливают по самому мелкому элементу,

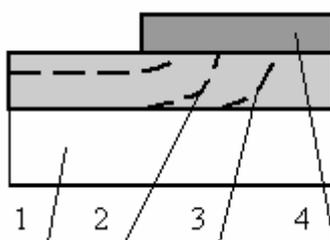


Рис. П.25. Боковое подтравливание под фотомаску: 1 – пластина, 2 – фронт травления при нормальном режиме, 3 – фронт травления при «перетравливании», 4 - фотомаска

более крупные элементы получают "перетрав", т.е. большие погрешности размера.

Для повышения точности травления, т.е. уменьшения разброса размеров элементов из-за растрыва, необходимо динамическое воздействие травителя на обрабатываемую поверхность.

Существенное повышение точности травления достигается при использовании вакуум-плазменных ("сухих") методов травления, при которых разрушение слоя происходит механически за счёт бомбардировки потоком

заряженных частиц (ионов инертного газа). С этой целью в вакуумной камере при давлении газа $1 \div 10$ Па зажигается разряд и обрабатываемая пластина в качестве катода подвергается обработке ионами с энергией до 1 кэВ. Структура полимерной фотомаски и её толщина сохраняют её защитные свойства до окончания обработки слоя. Поскольку движение ионов инертного газа (обычно аргона) происходит по нормали к поверхности пластины, вытравленные участки точно соответствуют размерам окон фотомаски, т.е. эффект подтравливания отсутствует.

Часть III. Симметрия молекул. Основы теории групп

III.1. Элементы симметрии

Молекула считается симметричной, если она имеет две или более ориентаций, которые нельзя различить. Такие ориентации называются эквивалентными. В

качестве примера рассмотрим молекулу водорода (рис. III.1). Если мы повернем молекулу на 180 градусов вокруг оси, проходящей через центр связи Н-Н, или произведем ее зеркальное отражение в плоскости, содержащей эту ось, то получим эквивалентные ориентации.

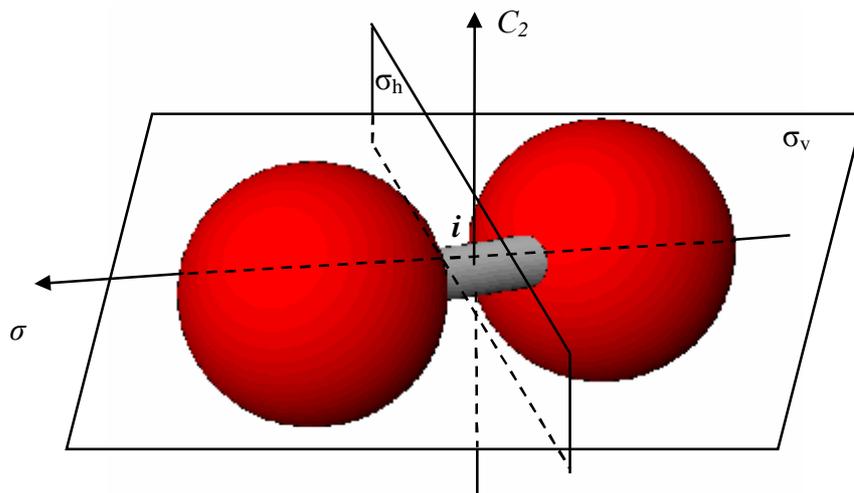


Рис. III.1. Молекула водорода (H_2) и ее элементы симметрии ($D_{\infty h}$)

Приведенные на рис. III.1. ось и плоскость являются элементами симметрии, а сами операции поворота и отражения называются операциями (преобразованиями) симметрии.

Мы рассмотрим следующие элементы симметрии:

- i - центр симметрии (или инверсии);
- C_n - ось вращения;
- σ - зеркальную плоскость;
- S_n - зеркально поворотную ось.

III.1.1. Центр симметрии

Молекула имеет центр симметрии, если она содержит точку, обладающую следующим свойством: на прямой, проведенной через эту точку по обе стороны от нее на одинаковом расстоянии находятся эквивалентные атомы. На рис. III.2 представлена молекула хладона CHFCl – CHFCl , обладающая единственным элементом симметрии – центром инверсии.

Если центр симметрии поместить в начало координат, то соответствующая ему операция симметрии будет состоять в изменении координат x , y , z каждого атома на $-x$, $-y$, $-z$. Молекула может иметь только один центр инверсии, который располагается в такой точке, что каждому атому молекулы должен соответствовать такой же по другую сторону от центра симметрии.

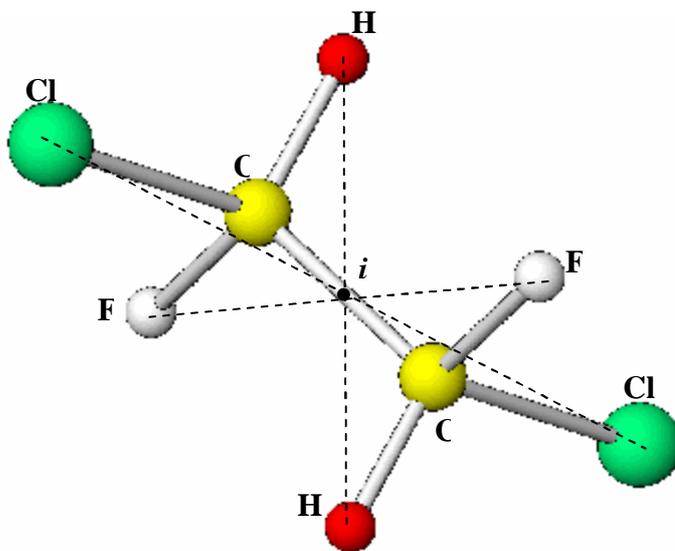


Рис. III.2. Молекула хладона и ее элементы симметрии (C_i)

III.1.2. Ось вращения

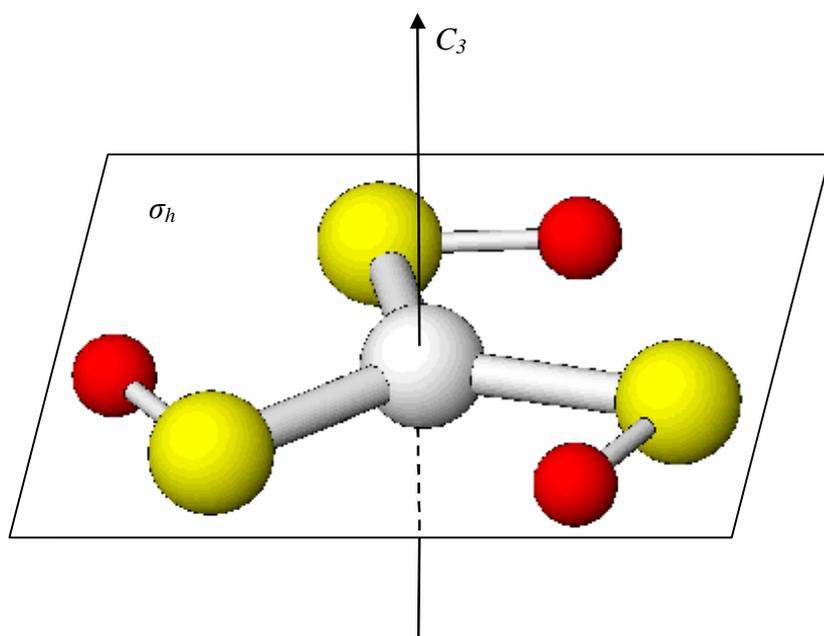


Рис. III.3. Молекула борной кислоты (H_3BO_3) и ее элементы симметрии (C_{3h})

Если при повороте вокруг некоторой оси молекула принимает эквивалентные ориентации (совпадает сама с собой), то она называется осью вращения и обозначается C_n . Количество эквивалентных ориентаций при повороте на 360° соответствует порядку оси n ($n = \frac{360^\circ}{\alpha}$, где α – минимальный угол поворота, при котором молекула

самосовмещается). Осью вращения первого порядка C_1 обладают все молекулы и она не является признаком их симметрии. Осью третьего порядка C_3 обладают молекулы борной кислоты и аммиака (рис.Ш.3,Ш.4).

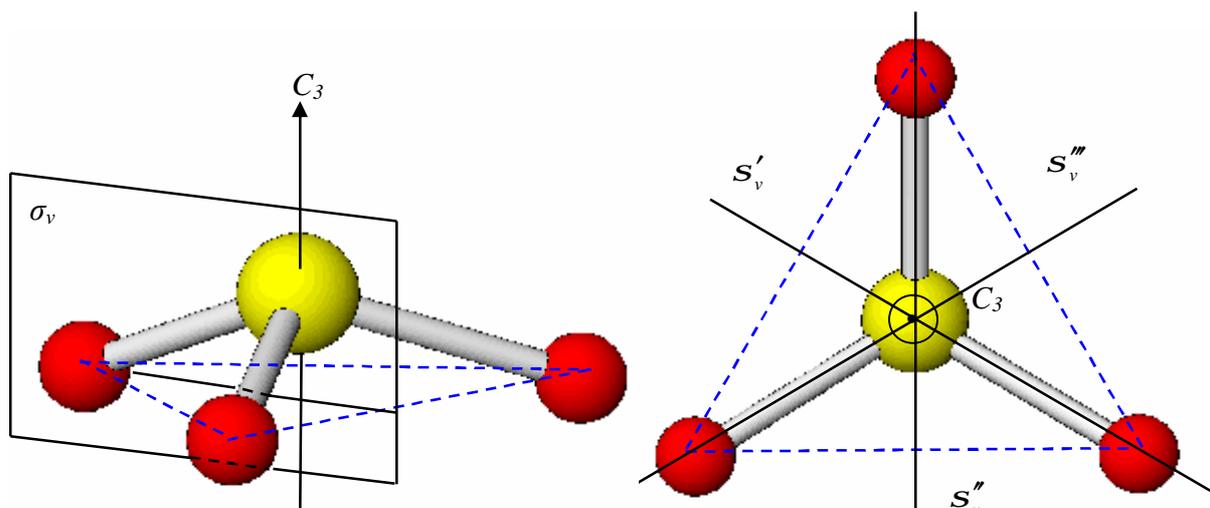


Рис. Ш.4. Молекула аммиака (NH_3) и ее элементы симметрии (C_{3v})

Нетрудно убедиться, что ось совпадающая со связью Н-Н в молекуле водорода (рис.Ш.1) будет C_∞ , т.к. при повороте вокруг нее на какой угодно малый угол молекула имеет эквивалентные ориентации. Если имеются несколько осей симметрии, то ось высшего порядка называют главной и при изображении располагают обычно вертикально.

Ш.1.3. Плоскость симметрии (зеркальная плоскость)

Если в молекуле существует плоскость, которая делит ее на две части так, что одна является зеркальным отражением другой, то такая плоскость называется плоскостью симметрии. На рис.Ш.5 показана зеркальная плоскость в молекуле H_2O , в которой ось высшего порядка - ось симметрии второго порядка C_2 . Для молекулы CH_3COOH , имеющей плоскость симметрии, ось симметрии вообще отсутствует (рис.Ш.6).

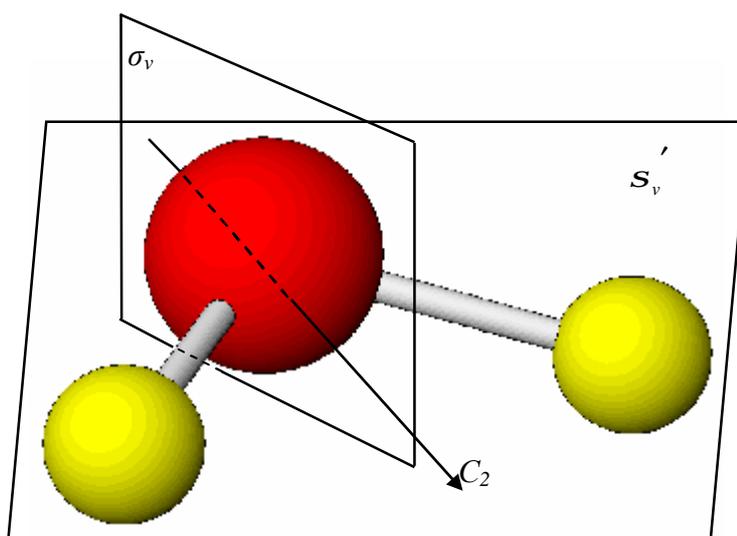


Рис. Ш.5. Молекула воды (H_2O) и ее элементы симметрии (C_{2v})

Для линейных молекул CO , H_2 (рис.Ш.1), HCl (рис.Ш.7), CO_2 (рис.Ш.15) и др., которые имеют C_∞ , существует бесконечное

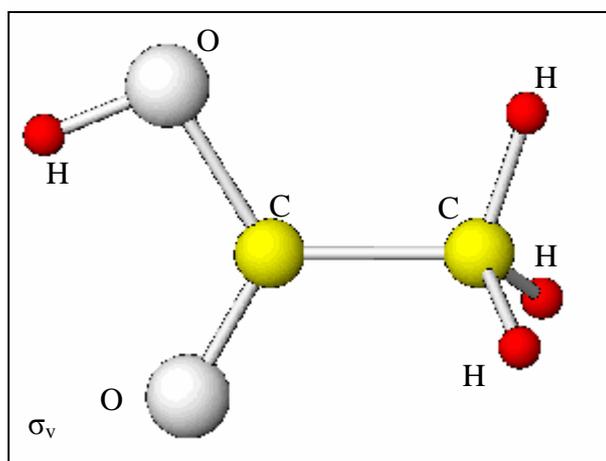
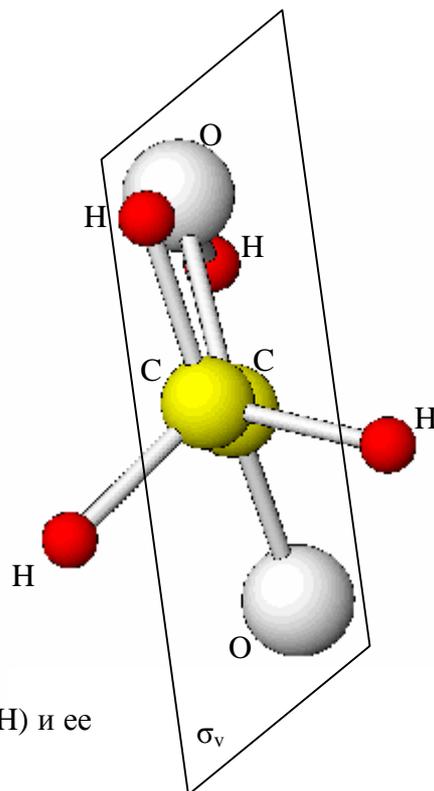


Рис. III.6. Молекула уксусной кислоты (CH_3COOH) и ее элементы симметрии (C_s)



множество зеркальных плоскостей, содержащих C_∞ .

По отношению к главной оси симметрии (оси высшего порядка) различают вертикальные σ_v и горизонтальные σ_h плоскости симметрии. Если ось высшего порядка лежит в плоскости отражения, то это вертикальная плоскость, ее обозначают σ_v , тогда как σ_h – плоскость отражения перпендикулярная данной оси. Молекула H_3BO_3 имеет ось третьего порядка C_3 и перпендикулярную ей плоскость отражения σ_h , совпадающую с плоскостью молекулы (рис. III.3).

Рассмотрим плоскую молекулу BCl_3 (рис. III.8). В этой молекуле ось высшего порядка – C_3 , а так же имеются три оси второго порядка ($C_2 \perp C_3$) и три вертикальные плоскости, содержащие C_3 и C_2 . Данные плоскости являются так же и диагональными (σ_d), т.к. содержат C_3 и делят пополам угол между двумя осями второго порядка, перпендикулярными главной оси. Диагональные плоскости присутствуют в ряде молекул, например в аллене, изображенном на рис. III.12.

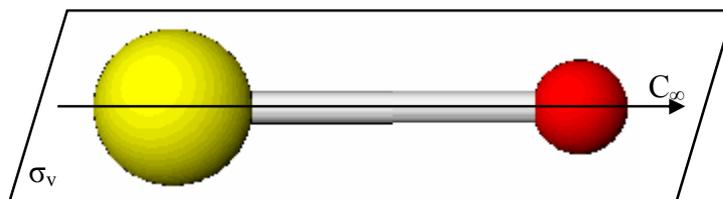


Рис. III.7. Молекула хлороводорода (HCl) и ее элементы симметрии ($C_{\infty v}$)

III.1.4. Зеркально поворотная ось (несобственное вращение)

Получить эквивалентную ориентацию молекулы в пространстве (совместить саму с собой) можно не только путем вращения и отражения, т.е. используя элементы C_n и σ_v , но и путем их комбинации, т.е. поворотом на угол $2\pi/n$ и последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения (S_n).

Очевидно, что если существует C_n и перпендикулярная ей σ_h , то C_n и σ_h вместе образуют S_n ($S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$). Теперь рассмотрим случай, когда при наличии S_n ни C_n , ни σ_h плоскости в отдельности не существуют. На рис. III.9. представлена молекула циклической серы. Вертикальная ось C_4 , т.е. поворот на 90° приводит к эквивалентной ориентации.

Однако, такого же результата можно достичь при повороте вокруг оси на 45° и последующим отражением в плоскости σ_h . Следовательно, существует S_8 , которая не является C_8 .

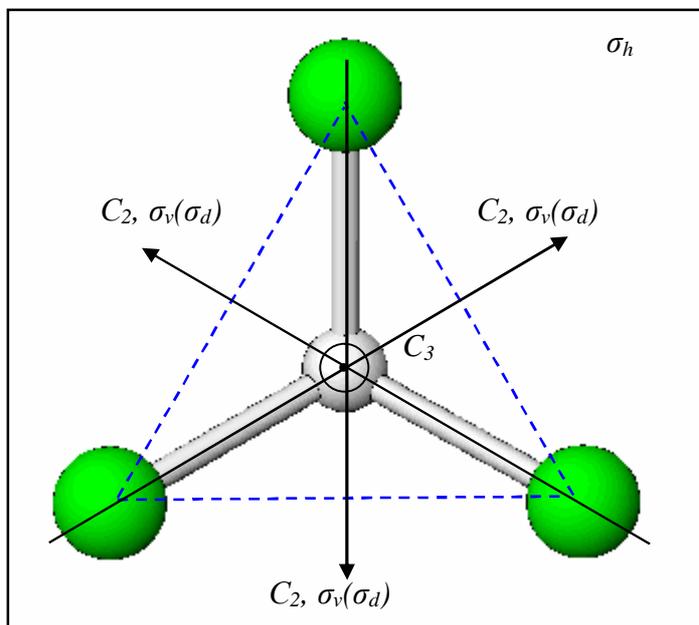


Рис. III.8. Молекула хлорида бора (BCl_3) и ее элементы симметрии (D_{3h})

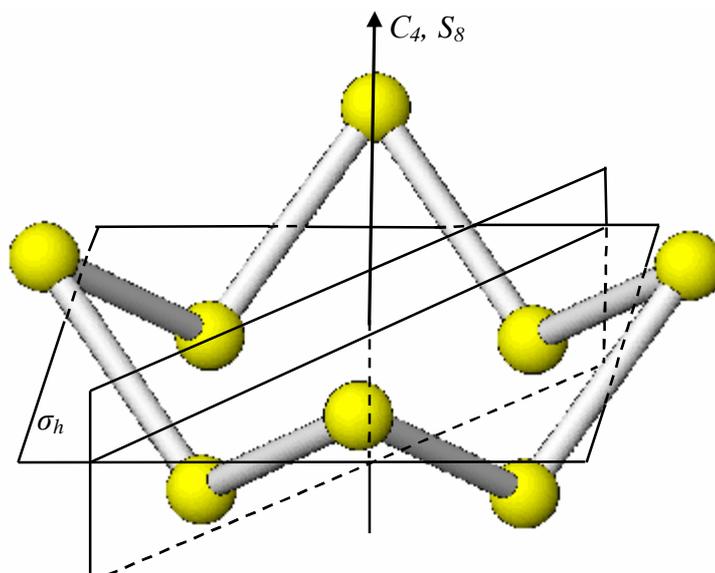


Рис. III.9. Молекула серы (S_8) и ее элементы симметрии (S_8)

III.2. Операции симметрии

Действия, которые мы осуществляем над молекулой по отношению к элементам ее симметрии (поворот вокруг оси, отражение в плоскости и т.д.) называются операциями симметрии. Операции симметрии обозначаются теми же символами, что и элементы симметрии (i , C , σ). Особенно следует выделить операцию идентичности E . Она не меняет пространственного расположения атомов в молекуле и, кажется, тривиальной, однако, имеет большое значение в теории групп. Основные понятия, сформулированные ранее представлены в табл. III.1.

Для рассмотренных операций симметрии легко установить ряд соотношений, например: $C_2 \cdot C_2 = C_2^2 = E$ т.е. двойной поворот вокруг оси второго порядка эквивалентен операции идентичности, или в общем виде $C_n^n = E$; $C_6 \cdot C_6 = C_6^2 = C_3$; $C_3 \cdot C_3^{-1} = E$ (операция C_3^{-1} - обратный поворот вокруг C_3); $s \cdot s = E$ (двойное отражение в плоскости эквивалентно операции идентичности); $S_n = C_n \cdot s_h = s_h \cdot C_n$ (по определению); $i = S_2 = C_2 \cdot s_h$ и т.д.

Таблица III.1

Элементы симметрии и операции симметрии

Операция симметрии	Элемент симметрии	Обозначение	Пример
Тождественное преобразование		E	Все молекулы
Отражение	Плоскость	σ	H_2O , NH_3 , CH_3COOH
Инверсия	Точка (центр симметрии)	i	$CHFCl-CHFCl$, H_2
Собственное вращение	Ось	C (n -го порядка)	NH_3 , H_2O , H_3BO_3
Несобственное вращение (поворот на C_n с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси)	Ось и плоскость	S (n -го порядка)	S_8

Набор всех операций симметрии, которые можно провести над молекулой представляет собой точечную группу.

Точечные группы симметрии - группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте. Поэтому каждую молекулу можно отнести к одной из точечных групп. Над молекулой воды, например, можно провести следующие операции: E , C_2 , $2\sigma_v$ (рис. III.5). Этот набор операций представляет собой группу симметрии C_{2v} . Для отнесения молекулы к той или иной точечной группе проще рассматривать совокупность элементов ее симметрии.

Для обозначения точечных групп симметрии чаще всего используется символика Шенфлиса. Преимущество системы Шенфлиса в способности кратко выражать даже те сложные классы симметрии, в которых сочетаются

различные элементы. Для кристаллов все возможные точечные группы симметрии ограничены 32 классами, которые приведены в таблице III.2.

Таблица III.2

Системы обозначений групп симметрии			
Номер	По Шенфлиу	Номер	По Шенфлису
1	C_1	17	S_6
2	C_i	18	C_{3v}
3	C_s	19	D_3
4	C_2	20	D_{3d}
5	C_{2h}	21	C_{3h}
6	C_{2v}	22	C_6
7	D_2	23	C_{6h}
8	D_{2h}	24	D_{3h}
9	C_4	25	C_{6v}
10	S_4	26	D_6
11	C_{4h}	27	D_{6h}
12	C_{4v}	28	T
13	D_{2d}	29	T_h
14	D_4	30	T_d
15	D_{4h}	31	O
16	C_3	32	O_h

Подчеркнем, что для индивидуальных молекул не имеется никаких ограничений для их точечных групп симметрии. Точечные группы симметрии, не включенные в табл. III.2, могут быть легко названы по системе Шенфлиса с использованием аналогии. Так, например, можно установить типы симметрии C_{5v} , D_{5h} , C_7 , C_8 и т. д. Подобные типы симметрии встречаются у реально существующих молекул.

III.3. Нахождение точечной группы молекулы

На рис. III.10 приводится схема, позволяющая найти, к какой точечной группе симметрии принадлежит данная молекула. Пользуясь этой схемой, можно надежно установить тип симметрии большинства молекул.

Сначала нужно решить, принадлежит ли данная молекула к какой-либо «специальной» группе? Если молекула линейна, то в ней может быть перпендикулярная плоскость симметрии ($D_{\infty h}$), но она может и отсутствовать ($C_{\infty h}$). Молекулу с высокой симметрией легко распознать. В каждой из групп T , T_h , T_d , O и O_h имеются по четыре оси третьего порядка. Обе икосаэдрические группы I и I_h имеют по десять тройных осей и по шесть пятерных. Молекулы, принадлежащие к этим группам, должны иметь тетраэдрическое, октаэдрическое, кубическое или икосаэдрическое строение.

Если исследуемая молекула не принадлежит к одной из этих «специальных» групп, то следует проводить систематический поиск. Сначала в молекуле проверяется возможное присутствие поворотных осей. В случае их

отсутствия проверяется наличие плоскости симметрии (C_s). Если поворотных осей и плоскостей симметрии нет, то в молекуле может быть только центр симметрии (C_i) или же вообще отсутствуют все элементы симметрии (C_1). Если же в молекуле имеются поворотные оси, то в ней может быть и зеркально-поворотная ось (S_{2n}) четного порядка, совпадающая с поворотной осью. Так, S_4 будет совпадать с C_2 , S_6 – с C_3 , а S_8 – одновременно с C_2 и C_4 .

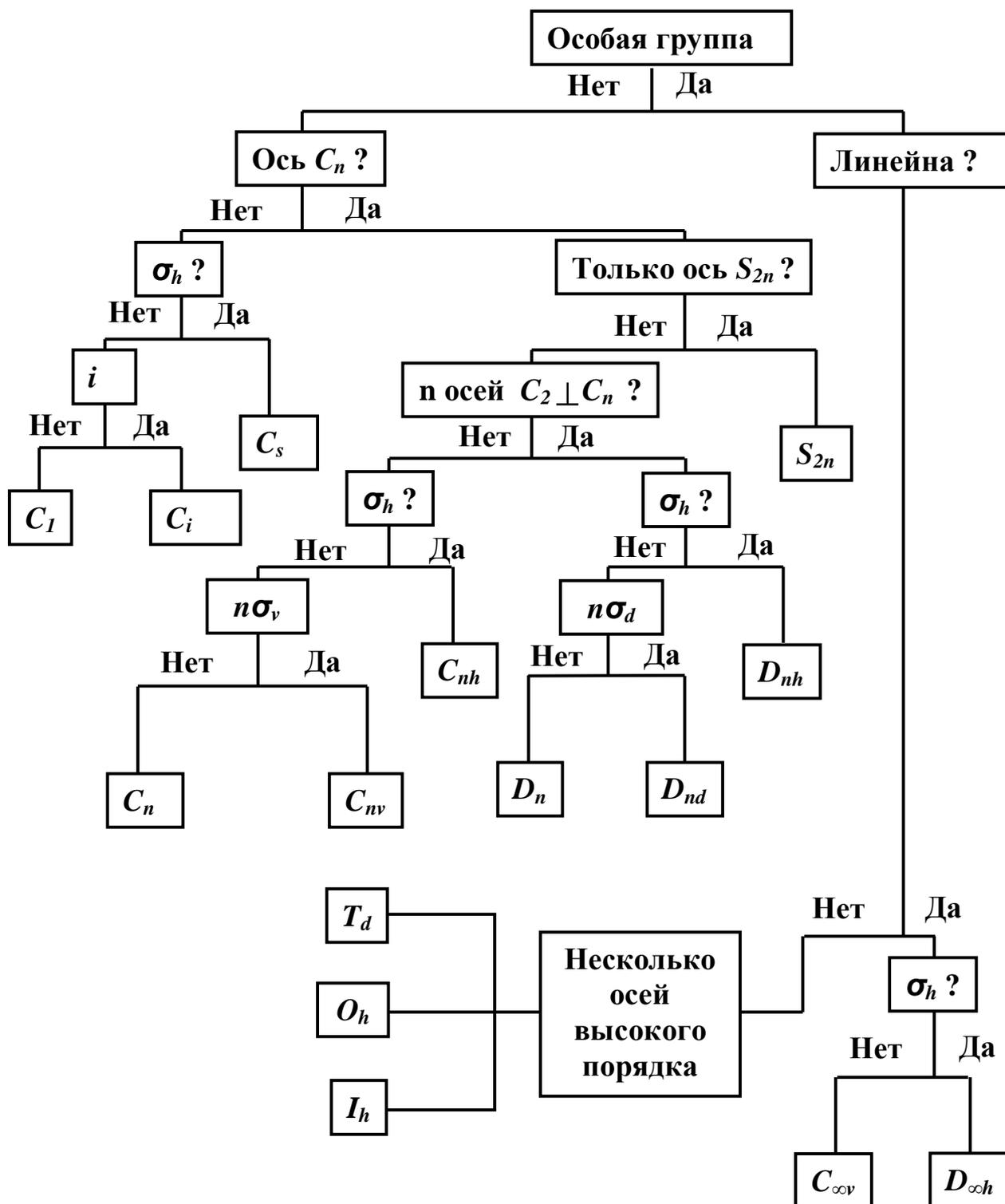


Рис. III.10. Схема для установления точечной группы молекулы [16,17]

В любом случае поиск ведется для нахождения оси C_n наивысшего порядка. Затем проверяют, нет ли n осей C_2 , перпендикулярных найденной оси C_n . Если таковые имеются, то это симметрия D . Если кроме симметрии D есть плоскость σ_h , то это точечная группа D_{nh} , а если имеются n плоскостей симметрии (σ_d), пересекающих оси симметрии второго порядка, то это точечная группа D_{nd} . В отсутствие плоскостей симметрии молекуле, принадлежащей к группе D , ее точечной группой является D_n .

Наконец, если в молекуле нет осей C_2 , перпендикулярных оси C_n , то ее низшая симметрия равна C_n , если же присутствует перпендикулярная плоскость симметрии, то группа будет C_{nh} , а когда с осью совпадают n плоскостей симметрии, то точечная группа обозначается как C_{nv} .

Рассмотрим некоторые примеры молекул с различными точечными группами.

C_1 . В этом случае нет никаких элементов симметрии, за исключением поворотной оси первого порядка или операции идентичности.

C_2 . Одна ось второго порядка (H_2O_2 рис. III.11).

$C_3, C_4, C_5, C_6 \dots C_n$. В системе имеется по одной оси 3-ого, 4-ого, 5-ого, 6-ого или n -ого порядков соответственно.

C_i Центр симметрии (хлорид рис. III.2).

C_s . В системе имеется одна плоскость симметрии (уксусная кислота рис. III.6).

S_4 . Одна зеркально-поворотная ось четвертого порядка.

S_6 . Одна шестерная зеркально-поворотная ось, которая совершенно эквивалентна тройной поворотной оси вместе с центром симметрии.

S_8 . Одна зеркально-поворотная ось восьмого порядка, которая совершенно эквивалентна поворотной оси четвертого порядка (циклическая сера рис. III.9).

C_{2h} . Одна ось второго порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии.

$C_{3h}, C_{4h}, C_{5h} \dots C_{nh}$. Одна поворотная ось n -ого порядка вместе с перпендикулярной ей плоскостью симметрии (молекула борной кислоты рис. III.3).

C_{2v} . Две перпендикулярные плоскости симметрии, линия пересечения которых является поворотной осью второго порядка (молекула воды рис. III.5).

C_{3v} . Комбинация тройной поворотной оси и трех пересекающихся вертикальных плоскостей симметрии, содержащих эту ось. Угол между плоскостями симметрии составляет 60° (молекула аммиака рис. III.4).

C_{4v} . Одна четверная поворотная ось, через которую проходят четыре плоскости симметрии. Эти плоскости разбиты на две неэквивалентные пары, повернутые

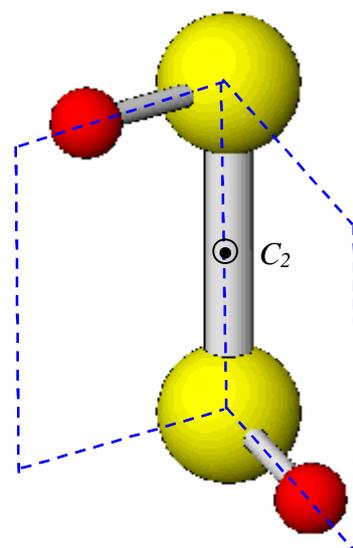


Рис. III.11. Молекула перекиси водорода (H_2O_2) и ее элементы симметрии (C_2)[18]

друг относительно друга на 45° . Угол между двумя плоскостями внутри одной пары составляет 90° .

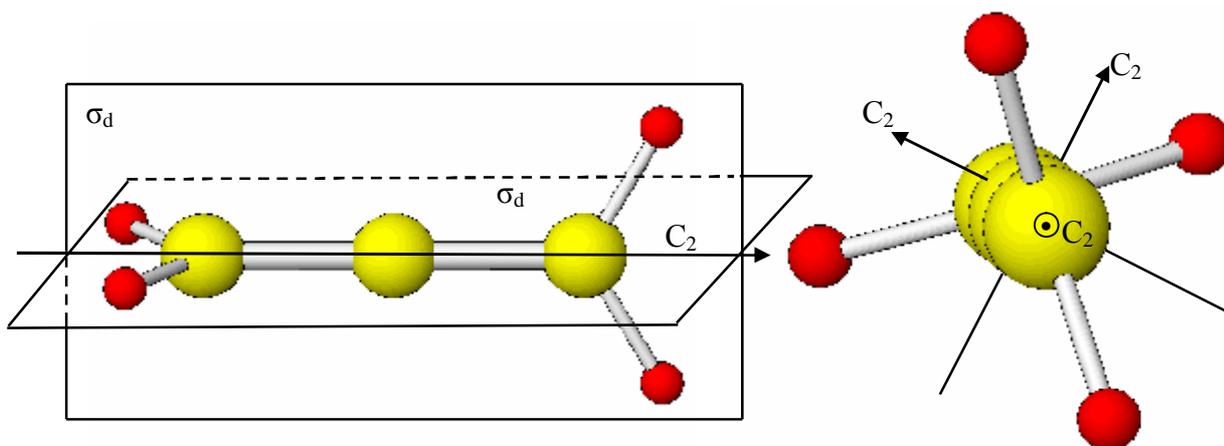


Рис. III.12. Молекула аллена (C_3H_4) и ее элементы симметрии (D_{2d})

$C_{5v}, C_{6v}, \dots, C_{nv}$. Этот ряд можно продолжать по аналогии. Если n четно, то имеется два набора плоскостей симметрии, повернутых относительно друг друга на угол $(180/n)^\circ$. Угол между плоскостями в каждом отдельном наборе составляет $(360/n)^\circ$. Если n нечетно, то угол между плоскостями симметрии равен $(180/n)^\circ$.

$C_{\infty v}$. Одна поворотная ось бесконечного порядка, находящаяся на пересечении бесконечного числа плоскостей симметрии (молекула хлороводорода рис. III.7).

D_2 . Три взаимно перпендикулярные оси 2.

D_3 . Одна ось 3 и три оси 2, перпендикулярные ей. Оси 2 расположены под углом 120° , поэтому минимальный угол между двумя такими осями равен 60° .

D_4 . Одна ось 4 и четыре оси 2, перпендикулярные ей. Четыре оси сгруппированы в две неэквивалентные пары, повернутые

относительно друг друга на 45° . Угол между двумя осями внутри отдельной пары равен 90° .

D_5 . Одна ось 5 и пять осей 2, перпендикулярных ей. Угол между осями второго порядка равен 36° .

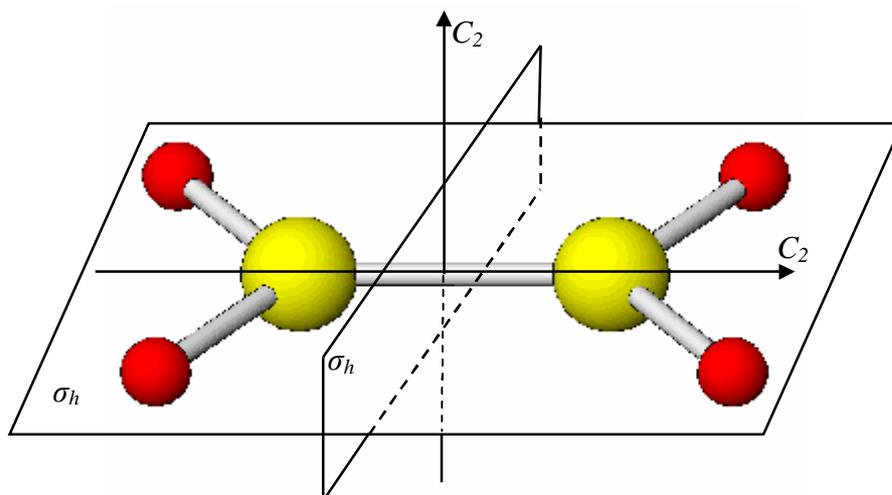


Рис. III.13. Молекула этилена (C_2H_4) и ее элементы симметрии (D_{2h})

D_6, D_7, \dots, D_n . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Характерным для него является наличие оси n -ого порядка и n осей второго порядка, перпендикулярных главной оси.

D_{2d} . Три взаимно перпендикулярные оси 2 и две плоскости симметрии. Каждая из плоскостей включает одну из осей 2 и делит пополам угол между остальными двумя осями (молекула аллена рис.Ш.12).

D_{3d} . Одна тройная ось с тремя перпендикулярными ей осями 2, а также три плоскости симметрии. Угол между осями второго порядка равен 60° . Плоскости симметрии

включают ось 3 и делят пополам углы между осями второго порядка (молекула хлорида бора рис.Ш.8).

D_{4d} . Одна ось 4 с четырьмя перпендикулярными и ей осями 2, а также четыре плоскости симметрии. Угол между осями

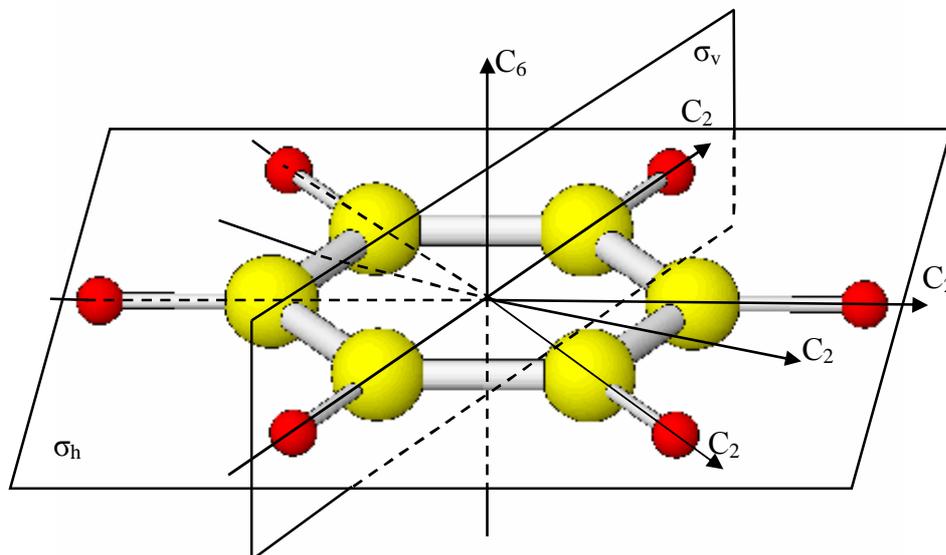


Рис. Ш.14. Молекула бензола (C_6H_6) и ее элементы симметрии (D_{6h})

второго порядка составляет 45° . Плоскости симметрии включают ось 4 и делят пополам углы между осями второго порядка.

D_{5d} , D_{6d} , D_{7d} ,... D_{nd} . Этот ряд можно продолжать по аналогии.

D_{2h} . Три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Три их линии пересечения являются осями второго порядка, а точка их пересечения – это центр симметрии (инверсии) (молекула этилена рис.Ш.13).

D_{3h} . Одна ось 3, три плоскости симметрии (под углом 60°), которые включают главную ось, и плоскость симметрии, перпендикулярная тройной оси.

D_{4h} . Одна ось 4 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и еще четыре плоскости симметрии, содержащие четверную ось. Четыре плоскости образуют две пары, повернутые друг к другу на угол 45° . Две плоскости, принадлежащие одной

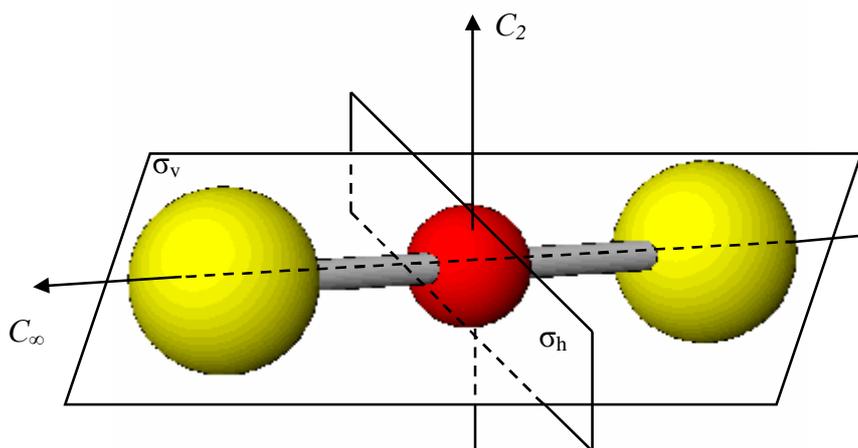


Рис. Ш.15. Молекула углекислого газа (CO_2) и ее элементы симметрии ($D_{\infty h}$)

паре, взаимно перпендикулярны.

D_{5h} . Одна ось 5 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и пять плоскостей симметрии, содержащих пятерную ось. Угол между соседними пятью плоскостями составляет 36° .

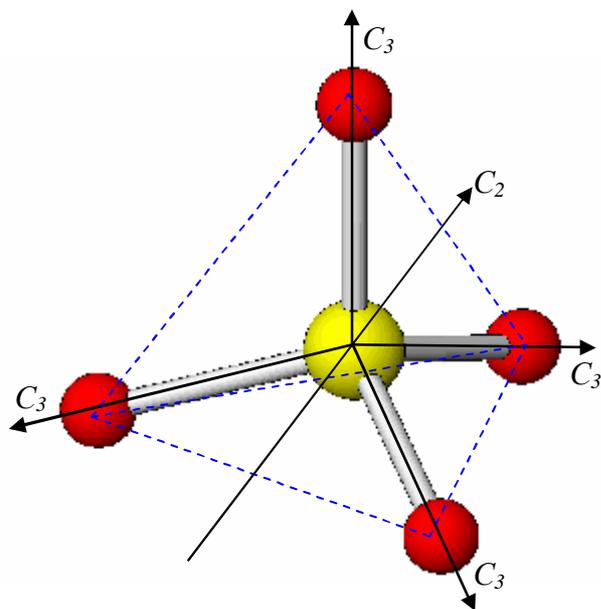


Рис. III.16. Молекула метана (CH_4) и ее элементы симметрии (T_d)

D_{6h} . Одна ось 6 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и шесть плоскостей симметрии, содержащих шестерную ось. Шесть плоскостей образуют два набора, повернутых друг относительно друга на угол 30° . Угол между плоскостями внутри каждого набора составляет 60° (молекула бензола рис. III.14).

D_{nh} . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Здесь будет главная ось n -ого порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и n плоскостей, содержащих главную ось. Если n четно, то имеются два набора плоскостей, повернутых на угол $(180/n)^\circ$ относительно друг

друга. Между двумя плоскостями, входящими в одну группу, угол равен $(360/n)^\circ$. Если же n нечетно, то угол между плоскостями симметрии составляет $(180/n)^\circ$.

$D_{\infty h}$. Имеется поворотная ось бесконечного порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии вместе с бесконечным числом плоскостей симметрии, проходящих через главную ось (молекула углекислого газа рис. III.15 и водорода рис. III.1)[18].

T . Три взаимно перпендикулярные оси 2 и четыре оси 3, которые проходят через вершину тетраэдра и центр противоположной грани. Оси 2 связывают середины противоположных ребер тетраэдра.

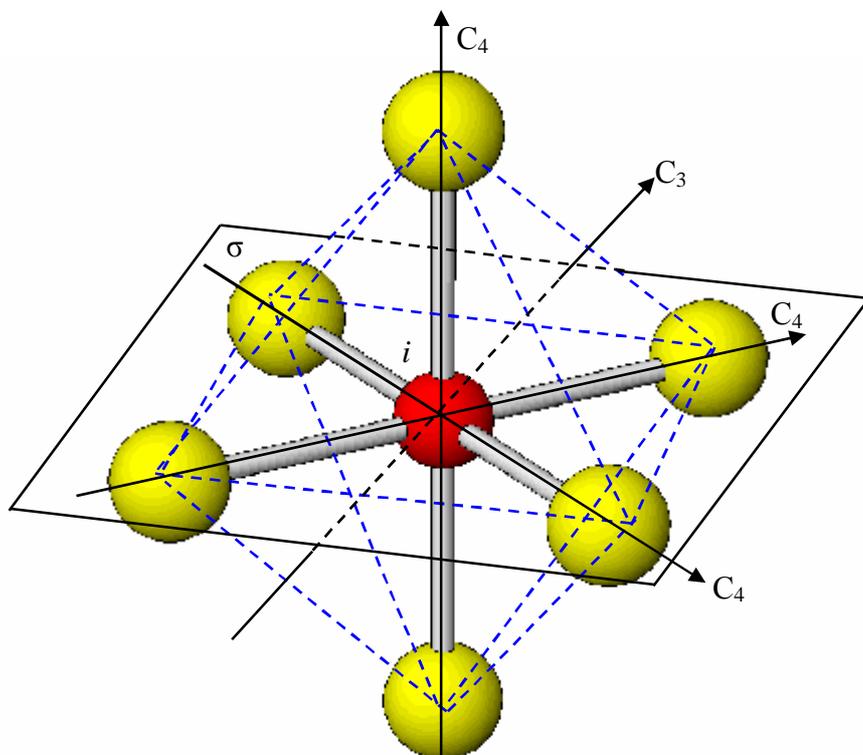


Рис. III.17. Молекула гексафторида серы (SF_6) и ее элементы симметрии (O_h)

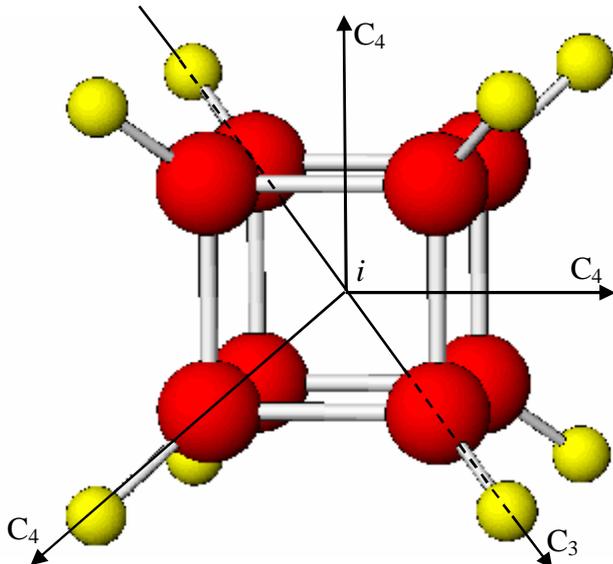


Рис. III.18. Молекула кубана (C_8H_8) и ее элементы симметрии (O_h)

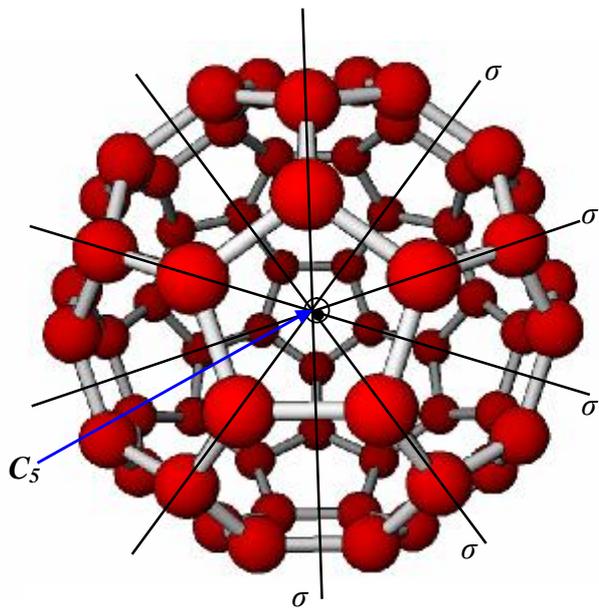


Рис. III.20. Молекула фуллерена (C_{60}) и ее элементы симметрии (I_h)

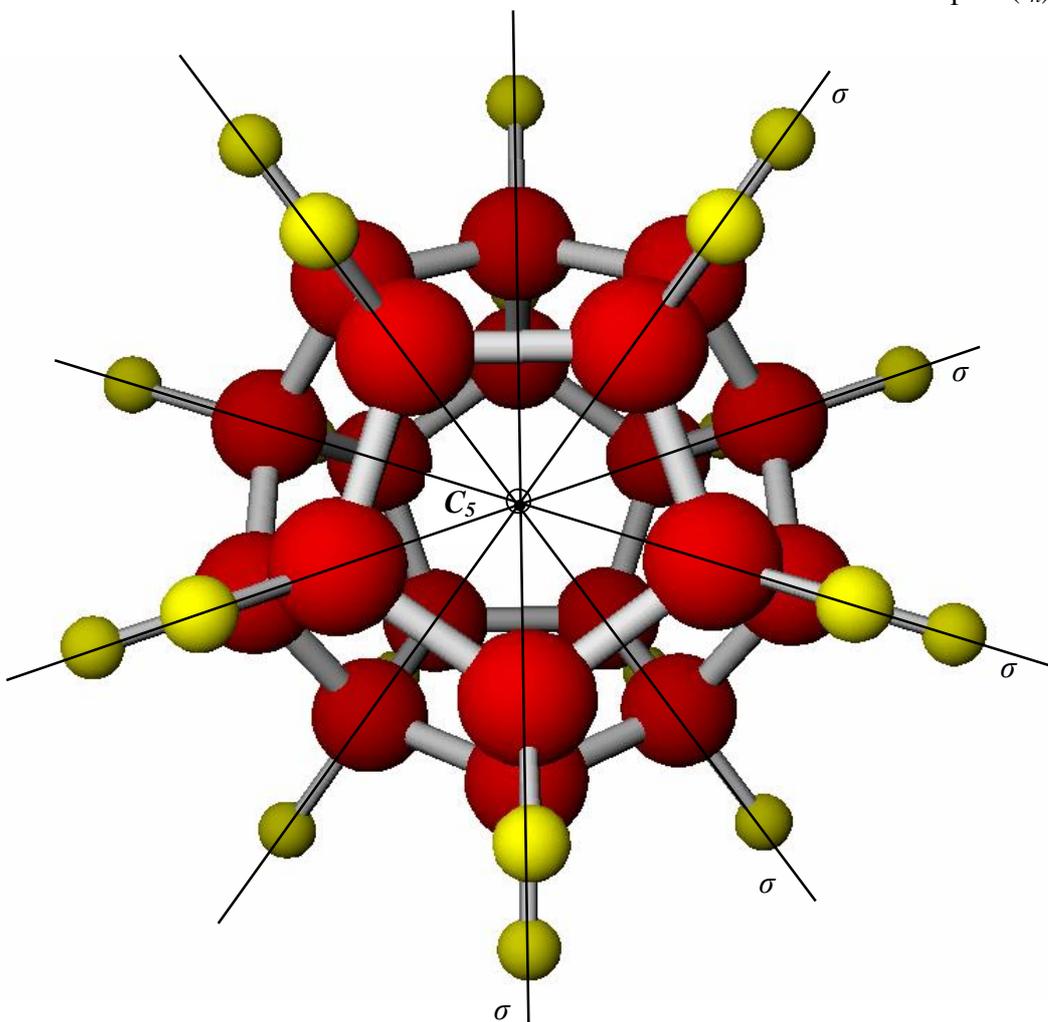


Рис. III.19. Молекула додекаэдрана ($C_{20}H_{20}$) и ее элементы симметрии (I_h)

T_d . В дополнение к элементам симметрии группы T еще имеется шесть (попарно перпендикулярных) плоскостей симметрии. Все эти плоскости симметрии содержат по две тройные оси (молекула метана рис. III.16).

T_h . Кроме элементов симметрии группы T имеется центр симметрии, который также вводит еще три плоскости симметрии, перпендикулярны двойным осям.
 O . Три взаимно перпендикулярные оси 4 и четыре оси 3, единообразно наклоненные к четверным осям.

O_h . В дополнение к элементам симметрии группы O имеется центр инверсии (молекулы гексафторида серы (рис.Ш.17) и кубана (рис.Ш.18)).

I – молекула додекаэдрана. Додекаэдран имеет центр симметрии и 15 осей симметрии. Каждая из осей проходит через середины противоположащих параллельных ребер. Додекаэдран имеет 15 плоскостей симметрии. Любая из плоскостей симметрии проходит в каждой грани через вершину и середину противоположного ребра (рис.Ш.19).

I_h – группа симметрии правильного икосаэдра. Группа симметрии икосаэдра состоит из 120 элементов симметрии, включая 6 осей симметрии пятого порядка (через центры пентагонов), 10 осей третьего порядка (через центры гексагонов) и 15 осей второго порядка (перпендикулярно ребру между гексагонами). Химические соединения, относящиеся к этой группе симметрии крайне редко встречаются. Пример – молекула фуллерена (рис.Ш.20).

Ш.4. Матричная форма записи простейших операций симметрии

Каждую из операций симметрии можно описать матрицей. Порядок матрицы будет определяться базисом, в котором рассматривается данная молекула. Возьмем произвольную точку H_1 в системе координат x, y, z (3-х мерный базис). Координаты этой точки (x_1, y_1, z_1) , запишем в виде столбцовой

матрицы $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$ (рис.Ш.21).

Тождественное преобразование над этой точкой приводит к набору координат, не отличающемуся от прежнего. Такую операцию описывает квадратная единичная матрица третьего порядка,

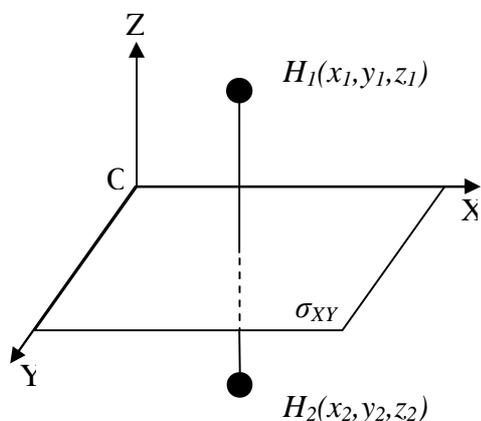


Рис. Ш.21. Молекула водорода в декартовой системе координат

$$\text{т.е.} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}, \text{ причем,}$$

$$x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = -z_2.$$

Операция отражения в плоскости $HOY(\sigma_{xy})$ меняет только знак координаты z на обратный (если точка не лежит в плоскости HOY).

Ее можно записать: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$, где $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$, $-z_1 = z_2$.

Аналогичным образом операции σ_{xz} и σ_{yz} запишутся $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$, где x_1

$= x_2$, $-y_1 = y_2$, $z_1 = z_2$, и $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$, где $-x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$, $z_1 = z_2$.

Для операции инверсии в точке $O(0,0,0)$ все координаты (если они не равны

нулю) меняют знак и матрица i имеет вид: $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$, где $-x_1 = x_2$, -

$y_1 = y_2$, $-z_1 = z_2$.

Матрицы, соответствующие операции поворота точки H_1 вокруг осей X , Y , Z на угол φ , имеют более сложный вид. Вначале отметим лишь, что поворот вокруг оси X приводит к движению точки H_1 в плоскости параллельной плоскости YOZ , то есть координата x остается неизменной. Этот факт должен соответствовать наличию в матрице поворота фрагмента (а).

$$\begin{matrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & & \\ 0 & & \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & & \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & & \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & & \\ 0 & & \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \text{а} & \text{б} & \text{в} \end{matrix}$$

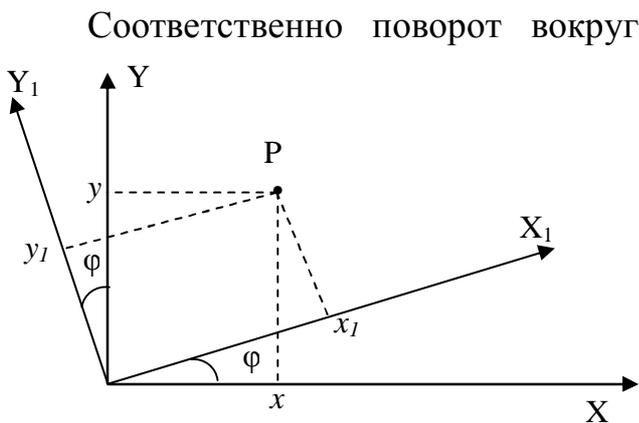


Рис. III.22. Поворот системы координат

Соответственно поворот вокруг осей Y и Z оставлет неизменной координату y и z , им должны соответствовать фрагменты матриц (б) и (в). Чтобы заполнить матрицы (а), (б) и (в) рассмотрим операцию поворота на двумерном базисе X_1Y_1 . Пусть имеем систему координат X_1Y_1 .

При ее повороте в плоскости на угол φ против часовой стрелки получим другую систему координат X_1Y_1 . (рис.III.22). Нетрудно показать, что «новую» систему координат

можно выразить через «старую» путем тригонометрических преобразований, а именно:

$$x_1 = x \cdot \cos j + y \cdot \sin j ; y_1 = -x \cdot \cos j + y \cdot \sin j .$$

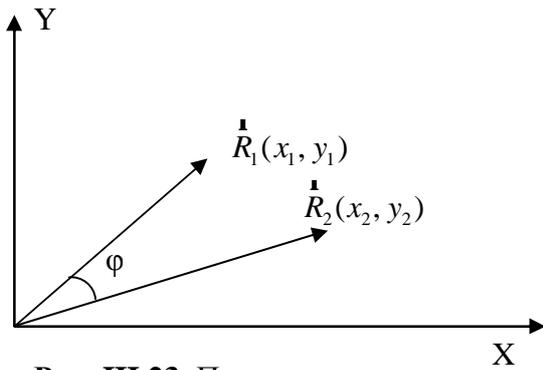


Рис. III.23. Поворот вектора $\vec{R}_1(x_1, y_1)$ на угол φ

Запишем эти уравнения в матричной

$$\text{форме: } \begin{pmatrix} \cos j & \sin j \\ -\sin j & \cos j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}.$$

Первая матрица описывает поворот системы координат XY против часовой стрелки на угол φ . Рассмотрим вектор $\vec{R}_1(x_1, y_1)$ (рис.III.23). Поворот вектора по часовой стрелке на угол φ соответствует повороту системы координат в обратном направлении. Поскольку вектор задается

координатами его конца, можно сказать, что первая матрица - есть матрица вращения точки по часовой стрелке при фиксированной системе координат. Отметим, что поворот вектора (или вращение точки) в плоскости, есть поворот вокруг оси Z, которая перпендикулярна плоскости рисунка. В нашем случае координата Z сохраняет свое значение равное нулю. Вернемся к матрицам поворота вокруг осей координат X, Y и Z и заполним их. Полные матрицы преобразования для собственного вращения вокруг осей X, Y и Z будут иметь вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos j & \sin j \\ 0 & -\sin j & \cos j \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \cos j & 0 & \sin j \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin j & 0 & \cos j \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \cos j & \sin j & 0 \\ -\sin j & \cos j & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ соответственно.}$$

Нас интересуют операции симметрии C_n , которые соответствуют повороту (вращению) молекулы вокруг оси симметрии C_n . Каждая из осей координат X, Y и Z может выступать в роли поворотной оси для симметричных фигур, расположенных определенным образом. Поскольку главную поворотную ось принято располагать вертикально, т.е. по оси Z, будем рассматривать матрицу:

$$\begin{pmatrix} \cos j & \sin j & 0 \\ -\sin j & \cos j & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ как соответствующую операции } C_n, \text{ а угол } \varphi \text{ будет равным}$$

$360/n$. Тогда операция симметрии C_2 запишется матрицей

$$\begin{pmatrix} \cos 180^\circ & \sin 180^\circ & 0 \\ -\sin 180^\circ & \cos 180^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Имея матрицы, описывающие операции E, σ , C можно проверить некоторые соотношения между операциями, приведенные ранее:

$$C_2 \cdot C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

$$S_{XY} \cdot S_{XY} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

$$S_{XZ} \cdot S_{XZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

$$S_{YZ} \cdot S_{YZ} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

$$C_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_6 \cdot C_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C_3 \text{ и т.д.}$$

III.5. Элементы теории групп

Группой называется совокупность элементов (чисел, матриц и т.д.), для которого задано действие между элементами, называемое умножением, и выполняются следующие групповые условия[19,20].

1. Если A и B – элементы группы, то их произведение $A \cdot B = C$ тоже элемент группы.
2. Группа содержит единичный элемент E , обладающий таким свойством, что $E \cdot A = A \cdot E = A$.
3. Для каждого элемента группы A в ней содержится обратный элемент A^{-1} такой, что $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$.
4. При умножении элементов выполняется закон ассоциативности $A(BC) = (AB)C$.

Постараемся убедиться, что операции симметрии молекулы составляют группу. Отметим лишь, что закон коммутативности может не выполняться, т.е. $AB \neq BA$ и если A и B операции, то AB предусматривает сначала проведение операции B , а затем A .

Рассмотрим молекулу H_2O (рис. III.5), относящуюся к точечной группе симметрии C_{2v} . Операции симметрии в этой группе $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$. Проверим выполнение условий 1-4, осуществляя операции симметрии с молекулой.

1. $C_2 \cdot \sigma_v = \sigma_v', C_2 \cdot \sigma_v' = \sigma_v, \sigma_v' \cdot \sigma_v = C_2$.
2. $E \cdot C_2 = C_2 \cdot E = C_2, E \cdot \sigma_v = \sigma_v \cdot E = \sigma_v$.
3. $C_2 \cdot C_2 = E, \sigma_v \cdot \sigma_v = E, \sigma_v' \cdot \sigma_v' = E$.

(Здесь мы не ставим индексы обратного элемента C_2^{-1}, σ_v^{-1} , т.к. в группе C_{2v} каждый элемент сам является обратным элементом).

4. $(C_2 \cdot \sigma_v) \cdot \sigma_v' = C_2 \cdot (\sigma_v \cdot \sigma_v')$ и т.д.

Теперь мы можем сделать вывод о том, что совокупность операций $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ является группой. Поскольку операций четыре, то группа четвертого порядка. Таблица «умножения» для элементов данной группы называют квадратом Кэли (табл. III.3).

Таблица III.3

Квадрат Кэли для группы C_{2v}

		строка			
		E	C_2	σ_v	σ_v'
столбец	C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
	E	E	C_2	σ_v	σ_v'
	C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
	σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
	σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

Правило умножения таково, что первой следует операция, записанная в первой строке, вторая в первом столбце.

Рассмотрим точечную группу C_{3v} . Она включает 6 операций симметрии $E, C_3, C_3^2, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v'''$. К этой группе относится молекула аммиака (рис. III.4). Вид сверху представляет собой равносторонний треугольник с атомом азота в центре. Квадрат Кэли для точечной группы C_{3v} представлен в таблице III.4.

Таблица III.4

Квадрат Кэли для группы C_{3v}

		строка					
		E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''
столбец	C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''
	E	E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''
	C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v'''	σ_v'	σ_v''
	C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v''	σ_v'''	σ_v'
	σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	E	C_3	C_3^2
	σ_v''	σ_v''	σ_v'''	σ_v'	C_3^2	E	C_3
	σ_v'''	σ_v'''	σ_v'	σ_v''	C_3	C_3^2	E

Последовательность проведения операций та же, что и для группы C_{2v} . Легко убедиться в правильности таблицы 4, ее проверкой, используя рис. III.24.

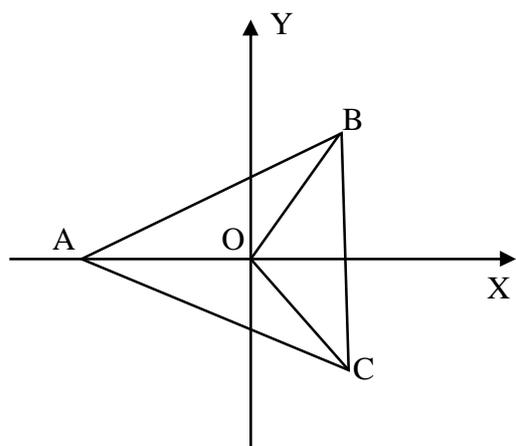


Рис. III.24. Проекция молекулы аммиака на плоскость $ХОУ$

Рассмотрим треугольник ABC , в котором вершины соответствуют атомам водорода, в двумерном базисе XY . Точки A, B, C имеют следующие координаты (запишем их в виде столбцов):

$$A \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}, B \begin{pmatrix} 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}, C \begin{pmatrix} 1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$$

при условии, что длина отрезков от центра треугольника до вершин равна 1.

Поворот фигуры вокруг начала координат (C_3) можно осуществить последовательным поворотом векторов OA , OB и OC в плоскости. Тогда операции E , C_3 ,

C_3^2 будут иметь вид:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & \sin 120^\circ \\ -\sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{pmatrix} \cos 240^\circ & \sin 240^\circ \\ -\sin 240^\circ & \cos 240^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}.$$

Нетрудно получить, что $C_3 A = B$, $C_3 B = C$, $C_3 C = A$, а также $C_3 \cdot C_3 = C_3^2$ и $C_3 \cdot C_3^2 = E$, производя умножение соответствующих матриц. Два последних соотношения являются «математической» проверкой квадрата Кэли для двух этих операций.

Матрицы операций отражения s'_v, s''_v, s'''_v можно получить, используя квадрат Кэли, определив предварительно s'_v как $s'_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$; т.к. при операции отражения меняется знак проекций атомов B и C на ось Y на обратный (проекция на ось X остается неизменной).

$$s''_v = C_3^2 \cdot s'_v = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$s'''_v = C_3 \cdot s'_v = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Таким образом, в двумерном базисе операции симметрии представлены квадратными матрицами второго порядка.

Рассмотрим трехмерный базис, однако не X, Y, Z с ортогональными единичными векторами, а базис (координаты)самих точек (атомов). Базис A, B, C. Пользуясь рис.Ш.4. по определению операций группы C_{3v} запишем:

$$E \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}, C_3 \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C \\ A \\ B \end{pmatrix}, C_3^2 \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ C \\ A \end{pmatrix}, s'_v \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ C \\ B \end{pmatrix}, s''_v \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C \\ B \\ A \end{pmatrix}, s'''_v \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ A \\ C \end{pmatrix}$$

Откуда нетрудно найти матрицы для базиса координат атомов A, B, C.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, C_3^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$s'_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, s''_v = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, s'''_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Мы получили матрицы третьего порядка. Используя их можно проверить квадрат Кэли математическим путем.

При использовании точечных групп симметрии большое значение имеют не сами матрицы, а их характеры (с), т.е. сумма элементов, находящихся на главной диагонали. Для записанных матриц характеры будут составлять:

$$c(E) = 3, c(C_3) = 0, c(C_3^2) = 0, c(s'_v) = 1, c(s''_v) = 1, c(s'''_v) = 1.$$

Характер для матрицы любой операции симметрии соответствует количеству атомов, остающихся неизменными (без перемещения) при данной операции.

Ш.6. Свойства группы

- В любой группе есть совокупность элементов меньшего порядка для которой выполняются групповые условия. Порядок такой группы является делителем порядка полной группы.

Пусть имеем группу C_{3v}. Ее порядок n=6. Она содержит три подгруппы с порядком n=1,2,3 (подгруппа E; подгруппа E, C₃, C₃²; подгруппа E, s'_v; E, s''_v; E, s'''_v, т.е. 5 подгрупп, а E – обязательный элемент).

- Если P и N элементы группы, то произведение P на N и N⁻¹ (N-прямая, N⁻¹-обратная матрица) справа и слева тоже является элементом этой группы, т.е. указанное преобразование дает возможность получить другой элемент группы: N⁻¹·P·N=Q (элемент группы).

Говорят, что Q получен из P путем преобразования подобия с матрицей N , а P и Q – взаимно сопряженные элементы. Полная совокупность взаимно сопряженных элементов есть класс.

Пусть имеем матрицы P, Q, R . Если после преобразования подобия с матрицей N , получаем только P, Q, R , то эти матрицы представляют класс. Нетрудно убедиться, что E всегда класс. Для группы C_{3v} , кроме класса (E) имеем матрицы C_3, C_3^2 ; которые представляют класс вращения и матрицы s'_v, s''_v, s'''_v - класс отражения.

Убедимся, что матрицы (операции) C_3, C_3^2 представляют собой класс. Для этого проведем преобразование подобия по отношению к ним со всеми матрицами группы C_{3v} , отметив еще раз, что обратными матрицами E, C_3, C_3^2 ; s'_v, s''_v, s'''_v будут соответственно матрицы $E, C_3^2, C_3, s'_v, s''_v, s'''_v$. Исходная матрица записывается справа, обратная - слева от C_3 и C_3^2 .

$$E \cdot C_3 \cdot E = C_3, \quad C_3^2 \cdot C_3 \cdot C_3 = C_3, \quad C_3 \cdot C_3 \cdot C_3^2 = C_3, \quad s'_v \cdot C_3 \cdot s'_v = C_3^2, \quad s''_v \cdot C_3 \cdot s''_v = C_3^2, \\ s'''_v \cdot C_3 \cdot s'''_v = C_3^2, \quad E \cdot C_3^2 \cdot E = C_3^2, \quad C_3^2 \cdot C_3^2 \cdot C_3 = C_3^2, \quad C_3 \cdot C_3^2 \cdot C_3^2 = C_3^2, \quad s'_v \cdot C_3^2 \cdot s'_v = C_3, \\ s''_v \cdot C_3^2 \cdot s''_v = C_3, \quad s'''_v \cdot C_3^2 \cdot s'''_v = C_3.$$

Таким образом, преобразование подобия матриц C_3 и C_3^2 со всеми матрицами группы C_{3v} ничего нового, кроме C_3 и C_3^2 не дало, т.е. полная совокупность взаимно сопряженных элементов C_3 и C_3^2 является классом. Доказательство того, что матрицы s'_v, s''_v, s'''_v - представляют собой класс можно получить, осуществляя последовательно операции симметрии над треугольником, по только что приведенной схеме.

III.7. Представление групп

Любая совокупность элементов, которые умножаются в соответствии с правилом умножения в группе (квадрат Кэли) является представлением группы.

Рассмотрим четыре представления ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$) группы C_{3v} (представления записаны в строку в соответствии с операциями симметрии)(табл. III.5).

Тот факт, что элементы Γ_1 умножаются в соответствии с квадратом Кэли не вызывает сомнения. Для Γ_2 это нетрудно проверить. Γ_3 и Γ_4 получены нами для треугольника путем преобразований симметрии в координатах X, Y (на плоскости) и в координатах A, B, C (в координатах вершин, т.е. атомов). Соответственно, X, Y и A, B, C являются базисом представления Γ_3 и Γ_4 , двух и трехмерным базисом.

Любая группа может быть представлена (показана) бесконечным количеством представлений, каждое из которых задается в определенном базисе.

Действительно, если рассмотреть молекулу аммиака в «натуральном» виде, то она будет представлять объемную фигуру. Координаты ее атомов следует задавать проекциями на оси X, Y и Z, т.е. так же как и для Γ_4 в трехмерном базисе.

Таблица III.5

Представления группы C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	s'_v	s''_v	s'''_v
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
Γ_4	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Среди бесконечного количества представлений любой группы существует конечное число так называемых неприводимых представлений (НП) таких, что любое приводимое представление (ПП) можно разложить на неприводимые представления, или выразить ПП как линейную комбинацию НП. Здесь мы имеем ситуацию, аналогичную разложению векторов на базисные вектора, используя их проекции.

Действительно, например, в 3-х мерном пространстве можно иметь сколько угодно векторов, проведенных из начала координат, которые задаются проекциями их конца на направления X, Y, Z. Тогда любой вектор может быть представлен линейной комбинацией вида $\vec{R} = i \cdot \vec{x} + j \cdot \vec{y} + k \cdot \vec{z}$, где i, j, k – коэффициенты (проекции), причем ни один из базисных векторов не может быть выражен через другие.

Разложение приводимых представлений на неприводимые можно описать, используя преобразование подобия над матрицами. Пусть представление задано набором матриц A, B, C, D. Если можно найти такую матрицу N, преобразование подобия с которой всех исходных матриц приводит к тому, что они приобретают блок форму, т.е.

$$N^{-1} \cdot A \cdot N = \begin{pmatrix} \boxed{A_1} & & \\ & \ddots & \\ & & \boxed{A_n} \end{pmatrix}, \quad N^{-1} \cdot B \cdot N = \begin{pmatrix} \boxed{B_1} & & \\ & \ddots & \\ & & \boxed{B_n} \end{pmatrix} \text{ и т.д.}$$

То матрицы $A_1, B_1, C_1, D_1; A_2, B_2, C_2, D_2$ и т.д. являются неприводимыми представлениями данной группы. Они имеют один и тот же порядок и перемножаются в соответствии с таблицей умножения в группе. Сама же операция $N^{-1} \cdot A \cdot N$ в этом случае является разложением ПП на НП. В каждой

группе количество неприводимых представлений равно числу классов (3 в группе C_{3v} , 4 в группе C_{2v}).

Свойства неприводимых представлений

1. Сумма квадратов размерностей всех НП равно порядку группы. Для группы C_{3v} имеем Γ_1 – одномерное представление, Γ_2 – одномерное представление, Γ_3 – двухмерное представление, т.е. $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ (порядок группы). Представление Γ_4 и т.д. являются приводимыми и могут быть разложены на неприводимые Γ_1, Γ_2 и Γ_3 .
2. Сумма квадратов характеров НП равна порядку группы. Для той же группы C_{3v} имеем:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 6$$

$$1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 + 1^2 = 6$$

$$2^2 + 1^2 + 1^2 + 0^2 + 0^2 + 0^2 = 6$$

3. Характеры матриц для операций одного класса равны между собой. симметрии группы C_{3v} (табл.Ш.6).
4. Каждое неприводимое представление можно рассматривать в качестве компонента некоторого условного вектора в n-мерном пространстве, причем n-порядок группы (число неприводимых представлений).

Таблица Ш.6

Характеры матриц операций для различных представлений

представление группы	C_{3v}	E	C_3	C_3^2	s'_v	s''_v	s'''_v
	Γ_1	1	1	1	1	1	1
	Γ_2	1	1	1	1	-1	-1
	Γ_3	2	-1	-1	0	0	0
	Γ_4	3	0	0	1	1	1
		Класс	Класс вращения		Класс отражения		

Для обозначения неприводимых представлений обычно используют следующие символы:

A – одномерное (невырожденное НП) симметричное относительно C_n (главной оси), характер операции $\chi(C_n) = +1$.

B – одномерное НП, ассиметричное относительно C_n , характер операции $\chi(C_n) = -1$.

E – двумерное (дважды вырожденное) НП.

F – трижды вырожденное НП.

Индексы 1 и 2 (например, A_1 и A_2) показывают симметричны или антисимметричны НП (A) относительно другой оси симметрии (кроме главной), если их нет, относительно операции отражения σ .

Если имеется центр инверсии (i), то символы g и u (A_g, A_u) показывают симметрию (антисимметрию) относительно центра инверсии. Ограничимся символами и индексами обозначений НП.

III.8. Таблицы характеров НП

Большое значение в квантово-химических расчетах имеют таблицы характеров неприводимых представлений, их использование при разложении приводимых представлений различных групп симметрии на неприводимые.

Рассмотрим простейшие из них.

Таблица III.7

Характеры НП группы C_2

C_2	E	C_2
A	1	1
B	-1	-1

Таблица III.8

Характеры НП группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	s'_v	s''_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1

Таблица III.9

Характеры НП группы C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3s_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Разложение ПП на НП можно осуществить по формуле:

$$K(Q_{\text{НП}}) = 1/n \cdot \sum_1^n c_{\text{НП}}(R) c_{\text{ПП}}(R),$$

где K показывает, сколько раз данное неприводимое представление $Q_{\text{НП}}$ содержится в полученном приводимом представлении,

n – порядок группы симметрии,

$\chi_{\text{НП}}(R)$, $\chi_{\text{ПП}}(R)$ – характеры неприводимых ($Q_{\text{НП}}$) и приводимого представлений соответственно для каждого класса последовательно.

Например, молекула воды (рис. III.5) может быть отнесена к группе C_{2v} , т.к. она имеет C_2 и две плоскости s'_v и s''_v , содержащие эту ось. Число атомов – 3, т.е. если пронумеровать атомы, то получим 3-х мерный базис. Найдем

приводимое представление для этой группы в указанном базисе. Это будут четыре матрицы третьего порядка для всех операций симметрии E , C_2 , s_v и s'_v . Нас интересуют лишь характеры матриц, т.е. сумма элементов по главной диагонали, а эта сумма соответствует количеству атомов, остающихся неизменными при данной операции.

Поясним еще раз величины характеров для матриц, которые описывают операции симметрии. При операции E все три атома остаются на своих местах $\chi = 3$, при операции C_2 два атома меняют свои положения $\chi = 1$, при операции s_v $\chi = 1$ и при операции s'_v $\chi = 3$.

Обозначив приводимое представление для молекулы воды в указанном базисе Γ можем записать его для последовательности операций в виде характеров $\Gamma: 3 \ 1 \ 1 \ 3$. Используя предлагаемую формулу проведем разложение ПП на НП, т.е. найдем структуру приводимого представления ($n=4$).

$$K(A_1) = 1/4 \cdot (1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3) = 2$$

$$K(A_2) = 1/4 \cdot (1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 3) = 0$$

$$K(B_1) = 1/4 \cdot (1 \cdot 3 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3) = 1$$

$$K(B_2) = 1/4 \cdot (1 \cdot 3 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 - 1 \cdot 3) = 0$$

$$\Gamma = 2 \cdot A_1 + B_1 \text{ (структура представления).}$$

Можно сказать, что матрица третьего порядка примет блок-форму, т.е. будет содержать две матрицы меньшего порядка (первого и второго), которые можно рассматривать (решать) отдельно ($3=2+1$), поскольку остальные недиагональные элементы равны нулю.

Мы рассмотрели операции симметрии и матрицы, описывающие эти операции в различных базисах для некоторых молекул. Операции преобразования можно проводить и по отношению к функциям, тем более, что при квантово-химических расчетах электронной конфигурации молекул в качестве базиса используют атомные орбитали (функции).

Простейшим примером операций симметрии над функциями являются операции E , C и σ над функциями X , Y и Z в декартовой системе координат. Рассмотрим группу C_{2v} . Операция C_2 (мы ориентируем поворотную ось по Z) над функциями X , Y и Z приводит к функциям $-X$, $-Y$ и Z . Операция σ_{XY} (отражение в плоскости XOZ) к функциям X , $-Y$ и Z , операция σ_{YZ} к функциям $-X$, Y и Z .

Если рассмотреть граничную поверхность для $2p_z$ атомной орбитали (АО), которая имеет гантелеобразный вид с центром в начале координат, то операция C_2 (C_2^z) не изменяет орбиталь, как и σ_{XZ} , σ_{YZ} . S-атомные орбитали в силу их сферической симметрии остаются при всех операциях неизменными, т.е. инвариантны по отношению к операциям симметрии. Более сложные орбитали (d , f , гибридные) преобразуются по тем же правилам, причем обычно центр (или узловую точку) орбитали помещают в начало координат.

Очень важно (например, при оценке эффективного перекрытия АО, т.е. возможности образования химической связи) определить по каким представлениям преобразуются АО в выбранной системе координат. Для этого сначала составляют таблицы, в которых записывают, как трансформируются функции при операциях симметрии.

Известно, что функции $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ имеют вид:

$$\Psi_{p_x} = f(r) \cdot \sin q \cos j, \quad \Psi_{p_y} = f(r) \cdot \sin q \sin j, \quad \Psi_{p_z} = f(r) \cdot \cos q.$$

Если учесть соотношения между сферическими и декартовыми координатами:

$$x = r \cdot \sin q \cos j, \quad y = r \cdot \sin q \sin j, \quad z = r \cdot \cos q, \quad \text{то}$$

$$\Psi_{p_x} = f(r) \cdot \frac{x}{r}, \quad \Psi_{p_y} = f(r) \cdot \frac{y}{r}, \quad \Psi_{p_z} = f(r) \cdot \frac{z}{r}.$$

Так как радиальная часть функций $f(r)$ не меняется при операциях симметрии, то изменения $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ такие же как и для рассмотренных ранее функций X, Y, Z. Выбрав в качестве C_2 ось Z, преобразования группы C_{2v} p -функций запишутся в таблицу 8, это и есть представление группы.

Более сложный набор образуют d -функции, для которых можно записать аналогичную таблицу (представление) той же группы симметрии. Это функции xy , xz , yz , x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ (вспомним известные обозначения d – орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Они соответствуют угловым частям d -АО. Последнее в действительной форме имеет вид:

$$\Psi_1 = d_{xy} = f(r) \sin^2 q \cdot \cos j \cdot \sin j = f(r) \cdot x \cdot y$$

$$\Psi_2 = d_{xz} = f(r) \sin q \cdot \cos q \cdot \cos j = f(r) \cdot x \cdot z$$

$$\Psi_3 = d_{yz} = f(r) \sin q \cdot \cos q \cdot \sin j = f(r) \cdot y \cdot z$$

$$\Psi_4 = d_{x^2-y^2} = f(r) \sin^2 q \cdot (\cos^2 j - \sin^2 j) = f(r) \cdot (x^2 - y^2)$$

$$\Psi_5 = d_{z^2} = f(r)(3 \cos^2 q - 1) = f(r) \cdot (3z^2 - r^2)$$

Соответствующие матрицы преобразования для всех функций имеют пятый порядок, все недиагональные элементы в них равны нулю. Они также составляют представление группы C_{2v} . В таблице характеров НП показаны четыре набора одномерных матриц A_1 , A_2 , B_1 , B_2 . Пользуясь таблицей 7 и 8. можно перейти от рассмотренных выше приводимых представлений к неприводимым, используя в качестве базисов отдельные функции x , y , z , xy , xz , yz , x^2-y^2 , $3z^2-r^2$.

Таблица III.10

Преобразования d- функций при операциях симметрии группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	s_v	s'_v
xy	xy	xy	$-xy$	$-xy$
xz	xz	$-xz$	$-xz$	xz
yz	yz	$-yz$	yz	$-yz$
x^2-y^2	x^2-y^2	x^2-y^2	x^2-y^2	x^2-y^2
$3z^2-r^2$	$3z^2-r^2$	$3z^2-r^2$	$3z^2-r^2$	$3z^2-r^2$

Сопоставление данных таблицы III.10 позволяет заключить следующее:

- К типу симметрии A_1 относятся функции z , x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ (не меняется при всех операциях группы симметрии) или, как говорят, являются базисом представления A_1 .
- К типу симметрии A_2 относятся функции xy ,
- К типу симметрии B_1 функции y , yz ,
- К типу B_2 функции x , xz . Следует еще раз подчеркнуть, что каждая из приведенных функций является базисом своего (соответствующего) представления.

Таким образом, приводимое представление группы C_{2v} в базисе p – функций разлагается на неприводимые как: $\Gamma(p) = A_1+B_1+B_2$; а в базисе d – функций как: $\Gamma(d)=2A_1+A_2+B_1+B_2$.

Список литературы

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Пер. с англ. - М.: Мир, 2002. - 292 с.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 224 с.
3. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Российский химический журнал. 2002 (5). Т. XLVI. С. 7 – 14.
4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
5. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журнал, 1999, №3, с. 111-115.
6. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера. 2003. 336 с.
7. Бучаченко А.Л. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям. Успехи химии, 2003 , т. 72, с. 419.
8. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех: Большое - в малом. - М.: 2005. – 436 с.
9. Кольтовер В.К. "Эндоэдральные фуллерены: от химической физики к нанотехнологии и медицине" // Вестник РФФИ - № 59(3), 2008 - С. 54-71.
10. Рахманова О. Р. Взаимодействие кластеров воды с парниковыми газами: автореф. дис. канд. ф.-мат. наук: 01.04.14 / УрГУ.– Екатеринбург., 2009. – 24 с.
11. El-Shall M.S., Slack W., Vann W. et al. //J. Phys. Chem. 1994. V.98, № 12. P.3067.
12. El-Shall M.S., Gravier D., Pemisz U., Baraton M.I. //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, № 1-4. P.297.
13. Сергеев Г.Б. Криохимия наночастиц металлов. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 1999. Т.40. №5. С.312-322.
14. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
15. Методы получения и свойства нанообъектов: учебное пособие. / Н.И. Минько и др. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 163 с.
16. Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 496с.
17. Драго Р. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 1981.- Т.1. - 422с.
18. Волков А. И. Жарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608с.
19. Пентин Ю.А. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Высш. шк., 2003. – 683с.
20. Хэдвиг П. Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 294с.

НАНОХИМИЯ

Александр Владимирович **Князев**
Наталья Юрьевна **Кузнецова**

Электронное учебное пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23