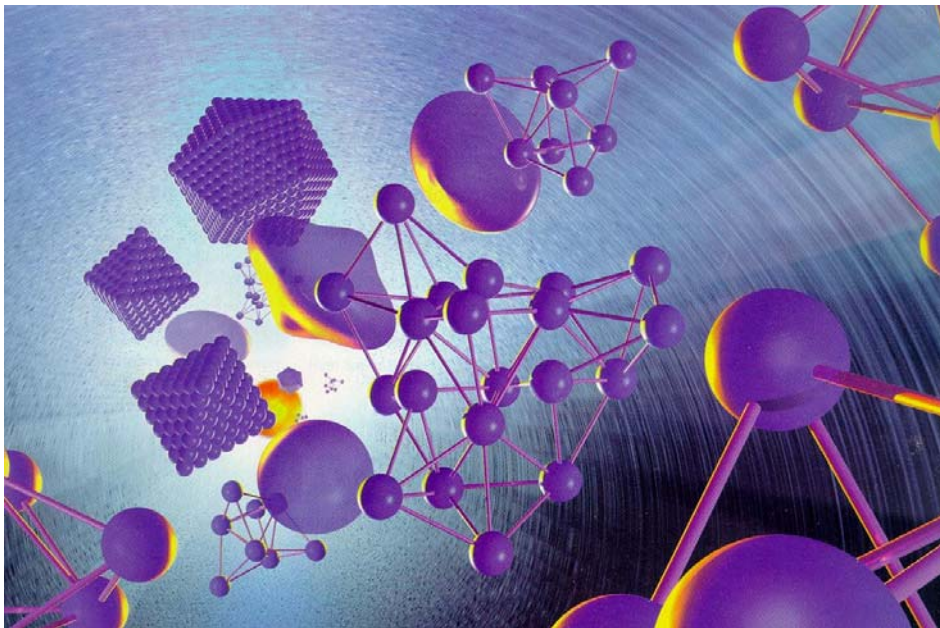


Skupki atomov - pot do novih materialov

Grejte majhen košček kovine dokler ne začne izparevati. Izpihajte vročo kovinsko paro skozi drobno šobo v vakuumsko posodo. Kaj se zgodi? V curku enoatomske pare se posamezni atomi kondenzirajo v mikroskopske skupke kovine. Njihova velikost je lahko zelo različna. Nastajo skupki, ki so sestavljeni le iz nekaj atomov, pa vse do takih z več tisoč atomi (Slika 1). Premer najmanjših skupkov je le nekaj nanometrov, največji pa merijo tudi do sto nanometrov. V vsakem primeru so tudi največji skupki veliko manjši od drobnih vodnih kapljic ali zrnč prahu in predstavljajo presenetljivo novo obliko snovi, nekje vmes med mikroskopskim svetom posameznih atomov ali molekul in makroskopskim svetom trdnih teles, ki nas obkrožajo.

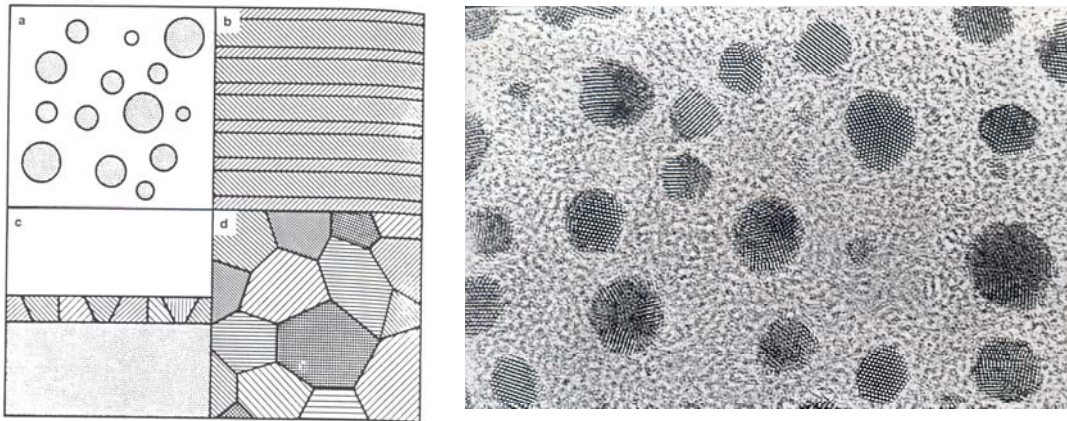


Slika 1. V curku vroče kovinske pare, ki potuje po dolgi vakuumski posodi, se tvorijo kovinski skupki. Odvisno od eksperimentalnih pogojev so ti skupki lahko majhne molekule, v katerih je povezano le nekaj atomov, velike skupine atomov povezanih v pravilna geometrijska telesa, ali pa kapljice brez trdne notranje strukture.

Skupki (ang.: cluster) predstavljajo v zadnjih letih velik izziv v teoretični fiziki trdne snovi, saj odpirajo zanimiva nova vprašanja o zgradbi snovi. Zakaj so nekateri skupki bolj stabilni od drugih? Koliko atomov je potrebno, preden postanejo fizikalne in kemijske lastnosti skupka podobne tistim v makroskopski snovi? Kako se zgradba in lastnosti skupka spreminjajo, ko se nanj vežejo novi in novi atomi?

Skupki niso zanimivi samo iz teoretičnega, ampak tudi iz čisto uporabnega stališča. Danes je znanih več tehnoloških postopkov za izdelavo različnih vrst materialov iz atomskih skupkov (Slika 2). Tako naprimer v kemijski industriji uporabljajo paladijeve skupke, ki so se izkazali, kot izjemno dobri katalizatorji. S posebnimi postopki dosežejo, da se vežejo na površino molekularnih sit, tako da jih je mogoče uporabljati pri katalizi nekaterih specifičnih kemijskih reakcij (naprimer pri razgradnji zdravju škodljivih dušikovih spojin). Iz kovinskih skupkov so izdelali

polikristalinične materiale, ki imajo bistveno izboljšane mehanske lastnosti. Košček bakra, ki je sestavljen iz majhnih skupkov bakrovih atomov, lahko doseže tudi do 5 krat večjo trdnost, kot običajno obdelana kovina. Ravno nasproten učinek so s pomočjo skupkov dosegli pri nekaterih keramikah. Če so jih sintetizirali iz skupkov primerne velikosti, so lahko bistveno zmanjšali njihovo krhkost.



Slika 2. Levo: Nanostrukturni materiali so zgrajeni iz mikroskopskih skupkov ali struktur, ki vsaj v eni dimenziji niso večji od nekaj deset nanometrov. Na slikah so shematično prikazani štiri tipi nanostrukturnih materialov: **a)** skupki atomov v homogenem substratu; **b)** tanke plasti; **c)** mikroskopsko strukturirane prevleke; **d)** kristalinični materiali sestavljeni iz različnih mikroskopskih struktur.

Desno: Skupki atomov zlata na amorfnem površini ogljik, pripravljene s kondenzacijo atomske pare zlata. Posnetek je bil narejen z visokoločljivim elektronskim mikroskopom. Skupki na sliki imajo premere v razponu 2-3 nm. Dobro je opazna kristalna struktura skupkov.

Za industrijsko uporabo so zanimive tudi optične, magnetne in električne lastnosti skupkov, ki jih v makroskopskih materialih ni mogoče doseči. Sodobna polprevodniška tehnologija se pri minjaturizaciji računalniških čipov že približuje nanometerskim razsežnostim. Posamezni elementi v čipu (tranzistorji ali diode) so po velikosti že primerljivi z največjimi skupki. Tudi nekateri polprevodniški laserji že izkoriščajo nanostrukturno tehnologijo.

Možnosti, ki jih nudijo ti mikroskopski skupki snovi, je prvi zaslutil že Richard Feynman, nobelov nagrajenec za fiziko. Leta 1959, dobrih dvajset let pred izdelavo prvih materialov iz skupkov, je na svojem predavanju o ustvarjanju snovi z novimi lastnostmi, med drugim povedal:

“Prepričan sem, da, ko bomo znali kontrolirati urejanje stvari na mikroskopski skali, bomo strahovito povečali obseg razpoložljivih lastnosti snovi.”

Ena izmed bistvenih karakteristik atomskih skupkov, ki jih dela tako zanimive, tako iz uporabnega, kot tudi iz teoretičnega stališča, je dejstvo, da se njihove lastnosti drastično spreminjajo z njihovo velikostjo. Česa podobnega pri makroskopskih kosih snovi nismo vajeni. Kos železa ali stekla naprimer, ima enako barvo, specifično električno prevodnost, enake kemijske in druge lastnosti, neglede na to, ali je velik en kubični centimeter ali en kubični meter. Pri mikroskopski skupkih pa to ne drži več. Lep primer je kristalinični kadmijev selenid. Barva kristalčkov je odvisna od velikosti

skupkov, iz katerih so kristalčki sestavljeni. Samo z izbiro prave velikosti skupkov lahko pri kadmijevem selenidu dobijo katerokoli spektralno barvo, od rdeče, preko rumene in zelene, do modre in vijolične.

Skupki torej odpirajo neslutene možnosti za pripravo novih uporabnih materialov in novih industrijskih postopkov. Toda do njih bo mogoče priti le, če bomo dobro razumeli fizikalne in kemijske zakonitosti teh mikroskopskih struktur.

Magična stabilnost

Ena od osnovnih lastnosti, ki jih mora pojasniti dober teoretični model skupkov, je njihova stabilnost. Največji napredek na tem področju so v zadnji letih dosegli pri raziskavah kovinskih skupkov. Experimenti kažejo, da skupki različnih velikosti ne nastajajo enako pogosto. Že leta 1984 so pri poskusih z vročo natrijevo paro odkrili, da se najbolj pogosto tvorijo skupki, ki vsebujejo 8, 20, 40 ali 50 natrijevih atomov. Skupki z omenjenimi števili atomov prevladujejo, ker so zaradi nekega razloga, izjemno stabilni. Če se po naključju v skupek poveže več atomov, potem tak skupek hitro odvrže odvečne atome in se spremeni v manjšega in bolj stabilnega. Omenjena števila so za natrijeve skupke očitno nekaj posebnega in jim pogosto pravijo kar "magična števila". Zaporedje magičnih števil za natrijeve skupke se ne konča pri 50, zelo stabilni so tudi nekateri večji skupki z 92, 138, 198, 264, 344, 422, 554, ali več atomi. Skupki z magičnim številom atomov ostanejo stabilni celo pri tako visokih temperaturah, pri katerih se ne morejo strditi in obstanejo zgolj kot drobne kapljice tekočine.

Problem magičnih števil je v zgodovini znanosti že dolgo znan. Kemiki so naleteli nanj pred več kot sto leti, ko so poskušali oblikovati periodni sistem elementov. Odkrili so, da kažejo atomi žlahtnih plinov (^2He , ^{10}Ne , ^{18}Ar , ^{36}Kr , ^{54}Xe , ^{86}Rn) bistveno večjo stabilnost in manjšo kemijsko reaktivnost kot drugi elementi v periodnem sistemu, in da je ta stabilnost povezana s številom elektronov v atomu.

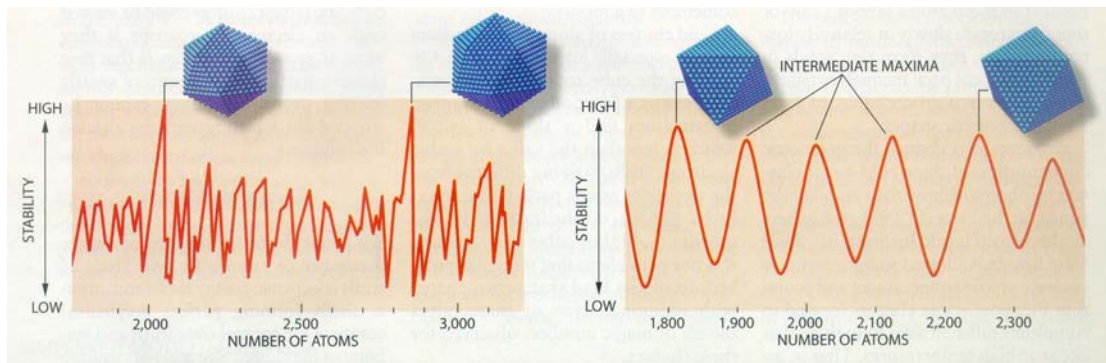
Stabilnost žlahtnih plinov je posledica dejstva, da so elektroni v atomu razporejeni po lupinah. Atomi žlahtnega plina imajo ravno pravo - "magično" - število elektronov, tako da so pri njih vse elektronske lupine zapolnjene. Ostali elementi imajo enega ali več elektronov v zunanji, nezapolnjeni lupini. To so šibko vezani, valenčni elektroni, ki so odgovorni za razne kemijske lastnosti elementa.

V kovinskih skupkih valenčni elektroni ne ostanejo vezani na posamezen atom, ampak prosto plavajo med njimi. Skupka ne morejo zapustiti, ker jih privlačijo nazaj pozitivni naboji atomov. Podobno kot v atomih, so tudi v skupkih valenčni elektroni razporejeni po lupinah, le da te lupine niso omejene na en sam atom, ampak se raztezajo čez cel skupek. V vsako lupino lahko gre samo omejeno, točno določeno število elektronov. Po analogiji z atomi je torej skupek posebej stabilen, ko so vse lupine v njem zapolnjene. Če je v skupku magično število atomov, je valenčnih elektronov ravno dovolj, da so elektronske lupine zapolnjene do vrha in skupek je stabilen. Če pa je atomov več kot magično število, potem je tudi valenčnih elektronov več in jih nekaj ostane v šibko vezanih nezapolnjenih lupinah, kar povzroči nestabilnost skupka.

Geometrijska podoba skupkov

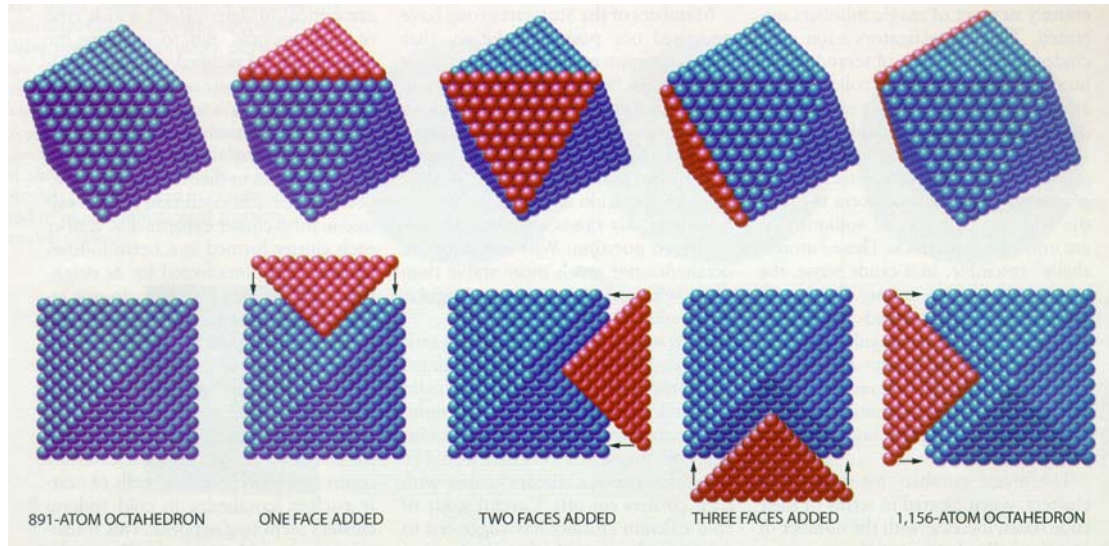
Starogrški filozof Platon je trdil, da so osnovni gradniki snovi pravilni poliedri. V posebnem primeru hladnih kovinskih skupkov, njegova trditev ni daleč od resnice. Ko se pri nizkih temperaturah počasi veže tisoč ali več kovinskih atomov, nastajajo trdni skupki, v katerih so atomi tesno zloženi v pravilno mrežo. Navzven imajo obliko pravilnega geometrijskega telesa, tako kot recimo pomaranče v izložbenem oknu, lepo zložene v veliko piramido.

Geometrijske oblike skupka sicer ni mogoče direktno opazovati z elektronskim mikroskopom, ker med pripravo vzorca za mikroskopiranje razpadejo. Na njihovo obliko pa lahko sklepajo posredno preko stabilnosti. Pri eksperimentih z natrijevo paro so odkrili, da se pri nizkih temperaturah tvorijo stabilni skupki s popolnoma drugačnim številom atomov kot pri visokih temperaturah. Pojavijo se drugačna zaporedja magičnih števil, ki jih ni mogoče pojasniti z elektronskimi lupinami. Kmalu so ugotovili, da ta nova magična števila ustrezajo skupkom, pri katerih so natrijevi atomi zloženi v popolne ikozaedre - pravilna geometrijska telesa, ki jih omejuje 20 enakostraničnih trikotnikov (slika 3, levo). Iz manjšega stabilnega skupka nastane večji, ravno tako stabilen skupek, ko se na površino vseh dvajsetih stranskih ploskev ikozaedra veže nova plast atomov. Te enoatomske plasti se v skupku torej nalagajo druga na drugo, podobno kot lupine v čebuli. Če ploskve niso popolnoma pokrite, je skupek manj stabilen. Še bolj neugodno je, če so atomi zbrani v popolnoma nepravilni gruči. Zdi se torej, da ima narava rada ekonomičnost pravilnih poliedrov.



Slika 3. Stabilnost hladnih kovinskih skupkov je povezana z geometrijo. Skupki natrijevih atomov so izjemno stabilni, ko so povezani v ikozaeder (levo), aluminijevi skupki pa dosežejo visoko stabilnost, ko so atomi razporejeni v oktaedru (desno).

Atomi različnih kovin ne tvorijo enakih geometrijskih teles. Za razliko od natrijevih in kalcijevih atomov, ki se zbirajo v ikozaedre, se združujejo aluminijevi atomi v oktaedre (slika 3, desno), zmes natrijevih in klorovih atomov pa formira kocke. Posebnost aluminijevih skupkov je v tem, da ostanejo stabilni, tudi če nova plast atomov ne prekrije cele površine oktaedra, ampak le eno od stranskih ploskev (slika 4).



Slika 4. Rast aluminijevih skupkov v obliki oktaedra. Oktaederski skupki ostanejo stabilni tudi, ko nova plast atomov prekrije le eno od stranskih ploskev.

Od kovinskih skupkov do kovine

Pri tvorbi velikih kovinskih skupkov torej tekmujeta dva mehanizma za kontrolo nad obliko in stabilnostjo skupka. Po eni strani je ugodno, da so v skupku zapolnjene vse elektronske lupine, po drugi strani pa atomi težijo k temu, da se razporedijo v obliki pravilnega poliedra. Kateri mehanizem bo prevlada je odvisno predvsem od temperature in velikosti skupka. Če dovolj segrejejo šobo, skozi katero izpihujejo natrijeve pare v vakuumsko posodo, skupki v obliki ikozaedrov skoraj popolnoma izginejo. Ostanejo le skupki z zapolnjenimi elektronskimi lupinami, ki so po obliki krogelno simetrični.

Zenkrat še ni popolnoma jasno, pri katerih pogojih en mehanizem prevlada nad drugim in kako pride do faznega prehoda iz ene oblike skupkov v drugo. Zelo verjetno se to zgodi pri temperaturi, pri kateri se skupki raztalijo. Toda to pomeni, da je temperatura tališča odvisna od velikosti skupkov, in da je le ta bistveno nižja od tališča same kovine.

Ravno tako zaenkrat ostaja še uganka, pri katerih velikostih dobijo kovinski skupki enake lastnosti kot kovina. Doslej so pri nekaterih eksperimentih uspeli formirati zelo velike ikozaedrične skupke, v katerih je bilo vezanih skoraj 21000 atomov natrija. Po drugi strani je dobro znano, da makroskopski kovinski natrij ne vsebuje ikozaedrov. Pravzaprav z zlaganjem samih ikozaedrov sploh ni mogoče zgraditi makroskopskega kristala, tako kot ni mogoče pokriti ploskve z zlaganjem samih peterokotnikov. Vedno ostanejo nepokrite luknje. Torej imajo tudi največji doslej znani natrijevi skupki atomsko strukturo popolnoma drugačno, kot makroskopski natrijevi kristali.

Dosedanje raziskave so razkrile nekatere lastnosti skupkov, povezane predvsem z njihovo stabilnostjo. Še naprej pa ostaja odprto osnovno vprašanje: kdaj in kako pride do prehoda v makroskopsko kristalno strukturo. Zaekrat torej lahko rečemo le, da so skupki nenavadna in enkratna ureditev snovi, od katere lahko še veliko pričakujemo.

Objavljeno v: Življenje in tehnika, april 1998

Reference:

- Scientific American, 1998
- Physics Today, 1998
- H. Hubert et al, *Icosahedral packing of boron suboxide B_6O* , Nature, vol 39 (1998) 376
- J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K. W. Jacobsen, *Softening of Nanocrystalline metals at very small grain sizes*, Nature, 5. February (1998), 561-2