Министерство образования и науки Украины

# Реферат по теме

"Металлические кластеры"

## Донецк 2009г.

Содержание

Введене

Диспергирование

Концентрация поверхностных кластеров

Кластер в стационарной химической кинетике

Основное направление изучения кластеров

Кластер не являющийся молекулой

Кластеры как переходная форма в химии

Заключение

Список используемой литературы

Введение

Кластеры уже далеко не новое явление в области химии, но их углубленное изучение открытия нового, всегда представляло интерес для химиков-практикантов. Изучение именно металлических кластеров довольно интересно и полезно, поскольку это открывает новые возможности перед ученными химиками и физиками.

Возможности регулирования активности нанесенных металлических кластеров уже превращаются в действительность ученными в этой области было установлено, в частности, что взаимодействие кластеров (платина на силикагеле) с низковалентными ионами переходных металлов (Мо11 и W11), предварительно введенными на поверхность носителя, резко повышает их каталитическую активность: по отношению к гидрогенолизу этана изменение активности достигает 10 раз).

Возможности участия поверхностных кластеров в гетерогенных реакциях отнюдь не исчерпываются случаем нанесенных сверхдисперсных катализаторов. На поверхности твердого тела по ряду причин происходит выделение небольших коллективов атомов: поверхность может иметь биографическую "пятнистую" неоднородность, на ней могут возникнуть особые электронные состояния, индуцированным хемосорбцией, и, наконец, кластеры, образующиеся в результате реакционной или даже адсорбционной ее перестройки, на этом случае остановимся подробнее.

Диспергирование

Диспергирование, или кластеризация, поверхности в активной среде лишь на первый взгляд кажется неожиданным явлением; на самом деле оно так же термодинамически обусловлено, как и возникновение вакансий в решетке кристалла при температурах выше абсолютного нуля.

Рассматривая квазихимическое равновесие образования адсорбированных на поверхности кластеров.

[Me] крист. и [Me] крист. Me (аде)

Нетрудно убедиться, что на границе металла с собственным паром конденсация поверхностных кластеров ничтожно мала вплоть до точки плавления (иначе говоря, поверхность остается атомногладкой). Однако в присутствии активной, среды, которая адсорбируется на поверхности со значительным тепловым эффектом, доля поверхностных кластеров резко возрастает. Действительно, методами автоионной микроскопии и дифракции медленных электронов были получены прямые, экспериментальные свидетельства, образования малых поверхностных кластеров для систем "иридий — кислород" и "никель — иод".

Некоторое "дробление", или "диспергирование" или "кластеризация" поверхности оказывается энергетически выгодным вследствие стабилизации возникающих кластеров средой. Расчет равновесия между решеткой и поверхностными кластерами типа дает для гранецентрированных металлов простое соотношение, в котором левая часть представляет собой отношение числа мест поверхности, занятых кластерами, к числу свободных мест. Установлено, что множитель, определяемый изменением энтропии системы при образовании поверхностных кластеров, согласно приближенным оценкам 5-10.

Концентрация поверхностных кластеров

О концентрация поверхностных кластеров необходимо добавить, что при каждой данной температуре определяется главным образом соотношением между энергией решетки металла и энергией взаимодействия поверхности со средой: чем прочнее решетка и чем слабее адсорбция, тем меньше "кластеризация" поверхности — результат, представляющийся вполне естественным.

Для однокомпонентных систем "кристалл — расплав" и "кристалл — пар" это детально исследовано в ряде теоретических работ. Если прибегнуть к аналогии с описаниями молекулярной шероховатости кристаллических граней, то можно сказать, что взаимодействие со средой вызывает такие же эффекты, что и нагревание.

Однако оценки по уравнению доли поверхности, занятой кластерами при хемосорбционном равновесии, показывают, что хотя она и увеличена на 10—30 порядков по сравнению со случаем сосуществования металла с собственным паром, но остается очень малой (10~10 и меньше).

Картина резко меняется для неравновесной поверхности, на которой протекает экзотермическая реакция: энергия, выделяющаяся в элементарных актах, не успевает рассеиваться, и поверхность оказывается настолько "перегретой"8, что и степень, и скорость кластеризации становятся весьма значительными. Макроскопическим проявлением этого служит известный эффект "каталитической коррозии", впервые описанный С. 3. Рогинским с сотрудниками.

Причина столь далеко идущей реакционной перестройки не только в том, что реакция способствует разрыхлению поверхности, но и в том, что кластеризация поверхности способствует реакции.

Для наглядности сначала рассмотрим случай "растворения", или "газификации", твердого тела за счет взаимодействия со средой. Превращение атома (молекулы), входящего в кристаллическую решетку, в атом в составе газовой молекулы (или в молекулу в составе сольватного кластера) означает отделение этого атома от материнской решетки и формирование новых связей взамен разорванных. Если сопоставить между собой энергетические профили мыслимых путей этого процесса, то становится очевидным, что пекинетического описания в случае многоцентровых поверхностных соединений до самого последнего времени отпугивало исследователей, и лишь с развитием новейших расчетных методов и быстродействующих цифровых машин возникает надежда, что такое более реалистическое описание процессов на поверхностях станет действительностью. Другая сторона этого же вопроса — непосредственно химическая. Число возможных многоцентровых адсорбционных комплексов весьма велико, и именно исследование кластерных соединений открывает здесь возможности правильного выбора из множества мыслимых вариантов.

Кластер в стационарной химической кинетике

Значительно более общий характер должны иметь приложения представлений о кластерах в стационарной химической кинетике.

В описании нестационарных процессов главное место принадлежит выделению элементарных стадий с различными временами релаксации. Н. Н. Боголюбовым еще в 50-х годах была выдвинута фундаментальная идея о том, что в многочастичных системах возникает иерархия времен релаксации. Это тем более справедливо в случае систем, содержащих элементы различной степени сложности.

Так, легко представить себе, что кластерам разного размера отвечают различные характерные времена, например рассеяния энергии элементарных актов реакции, идущей на кластере. Тогда даже в системах, способных к полной релаксации (к достижению нового равновесия после изменения условий), будут возникать явления "памяти", т. е. более или менее длительное время поведение системы будет определяться не только заданными внешними параметрами, но и предшествующими состояниями.

При повторении некоторых циклов быстрых изменений (а протекание любой реакции обеспечивается именно повторением совокупности элементарных стадий) в открытой системе с достаточно прочной "памятью" будут накапливаться изменения медленные, иначе говоря, система будет эволюционировать. Следует предполагать существенную роль кластеров в саморазвитии сложных каталитических систем, которое в общем виде было рассмотрено А. П. Руденко.

Эти общие заключения можно несколько конкретизировать.

Пусть, например, на кинетику основной гетерогенной реакции налагается гораздо более медленный процесс образования поверхностных кластеров. Скорость миграции атомов, ведущая к образованию этих поверхностных структур, в свою очередь, зависит от частоты элементарных актов на поверхности.

Учет возникающих обратных связей между собственно реакцией и перестройкой поверхности приводит к таким нетривиальным кинетическим особенностям, как множественность, (неединственность) стационарных (или квазистационарных) состояний, критические явления, колебательные режимы реакции и т. п., словом, все то, что один из специалистов в этой проблематике справедливо назвал "кинетическим кошмаром". Действительно, с точки зрения традиционной кинетики эти вещи иначе и не назовешь. Например, "множественность стационарных состояний" означает, что при данной температуре и составе среды скорость гетерогенной реакции может иметь два (и больше) различных значения. С привычной точки, зрения это кажется диким, хотя подобные явления уже открыты.

Некоторые из таких кинетических эффектов могут быть истолкованы с помощью других понятий, но для нас существенно обратить внимание на то, что сравнительно медленные процессы кластерообразования, которые налагаются на стадийный механизм основной реакции, необычайно обогащают общую кинетическую картину суммарного процесса (и еще более необычайно усложняют работу исследователя).

Основное направление изучения кластеров

Все предыдущее было попыткой с разных сторон и на разных примерах пояснить, что же представляют собой кластеры в химии. Примеры эти выбраны почти наудачу из множества, мощность которого не поддается оценке, а характер изложения обусловлен тем, что нынешнее состояние наших знаний о кластерах — скорее "описательное", чем "объяснительное". Все же период первоначального стихийного накопления подходит к концу.

Представляется, что подлежат разрешению две главные проблемы: одна — преимущественно экспериментальная, другая — в основном теоретическая.

Во-первых, необходимо систематически исследовать кластеры, охарактеризованные точным числом частиц. Это задача прежде всего препаративная, однако чрезвычайно трудная. Сравнительно простым является получение частиц с узким распределением по размерам, но это лишь малоудовлетворительный паллиатив. По-видимому, одним из перспективных обходных путей может явиться получение и исследование кластеров, стабилизированных матрицами с закономерно изменяющимися свойствами; так, уже начато освоение матриц из алканов.

Во-вторых, необходимо установление закономерностей перестройки (и надстройки) структур кластеров разного типа. При этом надо учитывать как привычные энергетические факторы, так и позже вошедшие в сознание химиков квантовомеханические запреты и разрешения; главное же, искомые закономерности должны охватывать не только и не столько "статику", сколько "динамику" — кинетику и механизмы перестройки структур. Одной из первых работ в этом направлении является анализ переходов между структурами С6 с позиций теории конечных групп. Вообще, кажется необходимым привлечение серьезных математических сил и нетрадиционных для химии подходов, в особенности топологических, для решения этой проблематики.

Кроме этих собственно "кластерных" проблем, есть и еще одна — общехимическая,, постановке которой и посвящена эта брошюра: какое же место занимают кластеры в химии? Место это определяется переходным характером кластеров, переходным в нескольких отношениях.

В химии кластеры представляют собой не единичный объект, а совокупность родственных объектов, рядов, расположенных между единицами и множествами, далее — между определенными и неопределенными соединениями и между однородными и неоднородными системами. Наконец, в зависимости от степени стабилизации кластеры занимают то или иное место между обычными химическими индивидами и состояниями, столь непрочными и кратковременными, что они оказываются лишь мгновенными положениями химического процесса.

Кластер не являющийся молекулой

Здесь уместно обсудить вопрос, который мы обошли вначале: отличается ли кластер от молекулы? Положительный ответ очевиден, иначе химия удовлетворилась бы только одним понятием, более старым. Более корректно поставленный и далеко ведущий вопрос звучит так: не является ли молекула частным случаем кластера? Здесь ответ неоднозначен, но если ограничиться многоядерными молекулами, включающими одинаковые или близкие атомы, то такие молекулы можно рассматривать как стабилизированные кластеры. Чтобы избежать упреков в казуистике, возьмем резкий и отчетливый пример — соединения углерода, для наглядности — углеводороды. . Не будет натяжкой рассматривать их как стабилизированные водородом углеродные кластеры. Алифатические углеводороды — это кластеры углерода с цепочечной структурой, циклические и полициклические — с двухмерной структурой, наконец, адамантаны, кубаны, конгрессаны — представители трехмерных углеродных кластеров. При постоянных. внешних условиях "кластерный характер" углеводородов становится все более явным с усложнением структуры и ростом ненасыщенности. Бульвален (С1рН10) и его сородичи с громадным числом изомеров и легкими переходами между ними уже рассматриваются в литературе как типичные кластерные соединения углерода, и для этого есть все основания. Если быть последовательными, то и алканы нужно признать прочно стабилизированными углеродными кластерами. Здесь кластеры достаточно индивидуальны, так как в обычных условиях барьеры для перехода от g-кластеров настолько высоки, что обеспечивают самостоятельное существование и тех и других. Вместе с тем налицо множество зависимостей,. описывающих свойства - гомологических рядов и выражающих собой размерные эффекты.

Можно быть уверенным, что в подходящих условиях "кластерный характер" и таких соединений углерода обязательно проявится более наглядно. Собственно, это и наблюдается как при пиролизе углеводородов, дающем практически непрерывный набор продуктов, так и в более тонких каталитических реакциях; например, типа синтезов Фишера — Тропша.

Обратим внимание на то, что представления об устойчивости и индивидуальном существовании связаны с масштабами времени, которые для нас естественны. Вероятно, химия короткоживущих кластеров потенциально столь же разнообразна, как, например, химия углерода; просто при достигнутом сегодня временном разрешении мы еще не в силах этого заметить.

Кластеры как переходная форма в химии

Вернемся к схеме, показывающей характер кластеров как переходной формы в химии. Переходы от единицы к множеству уже обсуждались, нужно только добавить, что они вместе с тем суть и переходы от определенных соединений к неопределенным. Но постепенные переходы между дальтонидами и бертоллидами отвечают и движению от .устойчивых кластерных соединений к соответствующим рядам слабо стабилизированных кластеров. Как можно видеть на примере NiCO), с ростом размера такие кластеры оказываются соединениями переменного состава.

То же происходит и без участия лигандов или других стабилизирующих элементов, когда увеличивается число компонентов в теле кластера, например в рядах гетерополи-соединений. Здесь хорошо виден переход от определенных соединений к неопределенным и здесь же усматривается одна из границ понятия кластер: если компонентов слишком много, кластер обращается просто в фазу переменного состава.

Наконец, сознание того, что кластеры суть "вещества-процессы" (выражение В. И. Кузнецова), возникает при рассмотрении реакций, идущих через кластеры или с участием кластеров. Это относится не только к реакциям, связанным с возникновением новой фазы, но и к множеству других; представляется, что большинство реакций так или иначе включают кластерные состояния. Можно поэтому предполагать, что именно существованием кластеров обеспечивается самопроизвольная эволюция сложных химических систем. Ныне возникает "эволюционная химия" (термин предложен В. И. Кузнецовым), химия на новой ступени, изучающая и использующая законы саморазвития сложных систем веществ.

Заключение

Рассматривавшиеся выше случаи развития химических систем с участием кластеров того или иного типа (образование новой фазы, реакционная перестройка поверхности) — суть простейшие объекты эволюционной химии, но уже здесь аппарат теории эволюции, по-видимому, наилучшее средство описания.

Ныне во всех сферах знания все чаще раздаются голоса о необходимости возрождения "универсализма" в науке: узкоспециальная ограниченность оставляет нетронутыми слишком многие стороны и проблемы. Думается, что представление о кластерах важно для химии прежде всего своим универсализмом. "Гераклит высоко оценил бы идею кластеров. Они постоянно существуют в текущей жидкости, непрерывно образуясь и разрушаясь", — заметил один из крупных исследователей природной воды Р. Хорн. Вероятно, древнегреческому философу пришлось бы по душе и общее понятие кластеров — зыбких состояний, которые представляют одновременно и вещества, и процессы во всех областях химии.

Список используемой литературы

1. "Кластеры в физике, химии, биологии" Лахно В.Д., 2001г.
2. "Кластеры: получение и реакционная способность" Смирнов В.В., Тюрина Л.А., 2002г.
3. "Кукурбитурил: играем в малекулы" В.П.Федин, О.А.Герасько, 2000г.
4. "Нанотехнологня: физико-химия нанокластеров" Суздалев Игорь Петрович, 2006г.