

MÜHAZİRƏ -2

Kvant-ölçü effektləri.

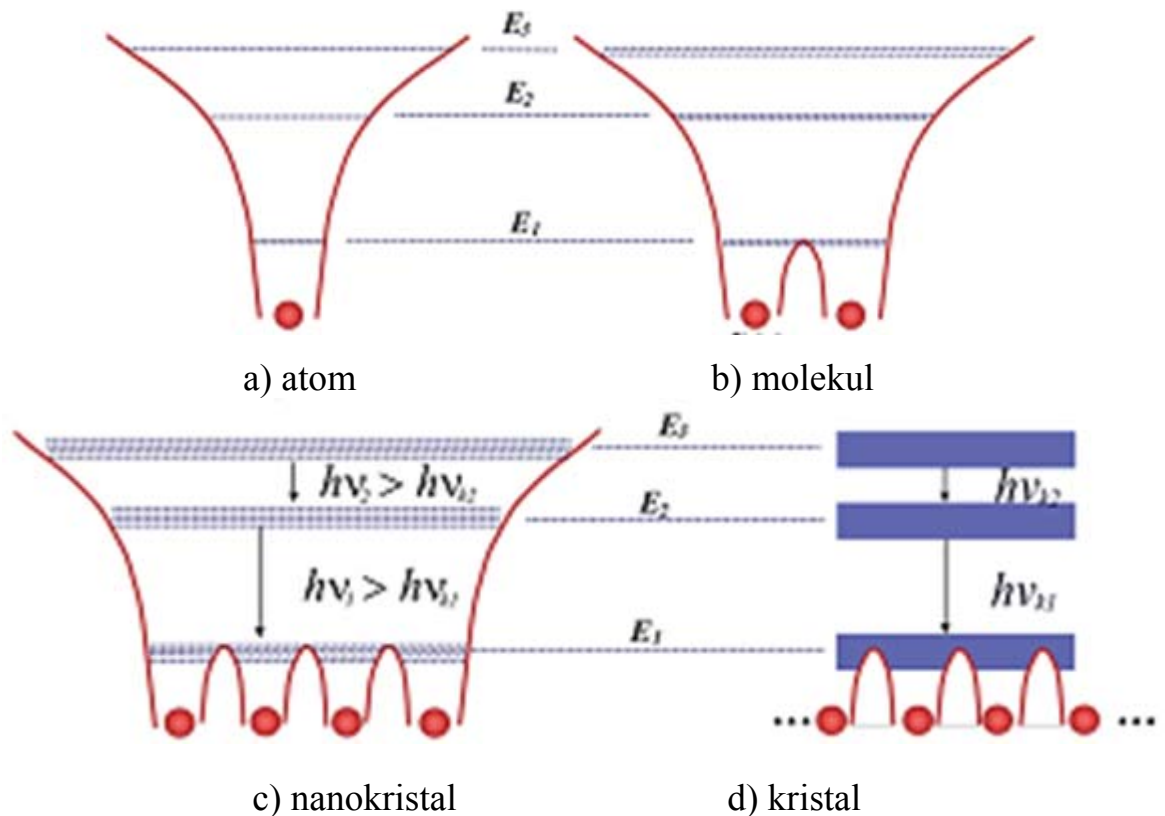
Ölçü effektlərinin bir sıra faktorlardan asılılığı.

Kvant çuxurları, kvant naqilləri və kvant nöqtələri.

Nanoquruluşların təsnifatı.

İlk öncə qeyd etmək lazımdır ki, nanotexnologiyalarda bütün texnoloji əməliyyatlar nüvə və atom fizikasıdan fərqli olaraq, atomlarla yox, molekullarla, klasterlərlə və nanokristallarla aparılır. Əgər molekullar bir neçə atomdan ibarətdirsə, klasterlər onlarca və yüzlərcə, nanokristallar isə 10^{18} atomdan ibarət nano sistemdir. Maraqlı fakt odur ki, tək atomdam molekula, klasterə, və ya nanokristala keçdikdə enerji səviyyələrində hiss olunacaq və kvant mexanikası qanunlarına tabe olan dəyişikliklər baş verir ki, bunlara da *kvant-ölçü effektləri* deyilir.

Son illər aparılan çoxlu sayda tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunub ki, nanomaterialların ölçü effektləri ilə bağlı qeyri-adi xassələri, əsasən, ölçülərin 100 nm-dən kiçik qiymətlərində meydana çıxır.



Nüvə və atom fizikasından bilirik ki, Pauli prinsipinə əsasən, bir enerji səviyyəsində 2-dən artıq elektron ola bilməz (yəni qadağandır). Bir elektron digər səviyyəyə yaxınlaşdıqda səviyyə ikiye parçalanır (a, b). 10, 100 və 1000 atom əlavə olunduqda isə, elə o qədər də yarım səviyyələrə parçalanma baş verir və nanokristal yaranır (c).

Şəkildən aydın olur ki, kristaldan nanokristala keçdikdə səviyyələr arası keçidlər böyüyür (d, c) və kvant mexaniki qanunlara tabe olan effekt yaranır. Nanozərrəciyin ölçüsünün kiçilməsi ilə enerji keçidləri arasındakı enerji yəni kvantların şüalanma enerjisi də artır.

Ümumi halda kvant-ölçü effektinə belə tərif vermək olar:

Kvant-ölçü effektləri dedikdə, hərəkəti bir, iki və ya üç istiqamətdə məhdudlaşan yükdaşıyıcı enerjinin kvantlanması ilə bağlı effekt başa düşülür.

Ümumiyyətlə, kvant-ölçü effektləri zamanı istilik tutumu, elektrik keçiriciliyi və elektronların nəqli, bir sıra optiki, maqnit və termodinamik xassələrin dəyişməsi baş verir.

Termodinamik xassələrə misal olaraq ərimə temperaturunun nanozərrəciyin ölçülərindən asılılığını nəzərdən keçirək. Müəyyən olunub ki, ərimə temperaturunun ölçülərdən asılılığı onunla izah olunur ki, nanozərrəcik daxilindəki atomlar əlavə səthi təzyiqə məruz qalır və bu onların Qibbs enerjisini dəyişir. Qibbs enerjisinin təzyiq və temperaturdan asılılığını təhlil edən tədqiqatçılar ərimə temperaturu ilə nanozərrəciyin radiusu arasında mövcud olan sadə tənliyi - Qibbs-Tomson bərabərliyini almışlar:

$$T_{\sigma r}(r) = T_{\sigma r}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{b-m}}{\Delta H_{\sigma r} \rho_b}\right)$$

Burada $T_{\sigma r}(r)$ - r radiuslu nanozərrəcikdən ibarət nano obyektin ərimə temperaturu, $T_{\sigma r}(\infty)$ - adi metalın (həcmli fazada) ərimə temperaturu, σ_{b-m} - maye və bərk faza arasında səthi gərginlik, $\Delta H_{\sigma r}$ - xüsusi ərimə istiliyi, ρ_b - bərk cismin sıxlığıdır.

Bu tənlikdən istifadə etməklə hansı ölçülərdən başlayaraq xassələrin adi materialdan fərqliliyini asanlıqla qiymətləndirmək olar.

Əgər biz zərrəciyə damcı modeli kimi baxsaq, onda energetik xassələrin onun ölçülərindən asılılığını (yəni zərrəciyin E enerjisini) ümumi halda aşağıdakı ifadə ilə vermək olar:

$$E = \alpha R^3 + \beta R^2 + \gamma R.$$

Burada R - zərrəciyin radiusu, α , β , γ isə sabitlərdir. İfadədəki birinci hədd həcmi enerjini, ikinci hədd səthi enerjini, üçüncü hədd isə səthi gərilmə enerjisini təmsil edir.

2 növ ölçü effektlərinin varlığı müəyyən edilmişdir: **daxili və xarici**. Daxili effektlər həm ayrı-ayrı zərrəciklərin, həm də özbaşına qablanma nəticəsində yaranan “ansamblların” məxsus olduğu səthi və həcmi dəyişikliklər ilə sıx bağlıdır. Xarici effektləri isə daxili effektlərdən asılı olmayan xarici sahəyə və ya təsir qüvvəsinə verilən “cavab” kimi qiymətləndirmək olar.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, daxili ölçü effektləri kristalloqrafik quruluşu, rabitə enerjisini və kimyəvi fəallığı təyin edən zərrəciklərin elektron və quruluş xassələrindən birbaşa asılıdır və onun biruzə olunduğu sərhəd müxtəlif elementlər üçün eyni olmayıb, klasterlərin təşkil olunduğu elementlərdən asılı olaraq dəyişir.

Biologiyada isə ölçü effektləri tamamilə başqa məna daşıyır. Belə ki, bioloji molekulların, polimerlərin və hüceyrədaxili quruluşların ölçülərinin nano tərtibdə olmasına baxmayaraq, onların xassələri (fəaliyyətlər mexanizmləri), əsasən, ölçü ilə deyil, quruluşla müəyyən edilir. Lakin buna baxmayaraq, bir çox hallarda süni konstruksiyaların bioloji quruluşlarla qarşılıqlı təsiri, həm quruluşdan, həm də ölçülərdən birbaşa asılı olur. Məsələn, 1) liposomlarda dərinin və qan damarlarının keçiriciliyi qan damarlarının ölçüləri ilə tənzimlənir; 2) dərman preparatlarının liposoma qablanması (yəni liposomda kiçik həcmə yığılması), onların qanda dövretmə vaxtının və orqanlarda paylanması dəyişməsinə səbəb olur. Bundan başqa, nanozərrəciyin özünün hüceyrə daxilində lokallaşma - yığılma mexanizmi onun ölçülərindən və səthinin kələ-kötürlüyündən birbaşa asılıdır. Zərrəciklərin toksikliyi də, həmçinin, ölçülərlə bağlıdır. Belə ki, 1,4 nm ölçülü qızıl nanohissəcikləri, digər ölçülü hissəciklərlə müqayisədə, daha yüksək toksikliyə malikdir. Çünki, məhz bu ölçülü zərrəciklər asanlıqla DNT molekulunun zəncirinə nüfuz etməklə, hüceyrənin məhvində səbəb ola bilirlər.

Kvant-ölçü effektinə verdiyimiz tərifdən aydın olur ki, zərrəciyin ölçüsünün 1, 2 və ya 3 istiqamətdə dəyişməsi enerji zonasının hissəvi kvantlanmasına səbəb olur. Bundan asılı olaraq nanoquruluşların 3 növünü ayırd edirlər: kvant çuxurları, kvant naqilləri (buna bəzi hallarda kvant ipləri, və ya kvant telləri də deyirlər) və kvant nöqtələri (süni atomlar).

Əgər nümunənin ölçüləri bir istiqamətdə nanometr diapazonunda, digər 2 istiqamətdə isə böyük makroskopik diapazondadırsa, alınan quruluş *kvant çuxurları* adlanır.

Nümunənin ölçüləri 2 istiqamətdə nanometr diapazonunda, bir istiqamətdə isə makroskopik diapazondadırsa, belə quruluş *kvant naqilləri* adlanır.

Nümunənin ölçülərini hər 3 istiqamətdə nanometr diapazona qədər kiçiltədikdə alınan quruluş *kvant nöqtələri* olacaq.

Hal-hazırda elmə nanoquruluşların aşağıdakı növləri məlumdur:

1. Nanozərrəciklər və nanoklasterlər;
2. Füllerenlər və nanoborular;
3. Nanoiplər;
4. Nanoməsəmli quruluşlar;
5. Nanolaylar və nanosəthlər;
6. Nanokristallik materiallar.

Bunların hər biri haqqında qısa şəkildə məlumat veriləcək.

Nanoquruluşların təsnifatı

“Nanozərrəcik” (“nanohissəcik”) və ya “nanoölçülü quruluş” terminləri artıq 20 ildir ki, elmi leksikonda işlədilir. Beynəlxalq İUPAC konvensiyasına əsasən ölçüləri 100 nm-dən kiçik olan quruluşların *nanozərrəcik* adlandırılması qəbul edilməsinə baxmayaraq, bu termin indi də elmi dairələr arasında birmənalı qarşılanmır. Çünki bu göstərici şərti götürülmüş qiymətdir və o, yalnız nanomaterialların təsnifatı üçün lazımdır. Son vaxtlar nanozərrəciyi ölçülərinə görə deyil, onda həcmli cisimlərdən fərqli xassələrin yaranmasına görə təyin edilməsinə üstünlük verilir. Belə ki, makro ölçülərdən kiçik ölçülərə (məsələn, molekulun ölçülərindən hətta bir-iki tərtib kiçik olan ölçülərə) keçəndə cismin xassələrində kəskin dəyişikliklər baş verir: səthi enerjinin artması hesabına onun səthi gərilməsi, ərimə temperaturu, quruluş-keçid temperaturları, quruluşun elektron xarakteristikaları (yəni fiziki-kimyəvi xassələri) və s. dəyişir. Ona görə də hər hansı bir quruluşun nanozərrəcik olub-olmadığını aydınlaşdırmaq üçün, onun ölçülərinin kiçilməsi ilə onda bu və ya digər fiziki hadisənin dəyişməsinə nəzərə almaq lazımdır və bu göstərici müxtəlif materiallar üçün müxtəlif tərtibdə ola bilər. Bu o deməkdir ki, bir material 100 nm-də nanozərrəciyə keçirsə, digər material üçün bu göstərici 100 nm-dən həm böyük, həm də kiçik ola bilər.

Nanoquruluşların təsnifatı müxtəlif müəlliflər tərəfindən müxtəlif cür, müxtəlif parametrlərə görə - ölçülərinə, aralarındakı qarşılıqlı təsirlərə, reaksiya qabiliyyətinə, xarici görünüşünə və s. görə aparılır və hər bir müəllif özünün apardığı təsnifatı daha düzgün hesab edir. Bunlar içərisinə ən sadəsi nanoquruluşların xarici görünüşə görə təsnifatı hesab olunur. Bu təsnifata görə nanoquruluşlar 2 böyük sinfə ayrılırlar:

1. Bütöv (və ya “xarici”);
2. Məsəmli (və ya “daxili”).

Bütöv nanoquruluşların özləri də ölçülərinə görə aşağıdakı kimi təsnif olunurlar:

1. **Həcmli üçölçülü (3D) quruluşlar; onlara nanoklaster və nanokristallar aiddir.**
2. **Müstəvi ikiölçülü (2D) quruluşlar - nanosəthlər və ya nanolaylar.**
3. **Xətti birölçülü (1D) o quruluşlar – nanoiplər, nanomillər və ya kvant naqilləri.**
4. **Sıfırölçülü (0D) quruluşlar – nanonöqtələr, və ya kvant nöqtələri.**

Məsaməli nanoquruluşlara isə füllerenlər, nanoborular və nanoməsaməli materiallar aiddir.

Mövzunun əvvəlində qeyd etdiyimiz kimi, şərti olaraq ölçüləri 100 nm-dən kiçik olan hissəcikləri **nanozərrəciklər** adlandırmaq qəbul olunub. Nanozərrəciklərin tərkibində təqribən 10^6 sayda atom olur .

Nanozərrəciklərin 2 növünü ayırd edirlər: **nanoklasterlər** və **nanokristallar**. Ölçüləri 10 nm-dən kiçik olan hissəciklərə **nanoklasterlər** deyilir. Nanoklasterlərdə, əsasən, 1000 atom olur.

“Klaster” termini elmə ilk dəfə 1964-cü ildə professor F.Kotton tərəfindən gətirilmişdir (ingiliscə “cluster” sözündən götürülüb, yığım mənasını verir). Bu terminə çox yerdə rast gəlmək mümkündür: informatikada bununla kompüterin sərt disklərindəki verilənlər bloku, astronomiyada qravitasiya qüvvələri ilə bir-birinə bağlı olan ulduzlar qrupu, kimyada bir-birinə çox yaxın yerləşmiş atomlar, molekullar, ionlar və bəzi hallarda ultradispers hissəciklər təmsil edilir. Nanoklasterlərə aşağıdakılar aiddir:

1. Molekulyar klasterlər (çoxnövəli kompleks birləşmələr), adından göründüyü kimi, bu klasterlər əsasən, molekullardan təşkil olunublar. Bütün bioloji makromolekullar quruluş etibarını molekulyar klasterlərdir;
2. Liqandsız qaz klasterləri (liqand latınca *ligare* sözündən götürülüb, birləşdirmək mənasını verir, yəni liqand hər hansı bir mərkəzlə - akseptorla birləşmiş atom, ion və ya molekuldur): bunlara liqandla stabilləşməyən metallik və qeyri-metallik klasterlər aiddir;
3. Kolloid klasterləri (kimyəvi reaksiyalar vasitəsilə maye fazada əmələ gələn liofil – hidrofil, yəni suda həll olan, və liofob – hidrofob, suda həll olmayan klasterlər); bunlar əsasən yapışqan formada olurlar.
4. Matris klasterləri (bir-birindən izolə olunmuş və bərk matris üzərində “becərdilmiş” , “yaradılmış” klasterlər);
5. Bərk nanoklasterləri (bərk fazada müxtəlif çevrilmələr nəticəsində yaranan klasterlər).

Aşağıdakı cədvəldə nanoklasterlərlə nanozərrəciyin bir sıra fiziki göstəriciləri müqayisəli şəkildə verilib.

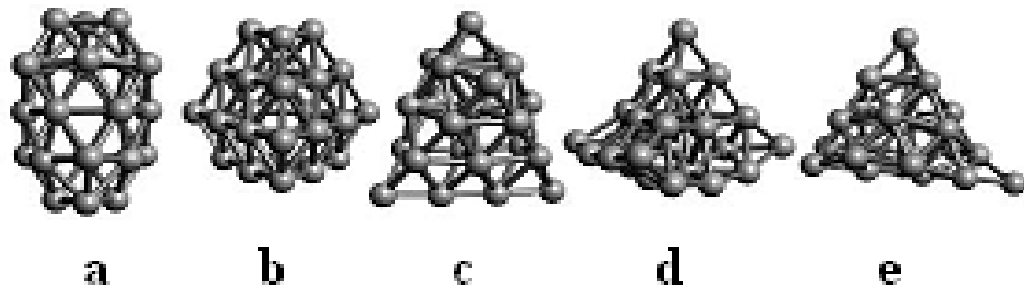
Zərrəciyin növü	Xətti ölçüləri	Kütləsi	Həcmi	Elektrostatik tutum	Elektrostatik enerji
Klasterlər (~ 30÷500 atom)	$1\div 5\cdot 10^{-9}\text{m}=\text{=1}\div 5(\text{nm})$ nanometr	$1\div 100\cdot 10^{-21}\text{q}=\text{=1}\div 100(\text{zq})$ zeptoqram	$\sim 10^{-24}\text{l}=\text{=}\sim 1(\text{yl})$ yoktolitr	$10^{-19}\div 10^{-18}\text{F}=\text{=0,1}\div 1(\text{aF})$ attofarad	$\sim 10\div 0,3\text{ eV}$ elektronvolt
Nanozərrəciklər (~ 500÷1000000 atom)	$5\div 100\cdot 10^{-9}\text{m}=\text{=5}\div 100(\text{nm})$ nanometr	$1\div 100\cdot 10^{-15}\text{q}=\text{=1}\div 100(\text{fq})$ femtoqram	$\sim 10^{-21}\text{l}=\text{=}\sim 1(\text{zl})$ zeptolitr	$10^{-18}\div 10^{-17}\text{F}=\text{=1}\div 10(\text{aF})$ attofarad	$\sim 0,05\div 0,1\text{ eV}$ elektronvolt

Müəyyən olunub ki, nanoklasterlərin də xassələri ölçülərdən asılı olaraq dəyişir. Bununla əlaqədar olaraq klasterləri cədvəldə göstərildiyi kimi təsnif etmək olar.

Nanoklasterdə atomların sayı	Diametr, nm	Səthə düşən atomların % göstəricisi	Daxili səthlərin sayı	Klasterin tipi
1	0.24 – 0.34	100	0	-
2	0.45 – 0.60	100	0	-
3 – 12	0.55 – 0.80	100	0	kiçik
13 – 100	0.8 – 2.0	92 – 63	1 – 3	orta
$10^2 - 10^4$	2 – 10	63 – 15	4 – 18	böyük
$10^4 - 10^5$	10 – 30	15 – 2	> 18	qıqant
$> 10^6$	> 30	< 2	çoxlu	kolloid hissəcik

Cədvəldən aydın olur ki, nanoklasterlər xətti ölçülərinə görə kiçik, orta, böyük və qıqant klasterlərə böünür və onların hər biri müəyyən sayda atomlarla səciyyələnirlər. Belə ki, kiçik klasterlərdə ~ 3-12, orta klasterlərdə 13-100, böyük klasterlərdə 100-10.000, qıqant klasterlərdə isə 100.000-ə qədər atom olur. 10^6 -dan çox sayda klasterlər kolloid hissəciklər adlanır. Atomların sayından asılı olaraq klasterlər müxtəlif quruluşa malik olurlar.

Nəzəri və təcrübi hesablamaların təhlili nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, 13 və 14 atomdan ibarət qızıl nanoklasterləri səthi quruluşa, 16 atom halında – üçölçülü quruluşa, 20 atom halında isə adi həcmli qızılın quruluşuna oxşar kubik özək quruluşuna malik olur. Qızıl atomlarının sonrakı artımında kubik özək quruluş yenidən dəyişərək, qeyri-adi uzunsov forma alır.



Ən maraqlı fakt ondan ibarətdir ki, hətta adi suyun tərkibində də nanoklasterlər mövcuddur.

Hesablanmışdır ki, otaq temperaturunda və normal atmosfer təzyiqində suyun doymuş buxarının hər 10 milyon sərbəst su molekuluna **10.000 dimer** (H_2O)₂ (yəni 2 su molekulundan ibarət sistem), **10 tsiklik trimer** (H_2O)₃, **1 tetramer** (H_2O)₄ düşür. Maye suyun tərkibində isə molekulyar kütləsi daha böyük olan, 10 və hətta yüzlərcə su molekulundan ibarət zərrəciklər aşkar edilmişdir.

Bundan başqa, müəyyən olunmuşdur ki, ən çox klasterlər ərimə temperaturuna yaxın olan alçaq temperaturlu suyun tərkibindədir. Bu cür su özünün qeyri-adi xassələri ilə səciyyələnir: buz ilə müqayisədə daha böyük səthə malik olur və bitkilər tərəfindən daha yaxşı mənimsənir.

Nanokristallar dedikdə ölçüləri təqribən 5÷100 nm olan və 10^3 - 10^8 atomdan ibarət olan nanozərrəciklər başa düşülür. Ümumiyyətlə, “nanokristal” termini altında makrokristallarda mövcud olan, lakin nanoölçü diapazonundakı nizamlı quruluş başa düşülür.

Əgər nanozərrəcik mürəkkəb forma və quruluşa malikdirsə, onda onu xarakterizə etmək üçün zərrəciyin xətti ölçülərindən deyil, onun hər hansı bir quruluş elementinin ölçülərindən istifadə edilir. Belə zərrəcikləri **nanoquruluşlar** adlandırırlar və onların xətti ölçüləri 100 nm-dən böyük qiymətlər də ala bilər.

Son illər mətbuatda çap olunan bir çox məqalələrdə göstərilir ki, nanozərrəciklərin ölçülərindən asılı olaraq onların elektrik, maqnit, optik xassələrində dəyişikliklər baş verir, və bununla əlaqədar, onların rənglərinin dəyişməsi müşahidə edilir. Bu həqiqətən belədir. 19-cu əsrin ortalarında Maykl Faradey də rəngin, maddənin tərkibindəki zərrəciklərin ölçülərindən asılılığını müşahidə etmiş və onun aldığı qızılın kolloid məhlulu indi də London muzeyində saxlanılır.

Müəyyən edilmişdir ki, yaqut şüşəsinin rəngi onun tərkibinə “oturdulmuş”- “yerləşdirilmiş” qızıl zərrəciklərinin ölçülərindən asılı olaraq həm narıncı (bu zaman nanozərrəciklərin ölçüləri 10 nm-dən kiçikdir), həm yaqut (nanozərrəciklərin ölçüləri 10-20 nm arasında olduqda), həm də göy (nanozərrəciklərin ölçüləri 20-40 nm-ə kimi olduqda) rənglər ala bilər.

Nanoklasterlərin əsas xarakterik xüsusiyyətləri. Nanozərrəciklərin əsas xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, zərrəciklərin sayının azalması ilə atomların payına düşən səth artır. Çünki nanozərrəciklər üçün demək olar ki, bütün atomlar “səthidirlər” – səthdə yerləşirlər. Məhz bu səbəbdən də onların kimyəvi fəallığı çox yüksək olur və xüsusilə də metal nanozərrəcikləri həmişə birləşməyə can atırlar. Bunu təbiətdə də müşahidə etmək mümkündür: canlı orqanizmlərdə - bitkilərdə, bakteriyalarda, mikroskopik göbələklərdə metallar çox vaxt az sayda atomlardan birləşmiş klasterlər şəklində olur.

Sferik formalı i sayda atomlardan ibarət klasterləri nəzərdən keçirək. Belə klasterin həcmi:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \nu i, \quad (1.1)$$

burada R - klasterin radiusu, ν – bir zərrəciyə uyğun həcm.

Qəbul etsək ki, bir zərrəciyə uyğun həcm:

$$\nu = \frac{4}{3} \pi a^3, \quad (1.2)$$

harada ki a – bir zərrəciyin orta radiusudur, onda klasterin radiusu:

$$R^3 = a^3 i, \quad R = a i^{1/3} \quad (1.3)$$

kimi olacaq. Bir çox klasterlərdə a -nın ölçüləri 0,1 nm tərtibindədir. (1.3)-dən asanlıqla görünür ki, 1000 zərrəcikdən ibarət klasterin ölçüləri 1nm olacaq.

Nanoklasterlərin digər xarakterik xüsusiyyəti onun səthinin sahəsidir:

$$S = 4\pi R^2 = 4\pi a^2 i^{2/3}. \quad (1.4)$$

Səthdə yerləşən atomların sayını i_s ilə işarə etsək, onda səthi atomlarla səth sahəsi arasında aşağıdakı asılılığın mövcud olduğunu görürük:

$$S = s i_s = 4\pi a^2 i_s. \quad (1.5)$$

Burada s –klasterin bir atomunun tutduğu səthin sahəsidir.

Səthdəki atomlarla həcmdəki atomlar arasında da aşağıdakı asılılıq doğrudur:

$$\frac{i_s}{i} = \frac{S\nu}{sV} = \frac{\nu}{Rs} = \frac{a}{R} = \frac{1}{i^{1/3}} \quad (1.6)$$

(1.6) görünür ki, klasterin ölçülərinin artması ilə atomların klasterin səthində payı kəskin azalır. Klasterlərin ölçüləri 100 nm-dən kiçik olduqda səthin təsiri daha çox hiss olunur.