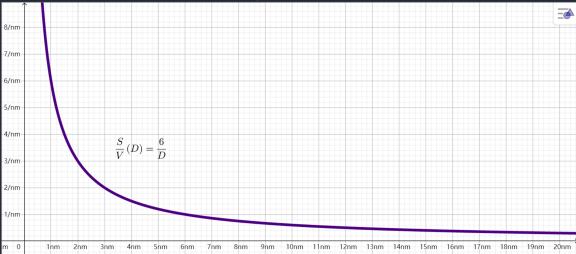


1. 某种单原材料的原子半径为 0.8 nm，采用 **球壳模型**，试给出其纳米粒子从直径 1 nm 到 100 nm 的表体比曲线。

解：由 **图 2** 知，**球壳模型** 所给出的团簇表体比为 $\frac{S}{V} = \frac{4\pi R_0^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{3}{R_0} = \frac{3}{0.8 \times 10^{-9} \text{ m}}$ ，则 $\frac{S}{V} = 3.75 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ 。

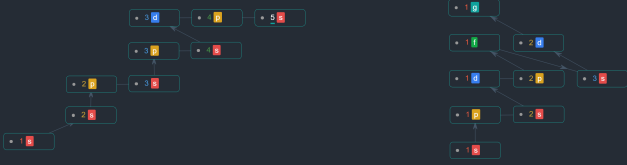


2. 假定某种金属 cluster 是由单价金属原子构成的，对于由该种金属原子构成的团簇，采用 **自由电子气** 的 **费米球模型**，假定电子受 **球形势阱** 的约束，试推导出原子数为 2 到 50 范围的幻数。

解：对比单原子与单价金属团簇

基态单原子中的电子组态 / 核外电子壳层排布

基态单价金属团簇中的电子组态 / 费米球内共有价电子壳层排布



- 从 **左图** 可知，对于单原子，电子占据不同壳层 (n, l) 时，对单原子引入的能量增量不同
- 且不同壳层的能量，按 **左图** 箭头方向递增
- 从 **右图** 可知，对于单价金属团簇，价电子占据 **同在左到右下的 45 度斜线** 的壳层 (n, l) 时，对单原子引入的能量增量相同，且 **同升** 到同一级
- 且不同能级的能量，按 **右图** 箭头方向递增
- 因此 $1g + 1g \rightarrow \dots + 2g + 1g \rightarrow \dots + 2g + 1g \rightarrow \dots + 3g + 2g + 1g$
- 得到 $2 + 6 \rightarrow \dots + 2 + 10 \rightarrow \dots + 6 + 14 \rightarrow \dots + 2 + 10 + 18$
- $= 8 \rightarrow 8 + 12 \rightarrow 20 \rightarrow 20 \rightarrow 40 + 30$
- $= 8 \rightarrow 20 \rightarrow 40 \rightarrow 70$
- 所以 2 到 50 范围的幻数为 8、20、40

3. 设某纳米粒子所包含的原子数为 n ，采用 **球壳模型**，试证明其表面原子数为 $n_s = 4 \cdot n^{2/3}$ 。

解：由 **图 2** 知，**球壳模型** 所给出的团簇体积 $V = n \cdot V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot n = \frac{4}{3}\pi R^3$

于是团簇半径为 $R = R_0 \cdot n^{1/3}$ ，所以团簇表面积为 $S = 4\pi R^2 = 4\pi R_0^2 \cdot n^{2/3}$ ，进而

- 团簇表面原子数为 $n_s = \frac{S}{A_0} = 4 \cdot n^{2/3}$ ，此即 **答案**
- 进而团簇表面原子所占百分数为 $F = \frac{n_s}{n} = \frac{4 \cdot n^{2/3}}{n} = \frac{4}{n^{1/3}}$

4. 试根据 **分子轨道理论** 关于原子能级到固体能带演变过程的论述，分析金属纳米颗粒随着尺寸的增加，发生的非金属—金属转变。

解：**图 2** 中，对于单价金属原子构成的金属纳米颗粒，每个金属原子只引入一个共有价电子，该多体系统在空间上采用的是 **自由电子气** 的 **费米球模型**

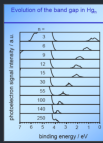
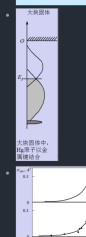
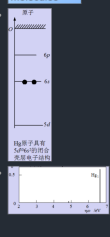
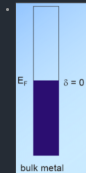
① 利用其输出的壳层能级，可以类似原子系统地，引入 **分子轨道理论**，即认为团簇内所有电子都分布在各个占有的轨道 (能态) 上

② 通过测量 **光电光谱**，就能测得相应团簇的 **态密度 Dos 分布**

- 其中 **图** 的横坐标为光子动能 / 能量，对应能量简并的相应轨道态的电荷 / 结合能
- 而 **图** 的高度，即不同动能的光电子数的强度，则与相应结合能的态密度对应

③ 以 2 价金属汞和 1 价金属钠所形成的团簇为例

2 价金属汞



n 较小

n 亚临界

n 临界

n 较大

n 从较小到较大

1 价金属钠



原子：分立的线谱

3 原子团簇：由线谱到带谱转变

8 原子团簇：连续的谱带

直径 ~10 nm 团簇：等离元共振带

薄膜：极宽的谱带

④ 当团簇内原子数较多时，团簇的电子云 **交叠程度** 大，**能级分裂程度** 大，从单原子的分立能级分裂出的子能级

- 使得原来单原子情况下，有、无电子占据的能级分别展宽为导带、价带
- 于是导带底更低、价带顶更高，导致禁带宽度变窄，**费米能级** 带边红移
- 因此大尺寸的金属纳米颗粒更接近金属

⑤ 当团簇内原子数较少时，团簇的电子云 **交叠程度** 不大，**能级分裂程度** 不大，接近单原子的分立能级

- 「从单原子的低能级分裂出的」高能级，到「从单原子的高能级分裂出的」低子能级，所跨越的这个最小宽度，即禁带宽度，是较宽的
- 因此小尺寸的金属纳米颗粒更接近绝缘体、非金属
- 所以小尺寸的金属纳米颗粒的 **态密度 Dos 分布** 是既峰尖锐、分立，又带隙较宽

5. 假定某种材料 2 nm 直径的纳米粒子相对于 10 nm 的纳米粒子，晶格常数收缩 2%，10 nm 时的熔点为 1000 K，2 nm 时的熔点为多少？

解：由 **图 2** 知，**球壳模型** 所给出的团簇体积 $V = n \cdot V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot n = \frac{4}{3}\pi R^3$

① 解：由于忽略 10 nm 纳米颗粒相对于大块材料的晶格收缩，所以有

$$\alpha_{s,10nm} = \alpha_{bulk} = \frac{1}{\rho_{s,10nm}} \left[\gamma_s - \gamma_b \left(\frac{\alpha_{s,10nm}}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{1}{6.27 \times 10^4 \text{ kg/m}^3} \left[1.38 - 1.135 \left(\frac{1.90 \times 10^{-10} \text{ m}}{6.27 \times 10^4 \text{ kg/m}^3} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = 3.406 \times 10^{-10} \text{ m}$$

② 晶格常数 $a = 2 \cdot R_0$ 收缩 2%，则对于密堆积的固态 (Solid) 纳米粒子，其总体积 V_s 会随着晶格体积 V_0 收缩到原来的 $(98\%)^3 = 0.9412$

- 因此在保证质量 m_s 不变的前提下， $\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$ 增大为了原来的 1.0625 倍
- 或者在保证总体积 V_s 不变的前提下，其质量 m_s 连同原子数会提升 $\frac{1}{0.9412}$ 倍，则 $\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$ 也会增大为原来的 1.0625 倍

③ 又因熔化后粒子间距均 \gg 粒子直径即晶格常数，则 $V_s \cdot \rho_s$ 不随粒子尺寸改变

$$\text{因此 } \alpha_{s,2nm} = \frac{2}{\rho_{s,2nm}} \left[\gamma_s - \gamma_b \left(\frac{\alpha_{s,2nm}}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{2}{6.27 \times 10^4 \text{ kg/m}^3} \left[1.38 - 1.135 \left(\frac{1.90 \times 10^{-10} \text{ m}}{6.27 \times 10^4 \text{ kg/m}^3} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = 2.409 \times 10^{-10} \text{ m}$$

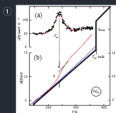
④ 通过 $1000 \text{ K} = T_{m,10nm} = T_{m,bulk} \left(1 - \frac{\alpha_{s,10nm}}{R_{s,10nm}} \right) = T_{m,bulk} \left(1 - \frac{3.406 \times 10^{-10} \text{ m}}{10 \text{ nm}} \right) = T_{m,bulk} \left(1 - \frac{3.406 \times 10^{-10} \text{ m}}{10 \text{ nm}} \right) = T_{m,bulk} \cdot 0.966$

$$\text{可得 } T_{m,bulk} = \frac{1000 \text{ K}}{0.966} = 1035.26 \text{ K}$$

⑤ 于是 $T_{m,2nm} = T_{m,bulk} \left(1 - \frac{\alpha_{s,2nm}}{R_{s,2nm}} \right) = 1035.26 \text{ K} \cdot \left(1 - \frac{2.409 \times 10^{-10} \text{ m}}{2 \text{ nm}} \right) = 1035.26 \text{ K} \cdot \left(1 - \frac{2.409 \times 10^{-10} \text{ m}}{2 \text{ nm}} \right) = 1035.26 \text{ K} \cdot 0.88 = 910.56 \text{ K}$

6. 左图 (a) 为纳米团簇的热容-温度曲线，(b) 为纳米团簇的热曲线， $T_{m,b}$ 为其熔点， q 为熔化潜热。粗实线为块体材料的热曲线。

$T_{m,bulk}$ 和 q_{bulk} 为块体材料的熔点和潜热。试参照该图说明小尺寸体系固-液相变的特征。



② 解：(b) 线是平滑转变的，而粗实线是折跃转变的；并且 (a) 图是个有宽度的峰，而不是个 δ 函数

- 说明小尺寸体系相变没有确定的温度，没有确定的相变点，而是扩展在一个温度范围内

③ (b) 线的平滑转变温度，相对于粗实线的折跃温度，横坐标偏小

- 说明小尺寸体系熔点普遍降低

④ (b) 线纳米团簇熔化前后两段线性变化的热曲线之间有个落差，小于粗实线的前段高度

- 说明小尺寸体系潜热普遍减小

目录

纳米材料与纳米技术

纳米材料与纳米技术