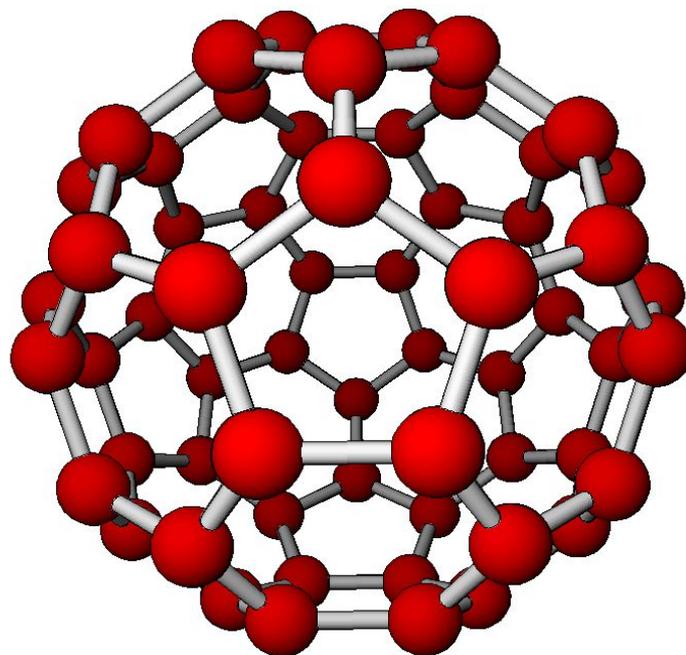


Введение в химию наноматериалов



Литература:

- Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие. – М.: КДУ, 2007.
- Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
- Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое - в малом.
[www.рыбалкина.рu](http://www.rybalкина.рu) Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое - в малом.
Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое - в малом.
www.nanonewsnet.рu Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое - в малом.
www.nanonewsnet.рu Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое - в малом.
www.nanonewsnet.ru
- Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Дока, Д.С. Удильмова, П. А. Дирингостова. – М.:

Нанотехнология – это совокупность методов производства продуктов (материалов и устройств) с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

«Первое сентября», 2009.

От греч.

- http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/2010/Knyazev_Kuznetsova.pdf
νάνος (нанос) – карлик

τέχνη (техни) – искусство, мастерство, умение

λόγος (логос) – слово

Ричард Фейнман «Там внизу много места» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom»)

Выступление в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте

Впервые термин «нанотехнология» употребил **Норио Танигути** в 1974 году

В 1980-х годах этот термин использовал **Эрик К. Дрекслер** в своих книгах: «Машины создания: грядёт эра нанотехнологии»

Частицы, размерами от 1 до 100 нанометров обычно называют «наночастицами».

1-100нм (по рекомендации IUPAC $R_{\text{крит}} = 100 \text{ нм}$)

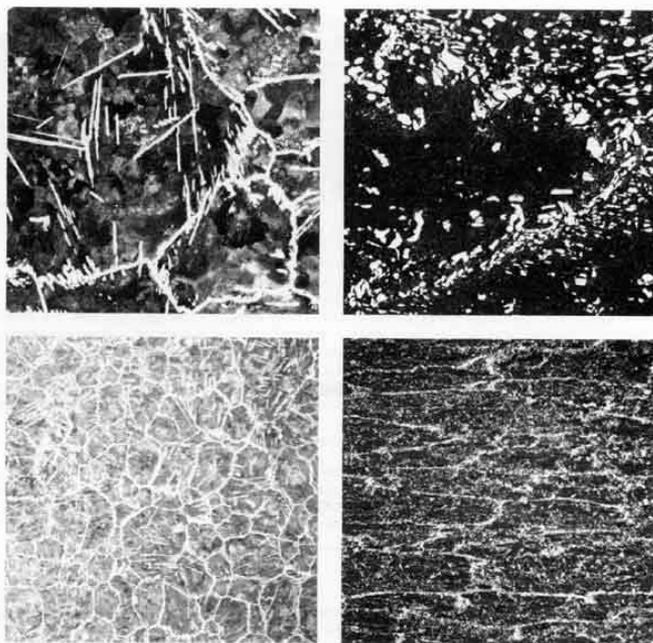
«Дофейнмановские» нанотехнологии



Коллоидный раствор наночастиц серебра.
Форма и размер наночастиц отвечает за цвет растворов.

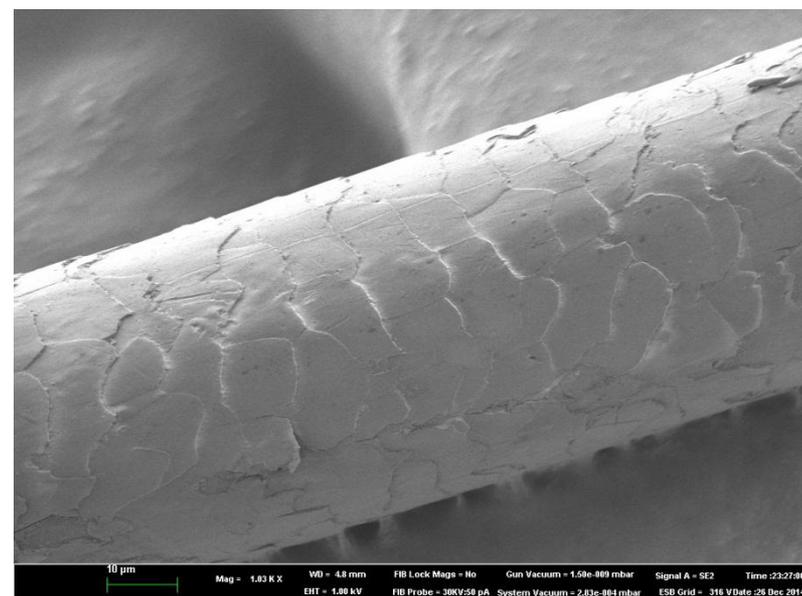
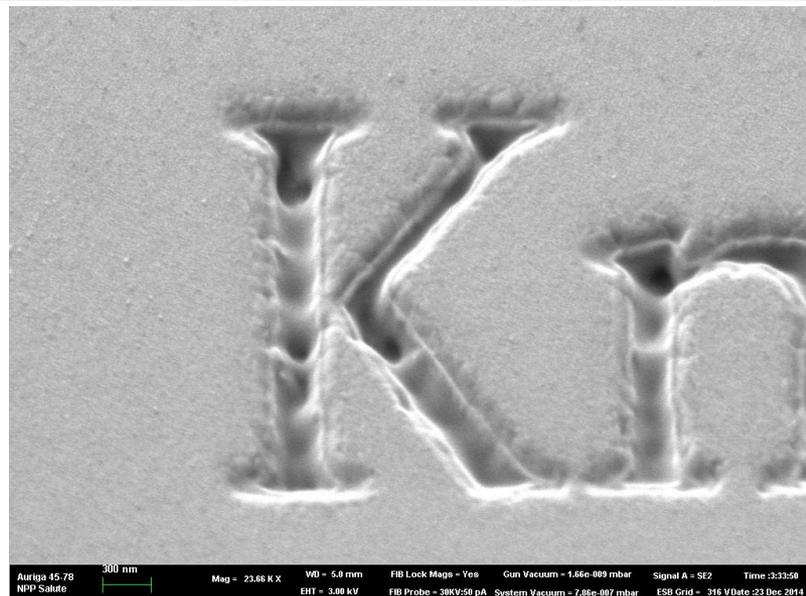
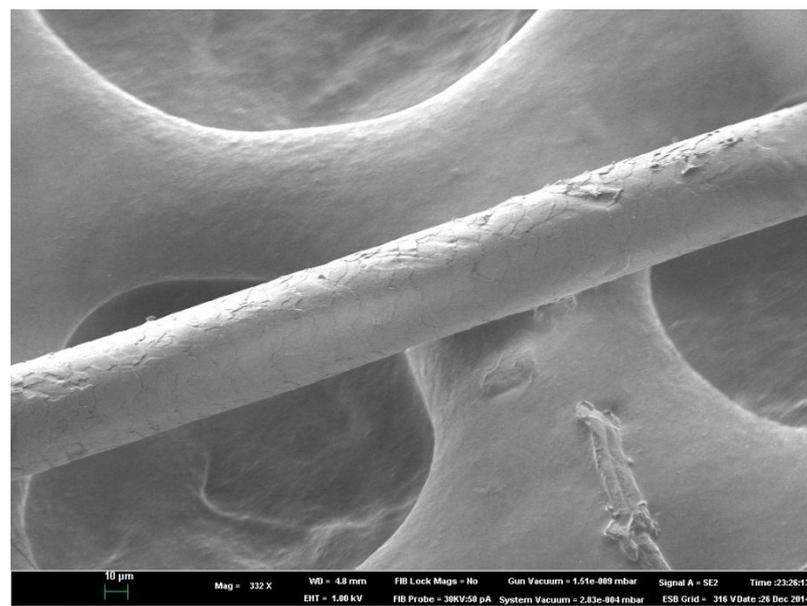


Средневековый витраж



Дамасская сталь: фотография
микроструктуры (слева) и
клинки из стали (справа)

Современные нанотехнологии



МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ХАРАКТЕР НАНОТЕХНОЛОГИИ

Производство
материалов

Медицина и
здравоохранение

Окружающая
среда и
энергетика

Аэроавтика и
космические
исследования

Наука и
образование

Нанозлектро-
ника и вычисли-
тельная техника

Проблемы
национальной
безопасности

применение

компьютерное
моделирование

зондовые методы
исследования и
атомного дизайна

НАНОНАУКА И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

квантовая
теория

физическое
материало-
ведение

физика и
химия
поверхности

химический
синтез

биохимия

молекулярная
биология

физика

химия

биология

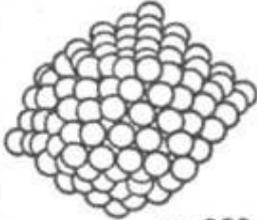
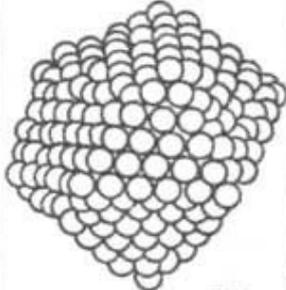
Применение нанотехнологии в сферах человеческой деятельности и промышленного производства

1. Производство материалов
2. Наноэлектроника и вычислительная техника
3. Медицина и здравоохранение
4. Аэронавтика и космические исследования
5. Окружающая среда и энергетика
6. Проблемы национальной безопасности
7. Наука и образование
8. Мировая торговля и международная конкуренция
9. Другие возможные применения нанотехнологии

Нанотехнология – междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая 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.

Что такое нанохимия?

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

Кластеры $M_q L_n$				
	$q=3$	$q=4$	$q=13$	$q=309$
				
	$q=5$	$q=6$	$q=55$	
				
	$q=7$	$q=8$	$q=147$	$q=561$
				
	$q=12$			
q	3-12	13-150	151-21 100	
Средний диаметр, нм	0,55-0,80	0,8-2,0	2,0-10,0	
Количество поверхностных атомов M_s , в %	100	92-63	63-15	
Число внутренних слоев в ячейке кластера	0	1-3	4-18	

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.

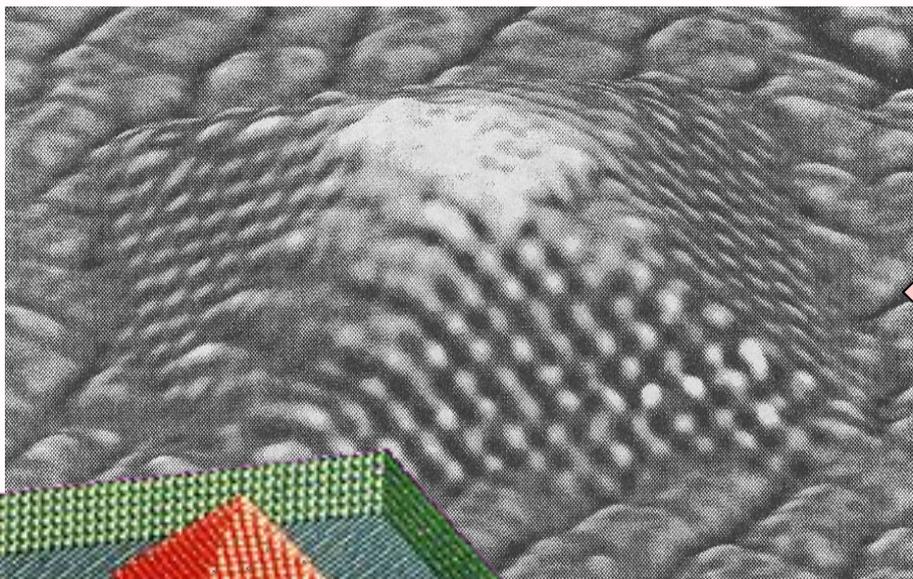
Объекты нанохимии

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

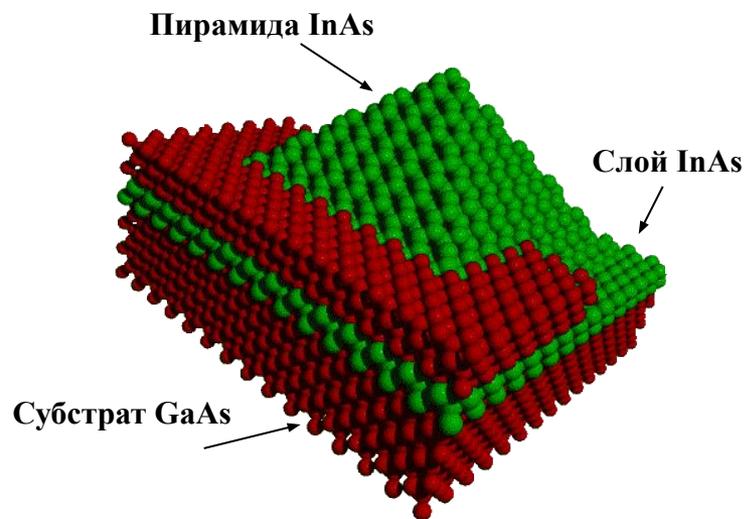
Объединенная классификация объектов нанохимии

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

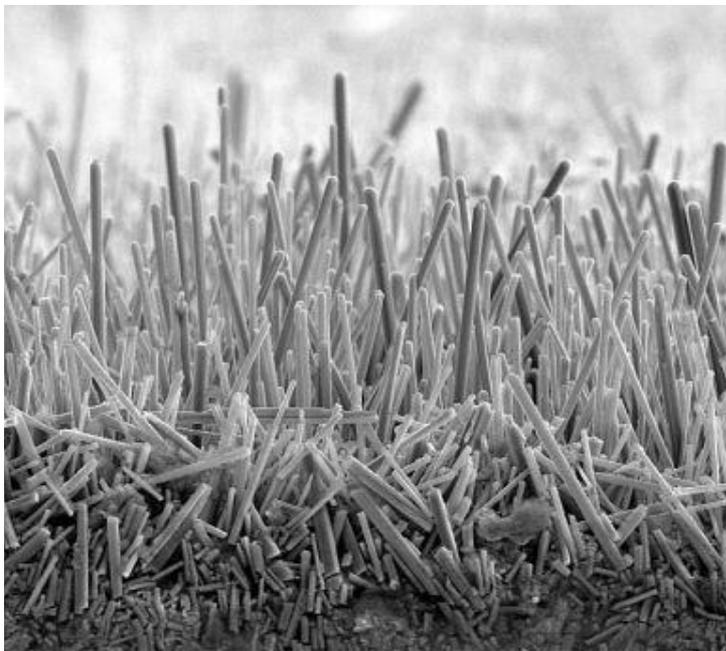
Квантовая точка (КТ) - это трехмерная потенциальная яма для квантовой частицы, ограничивающая движение последней в трех направлениях, и имеющая размеры порядка длины волны де-Бройля квантовой частицы.



СТМ – изображение квантовой точки, образованной самосборкой («германиевая пирамида»)

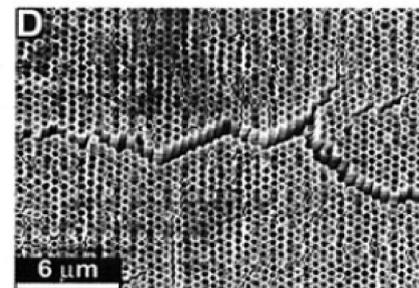
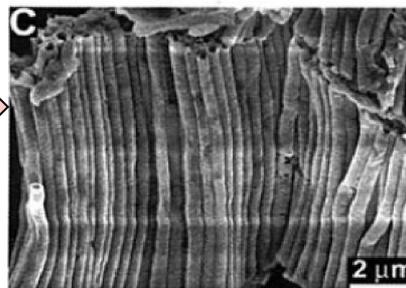
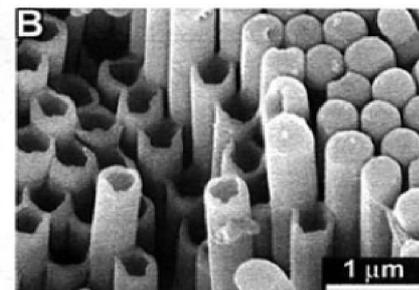
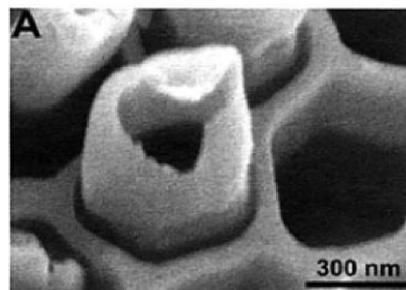


Квантовая проволока — это двумерная потенциальная яма для квантовой частицы, размеры которой в двух пространственных направлениях \sim длины волны де-Бройля квантовой частицы.

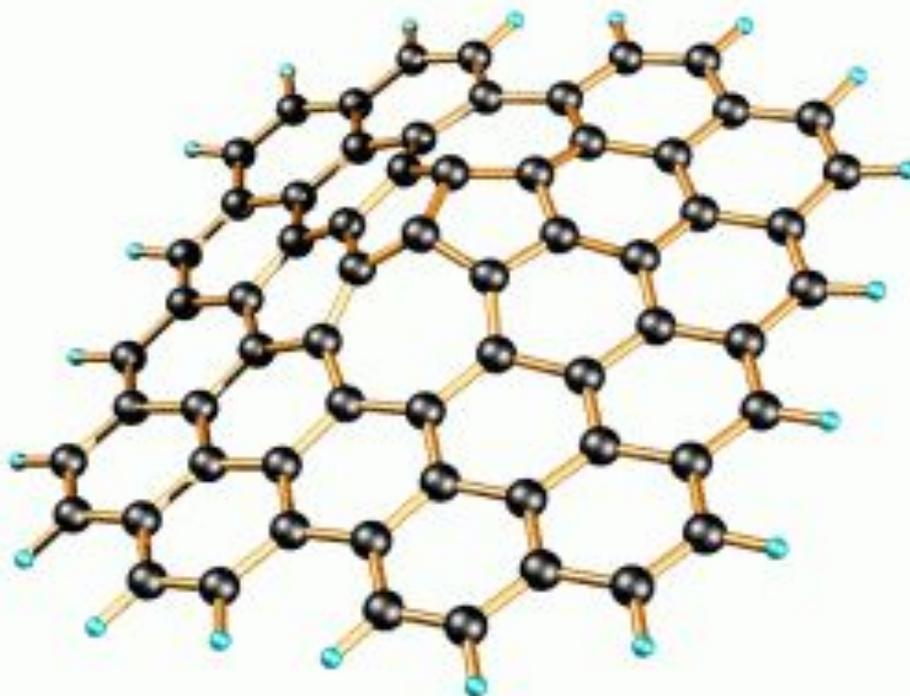


Квантовые нити (манганитные вискеры)

Нанотрубки/нанореакторы



Квантовая яма - это одномерная потенциальная яма для квантовой частицы, размеры которой \sim длины волны де-Бройля квантовой частицы.



Графен - нанопленка толщиной
в один атом

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

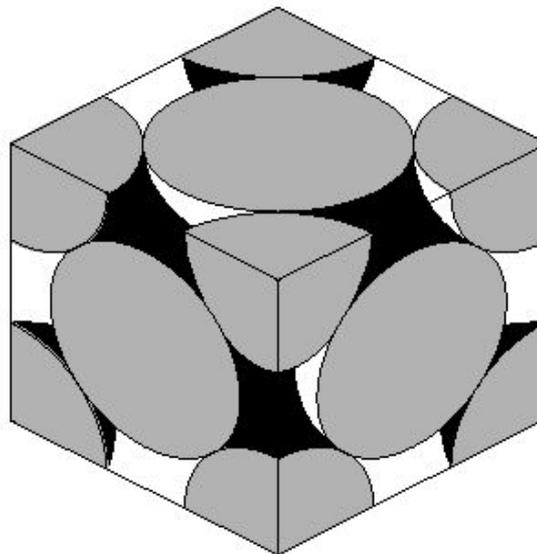
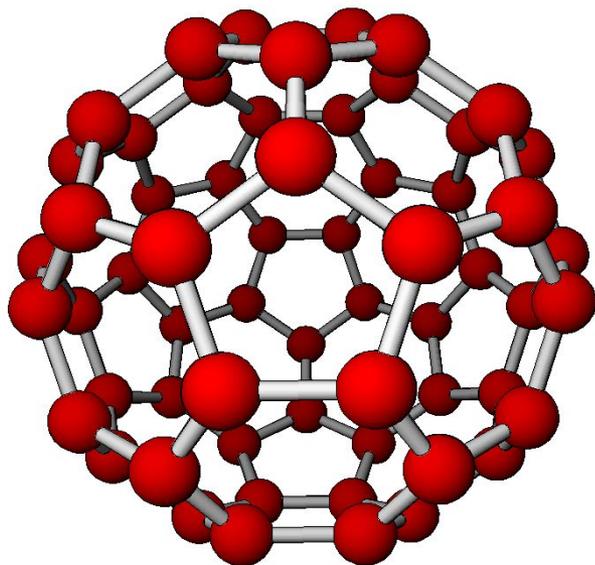
Под *наносистемой* понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде.

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.

Ричард Бакминстер Фуллер

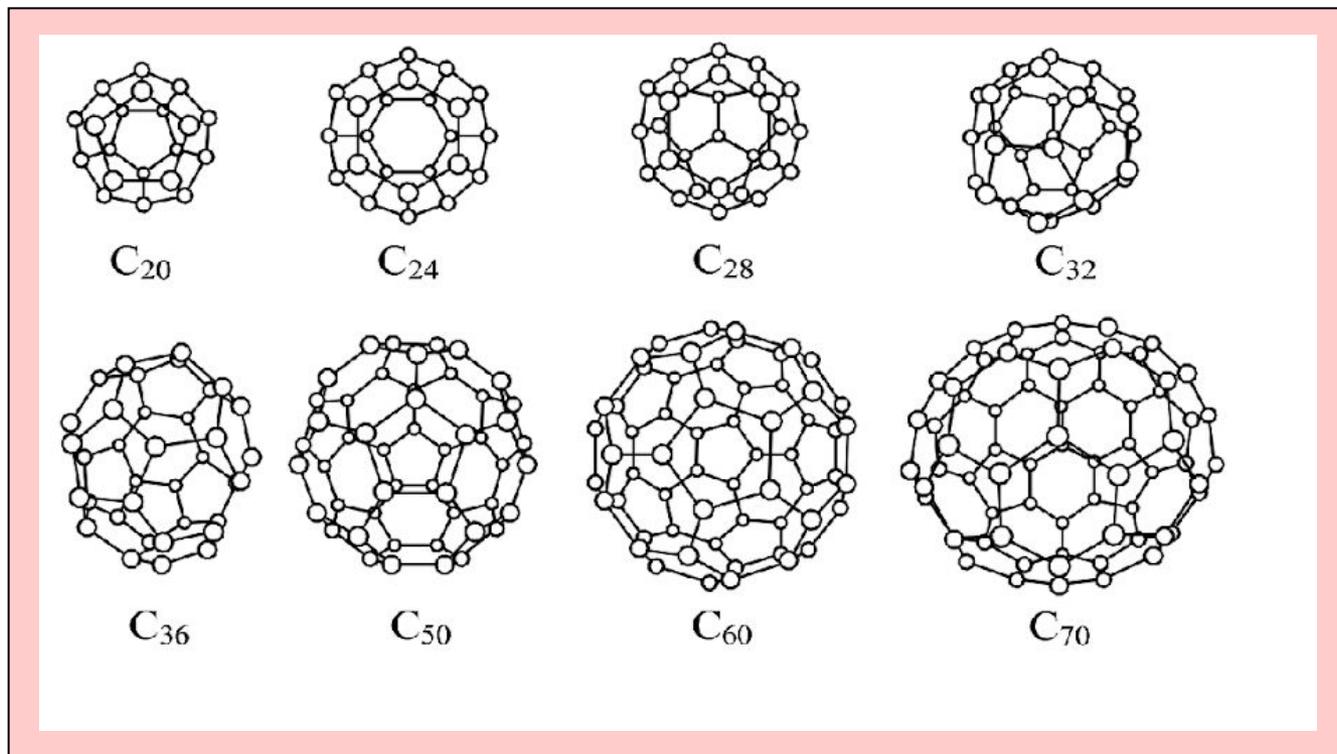
$$|n| - |e| + |f| = 2$$

(где $|n|$, $|e|$ и $|f|$ количество вершин, ребер и граней)



ГЦК –решетка
C₆₀

Семейство фуллеренов $C_{20} - C_{70}$, являющихся частью магическими, а частью, в соответствии с предсказаниями “полумагическими”

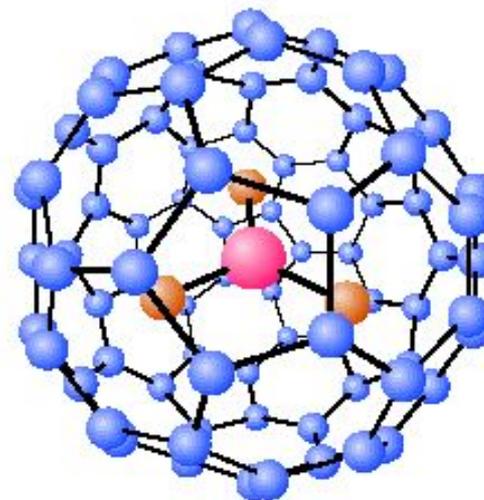
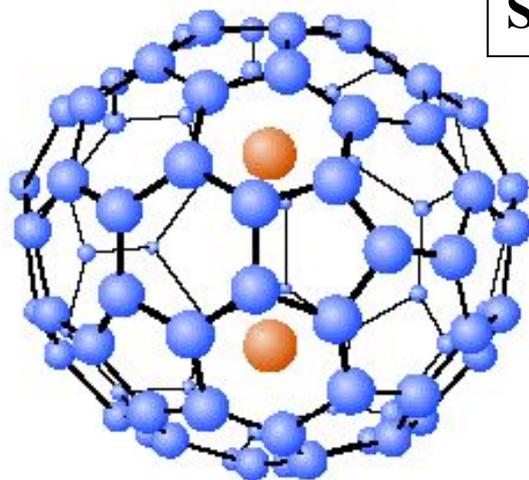
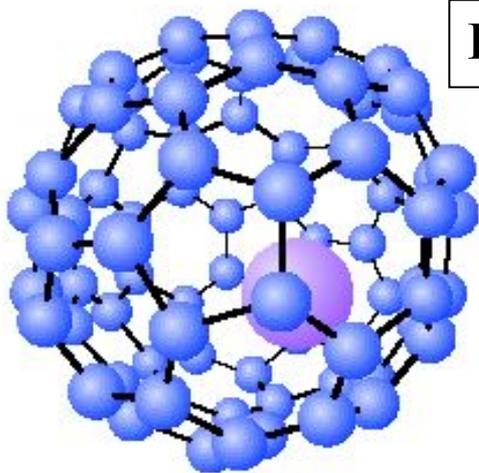


Фуллерены, нанотрубки и некоторые другие наночастицы были названы “магическими”, а числа входящих в них атомов – “магические числа”.

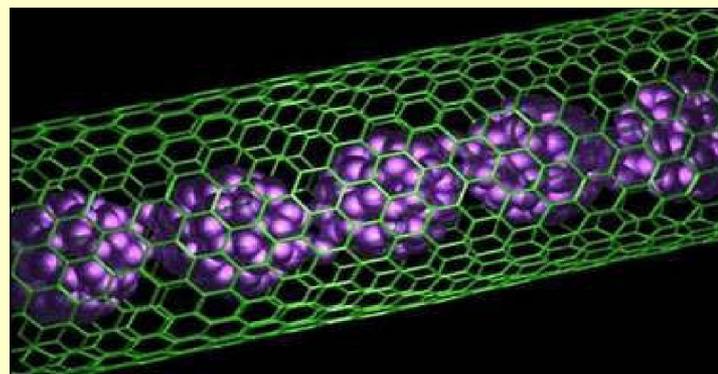
Например, для щелочных металлов магические числа – 8, 20, 40, для благородных металлов – 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров – 60, 70, 90 и т.д.

Все атомы “магических” наночастиц крепко связаны между собой, что придает им необходимую стабильность

Эндоэдральные соединения



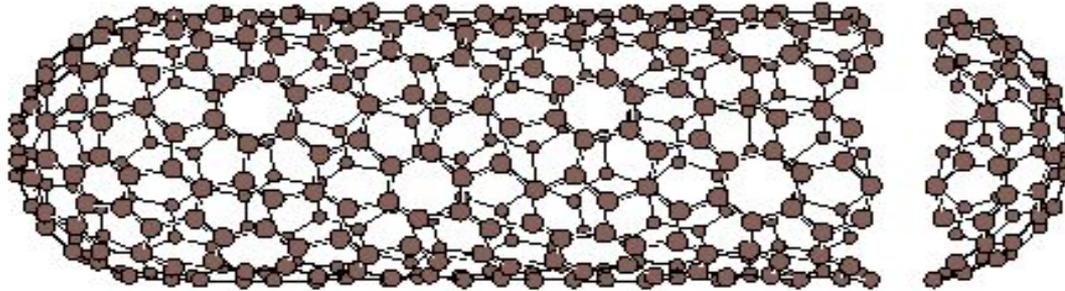
«Неклассические» эндофуллерены



Интеркалированные углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки

Идеализированная модель однослойной углеродной трубки
(Иджима 1991 г.)

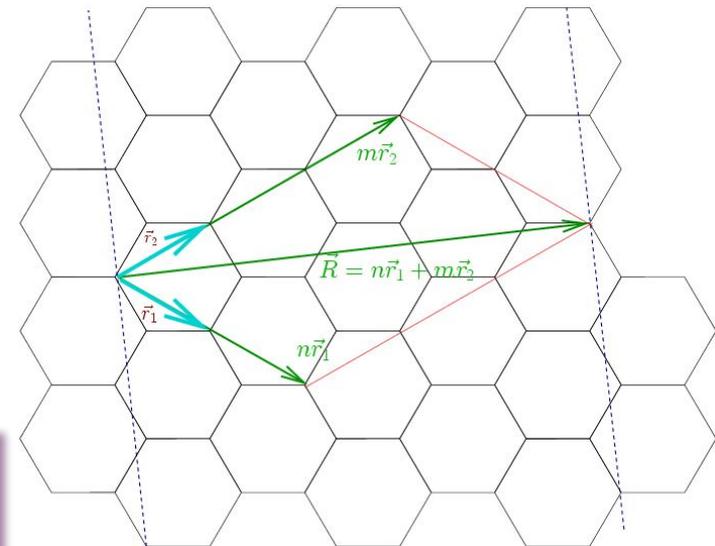


Хиральность - взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки .

Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m, n) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

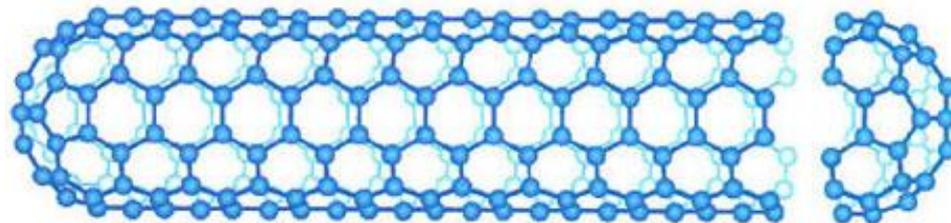
$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3d_0}{\pi} \quad \text{где } d_0 = 0.142 \text{ нм} - \text{расстоянием между атомами углерода в гексагональной сетки графита.}$$

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

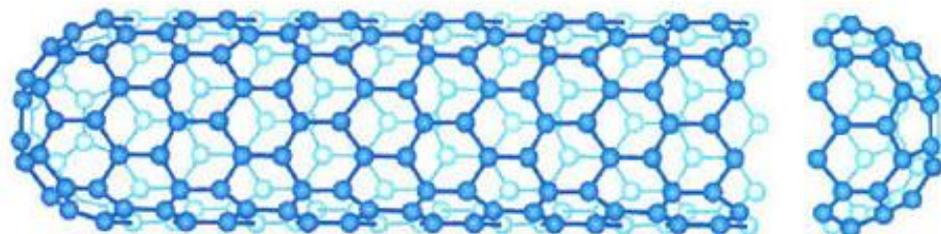


СТРУКТУРА НАНОТРУБОК УГЛЕРОДА

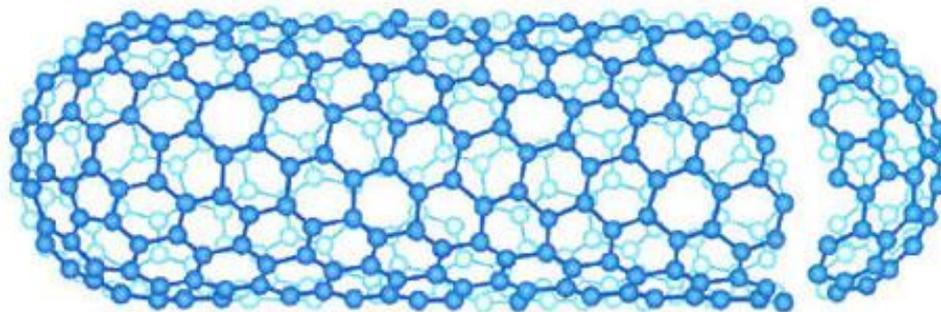
armchair n=m



zigzag m=0 или n=0



chiral m≠n

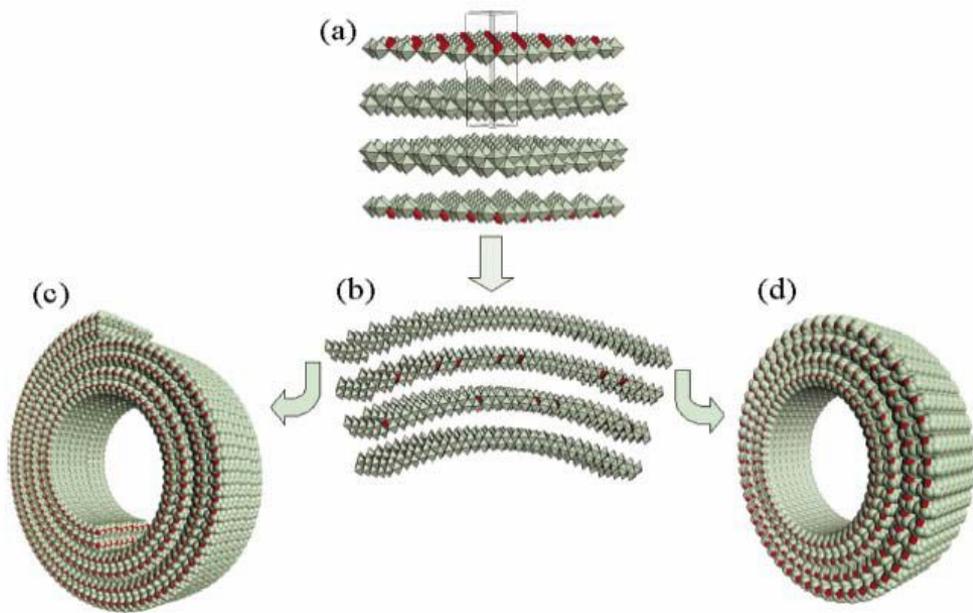


По значению параметров (n, m) различают:

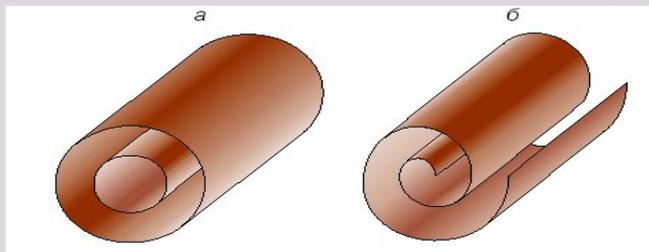
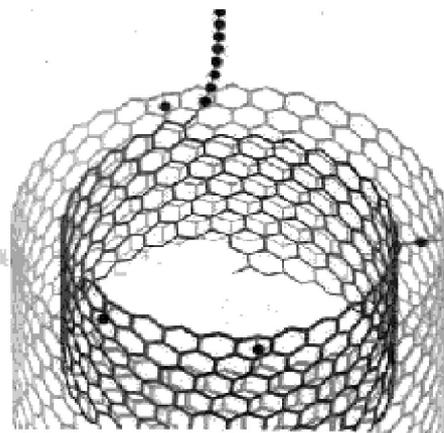
- 1) «кресло» или «зубчатые» (armchair) $n=m$
- 2) зигзагообразные (zigzag) $m=0$ или $n=0$
- 3) спиральные (хиральные) нанотрубки $m \neq n$

Многослойные нанотрубки

Оксидные нанотрубки



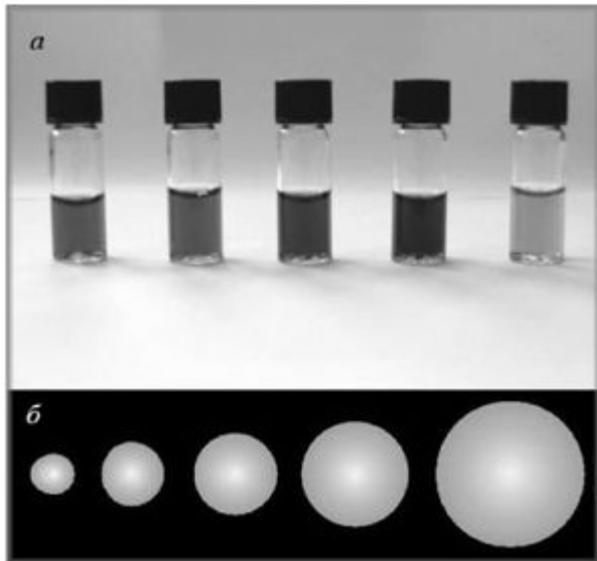
Многослойная углеродная нанотрубка



Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок:

а – русская матрешка; б - свиток

Задачи



1. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au? Радиус атома Au составляет 0,144 нм.

2. Если бы в наном мире в футбол играли бакминстерфуллереном, то с какого расстояния пробивался бы пенальти? Длина окружности футбольного мяча – 70 см, диаметр молекулы фуллерена – 0,7 нм.

TONATURE

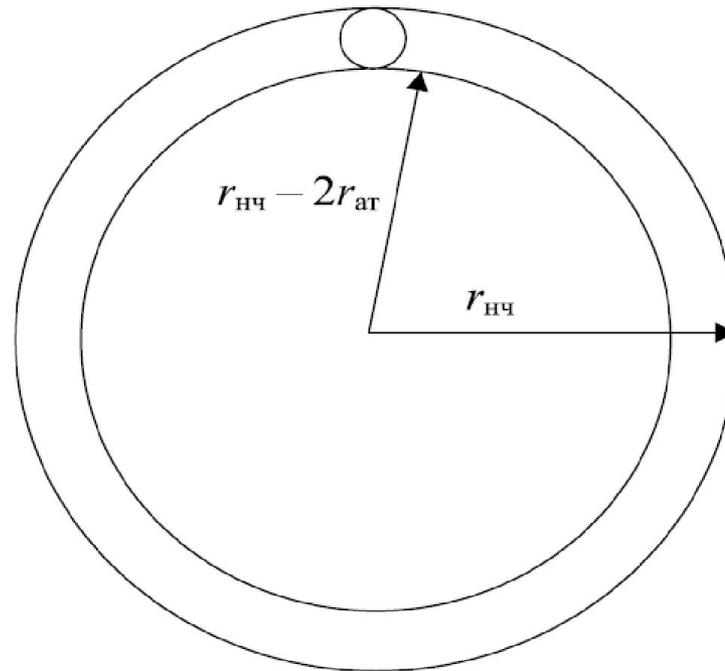
NATURE VOL. 318 14 NOVEMBER 1985

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The C_{60} molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



Задачи

$$\begin{aligned} 1. \quad N &= V_{\text{нч}} / V_{\text{ат}} = 4/3 \pi r_{\text{нч}}^3 / (4/3 \pi r_{\text{ат}}^3) = \\ &= (r_{\text{нч}} / r_{\text{ат}})^3 = (1,5 / 0,144)^3 \sim 10^3. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} V_{\text{пов}} / V_{\text{нч}} &= (4/3 \pi r_{\text{нч}}^3 - 4/3 \pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / (4/3 \pi r_{\text{нч}}^3) = \\ &= (r_{\text{нч}}^3 - (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / r_{\text{нч}}^3 = \\ &= (1,5^3 - (1,5 - 2 \cdot 0,144)^3) / 1,5^3 = 0,47, \text{ или } 47 \%. \end{aligned}$$

2. Диаметр футбольного мяча больше диаметра фуллерена в:

$$\frac{70 / \pi \text{ (см)}}{0,7 \cdot 10^{-7} \text{ (см)}} = 3,2 \cdot 10^8 \text{ раз.}$$

Расстояние от ворот до «нано-одиннадцатиметровой» отметки:

$$\frac{11 \text{ (м)}}{3,2 \cdot 10^8} = 34 \text{ нм.}$$