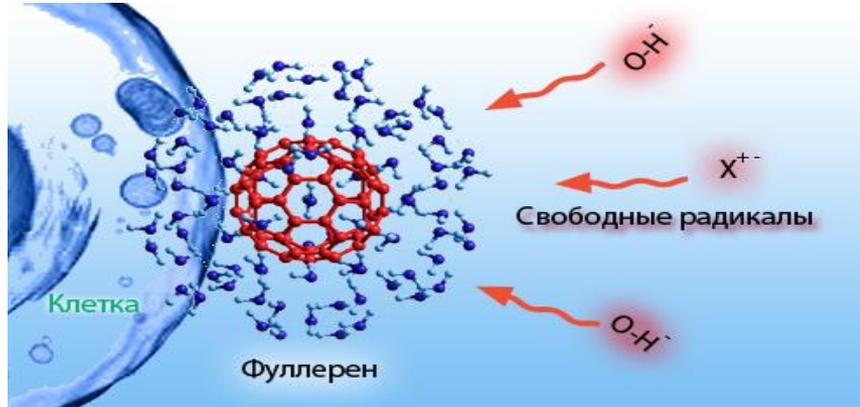
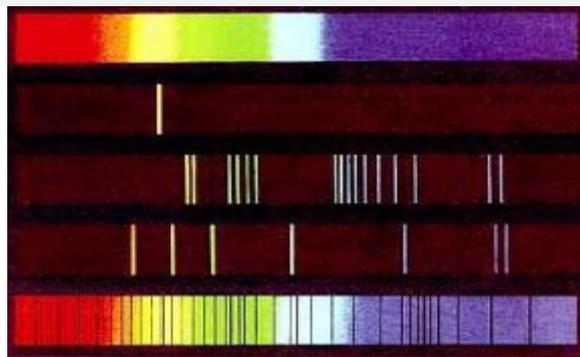
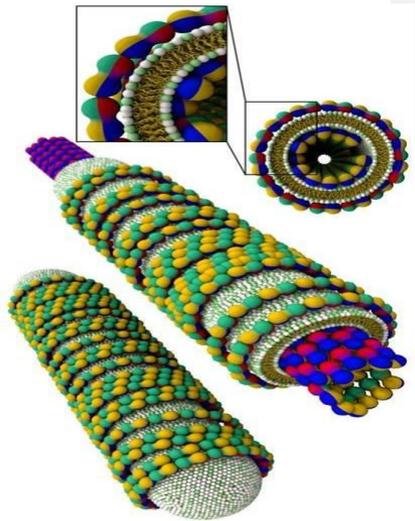


I 
NANO



**Наноматериалы.
Свойства наноматериалов.
Особенности свойств.**

С.И.Кулиев



Свойства веществ в нанокристаллическом состоянии.

1. Оптические и электронные свойства наносистем. Оптические свойства наночастиц металлов. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Зоная структура. Зависимость зонной структуры от размера наночастиц. Дефекты на поверхности нанокристаллов.

2. Фотонные кристаллы. Фотонные запрещенные зоны. Методы формирования фотонных кристаллов. Опалы как шаблон для создания трехмерных фотонных кристаллов. Материалы на основе фотонных кристаллов. Области применения.

3. Магнитные свойства наносистем. Доменная структура. Суперпарамагнетизм. Энергия магнитной анизотропии. Анизотропия формы. Анизотропия механического напряжения. Обменная анизотропия. Процессы перемагничивания, вихривые поля. Магнитоэлектронное взаимодействие нанонитей.

4. Механические свойства наносистем. Структура межфазных границ. Дефекты. Влияние границ раздела. Упругие свойства. Наноккомпозиты.

Свойства индивидуальных наночастиц

Электрические свойства

Магнитные свойства

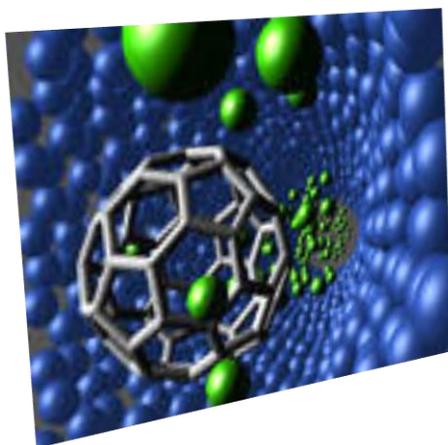
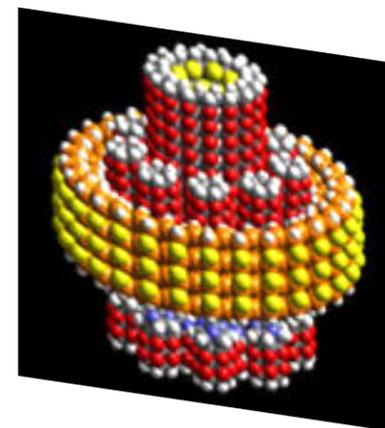
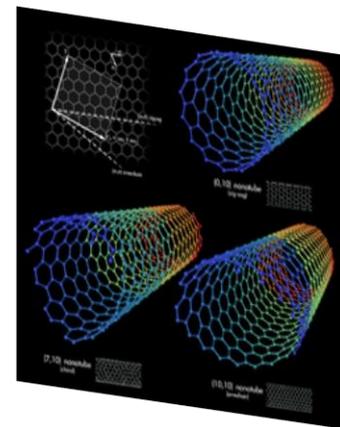
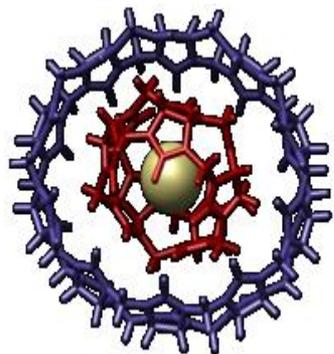
Тепловые свойства

Оптические свойства

Диффузия

Химические свойства

***Реакционная
способность***



Характеристики наноразмерных объектов

- **Размер по одному из измерений < 100 нм**
- **Новые свойства по сравнению с объемным телом**
- **Высокая реакционная способность**
- **Квантовые и туннельные эффекты**
- **Самоорганизация и самосборка**
- **Специфическое взаимодействие с живыми системами**

НАНОТЕХНОЛОГИИ:

ФАНТАЗИИ или

РЕАЛЬНОСТЬ?

***Фантастика становится
реальностью***

ВВЕДЕНИЕ

1. Нано не ново !

Цветные стекла. Окраска кремлевских звезд «кассиевым пурпуром» - наночастицы золота в стекле (XVII век).

Цветная глазурь на керамических плитках (XV – XVI века).

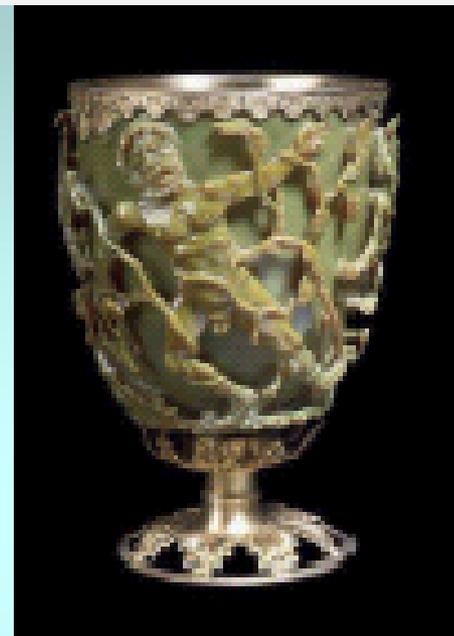
Использовались отражающие свойства микроскопических металлических частиц.

***Коллоидные системы** – золи, коллоидные растворы, прямые и обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, микроэмульсии, полимерные молекулы (1 – 1000 нм).*

2. «Наночастица» < 100 нм (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry)

3. Наночастица – это частица, обладающая свойствами, отличными от свойств объемных материалов. То есть размер наночастицы сопоставляется с корреляционным радиусом определенного физического явления – длиной свободного пробега электронов или фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размером магнитного домена, размером зародыша твердой фазы. В этих случаях используется термин **«квантоворазмерные»** эффекты.

Нанотехнологии в древности



Растворы коллоидного золота Фарадея (слева, 1857) и знаменитый Кубок Ликурга (справа, 4-й век н.э.), который выглядит **красным в прошедшем свете и **зеленым** в рассеянном свете.**

Нанотехнологии в древности: первые упоминания о наночастицах золота

**Цветное стекло
Древнего Египта**



**Витражи храмов
Средневековой Европы**



**Кремлевские
звезды**



Развитие современных наук



Процесс развития современных наук в конце XX и начале XXI веков

Применение нанотехнологий



Нанобиология и наномедицина - новые междисциплинарные науки, которые решают следующие задачи:

- 1) **адресная доставка лекарств в клетки и ткани** с помощью наночастиц, создание новых лекарств и нановакцин;
- 2) разработка высокочувствительных нанозондов и **биомаркеров** для диагностики заболеваний и контроля за их лечением (имплантируемые сенсоры);
- 3) создание высокопроизводительных чипов для генетического тестирования, создание наночастиц для визуализации клеток и тканей;
- 4) создание искусственных тканей, биосовместимых материалов, имплантов и биологических мембран;
- 5) конструирование молекулярных объектов;
- 6) интерфейс нейронов с ЭВМ;
- 7) **создание нанороботов** для коррекции клеточных и молекулярных дефектов в организме.

Нанотехнологии в медицине

**Высококчувствительное
определение
биомаркеров**

(ДНК, белки, метаболиты)
В целях диагностики
заболеваний и контроля за
процессами лечения

**Визуализация
патологических процессов в
организме**

С помощью селективных контрастных
агентов на основе наночастиц

Создание нанороботов

Для коррекции клеточных и
молекулярных дефектов в
организме

**Разработка систем
адресной доставки
лекарственных веществ**

Генов и белков в клетки и тканях с
помощью наночастиц, липосом и
молекулярных моторов

Нанообъекты и диагностика организма

Для диагностики функционирования многих органов, обеспечивающих жизнедеятельность человека, наноустройства могут использовать довольно большое количество разнообразных методов:

- *Измерение макроскопических параметров среды (температура, давление, вязкость);*
- *Измерение химических параметров (Ph, концентрации кислорода, углекислого газа, наличие антигенов, полинуклеотидов, гормонов, нейротрансмиттеров);*
- *Атомно-силовое сканирование поверхности клетки;*
- *Оптическая микроскопия ближнего поля;*
- *Акустическая микроскопия (по принципу эхолотатора; акустического томографа); Сканирующий акустический микроскоп;*
- ***Магнито-резонансная томография;***
- *Электромониторинг активности нейронов, мышечных клеток и др.;*
- *Химический мониторинг синапсов.*

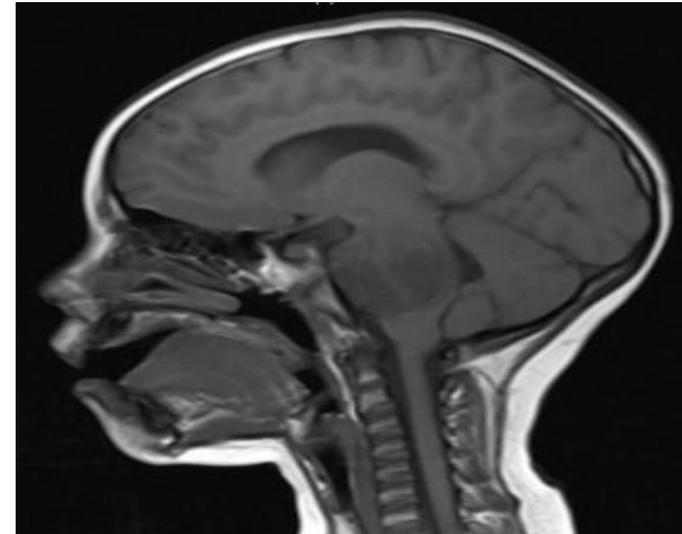
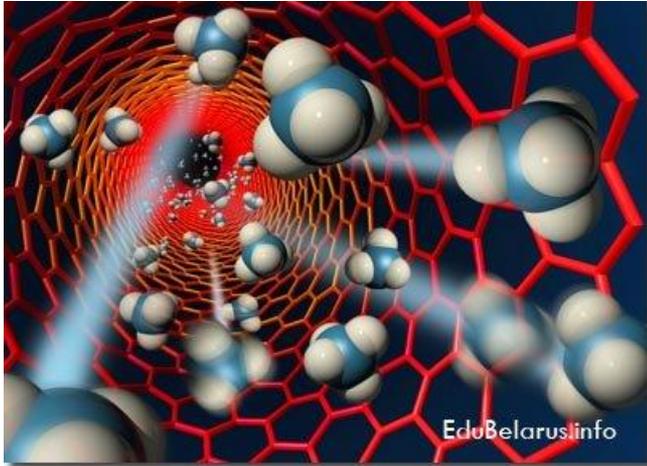
ФАНТАЗИИ или РЕАЛЬНОСТЬ?

*«Представьте себе: вы выпиваете стакан воды, наполненный **микроскопическими роботами**. Их размеры настолько малы, что разглядеть их не представляется возможным. Однако после того, как вы их выпьете, они начнут работать над вашим организмом, залечивая раны и нанося своеобразные **«заплатки»**, где нужно. **Нанометр** — это одна миллионная часть метра. Именно на таких масштабах работают нанотехнологии. Деятельность их не ограничивается конкретно медицинской сферой, скорее напротив, выходит в сферу высоких технологий..»*



Открытие профессора Азиза

Людам, страдающим **болезнью Паркинсона**, через два крошечных отверстия в черепе внедряют в мозг электроды, которые подключены к стимулятору.



Примерно через неделю больному вживляют и сам стимулятор в брюшную полость. Регулировать **напряжение пациент может сам** с помощью **переключателя**.

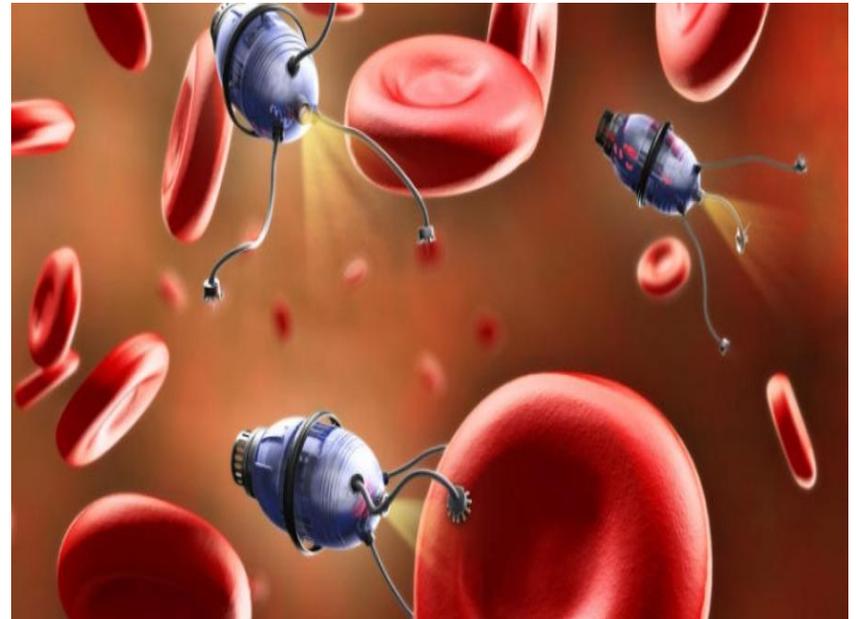
С болью удастся справиться уже в **80 %** случаях



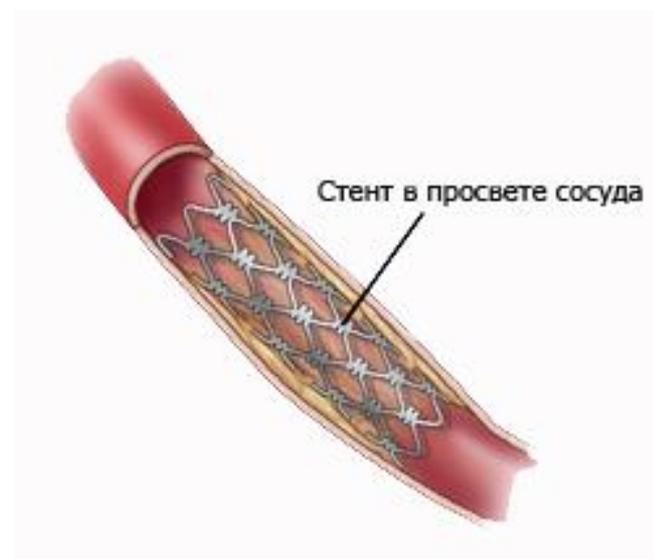
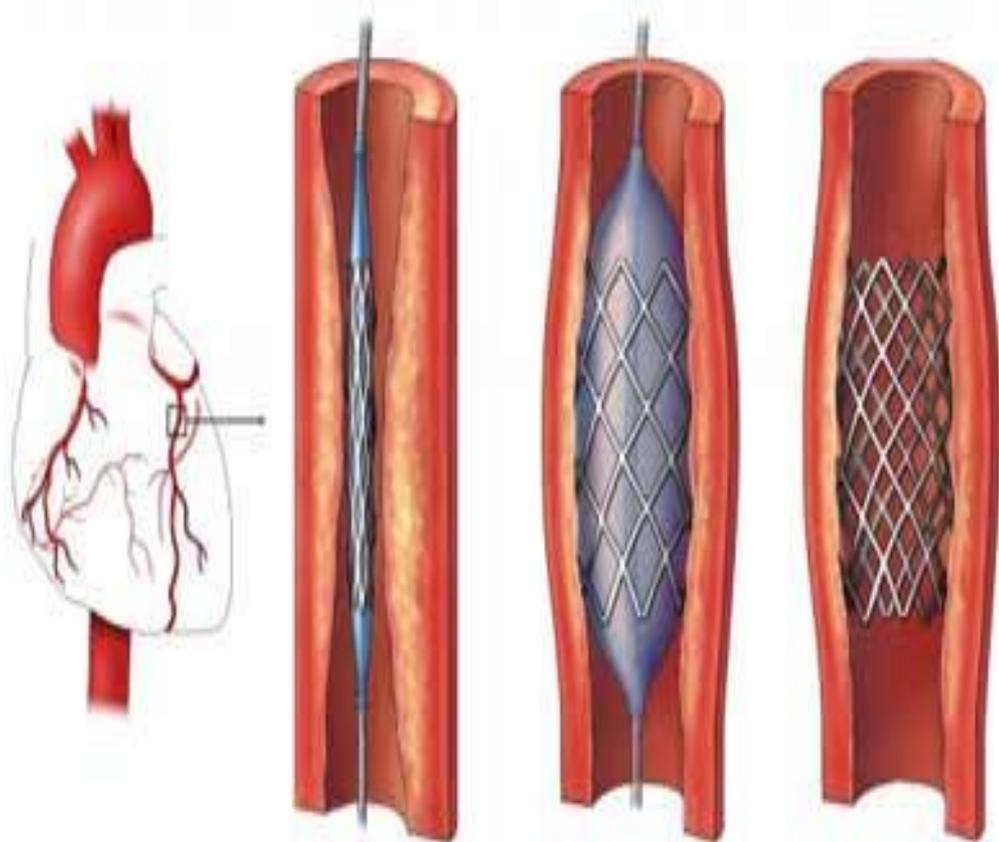


Биохимикам, похоже, удалось найти способ срастить порванные во время травмы нервы. Имплантат состоит из полимерных нановолокон, которые служат направляющей для растущего нерва. Кроме того, эти нановолокна можно сделать биоактивным.

Механический «хирург» в кровеносной системе

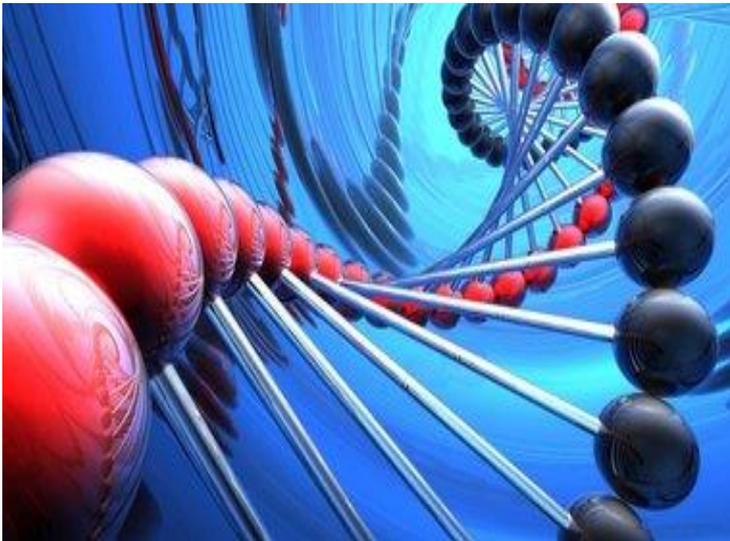


Стент - эндопротез сосудов для предотвращения закупоривания артерий после хирургических операций.



Вирус как робот.

В настоящее время вирусы уже активно используются для внесения в клетки нового генетического материала. В перспективе можно представить себе использование разнообразных роботов-вирусов, способных распознавать клетку определенного типа, находящуюся в определенном состоянии. В зависимости от конкретной ситуации такой робот-вирус сможет убить эту клетку (например, возбудителя заболевания) или ввести в нее необходимые молекулы ДНК или РНК - вплоть до полной замены поврежденного генетического материала



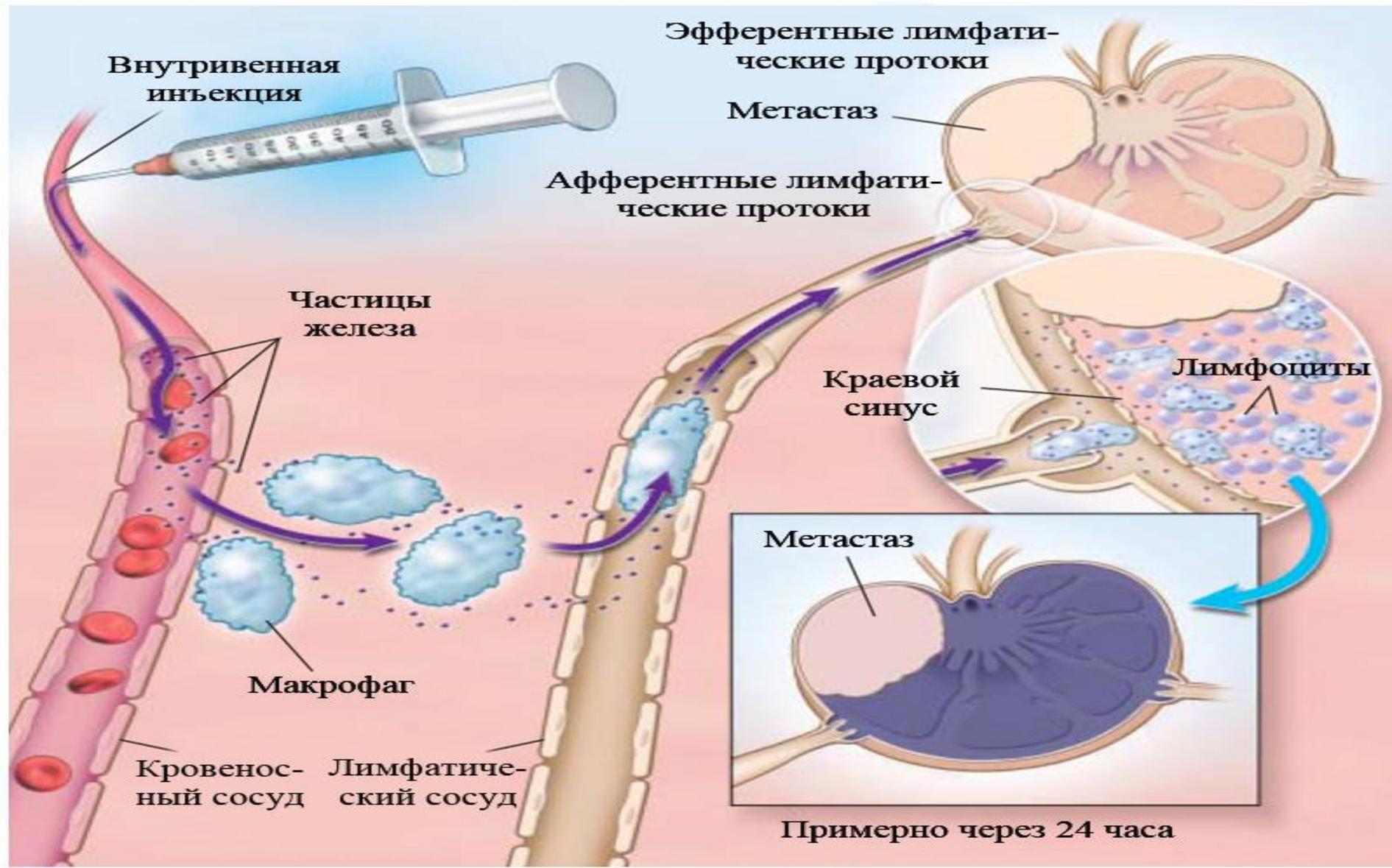
Нанороботы



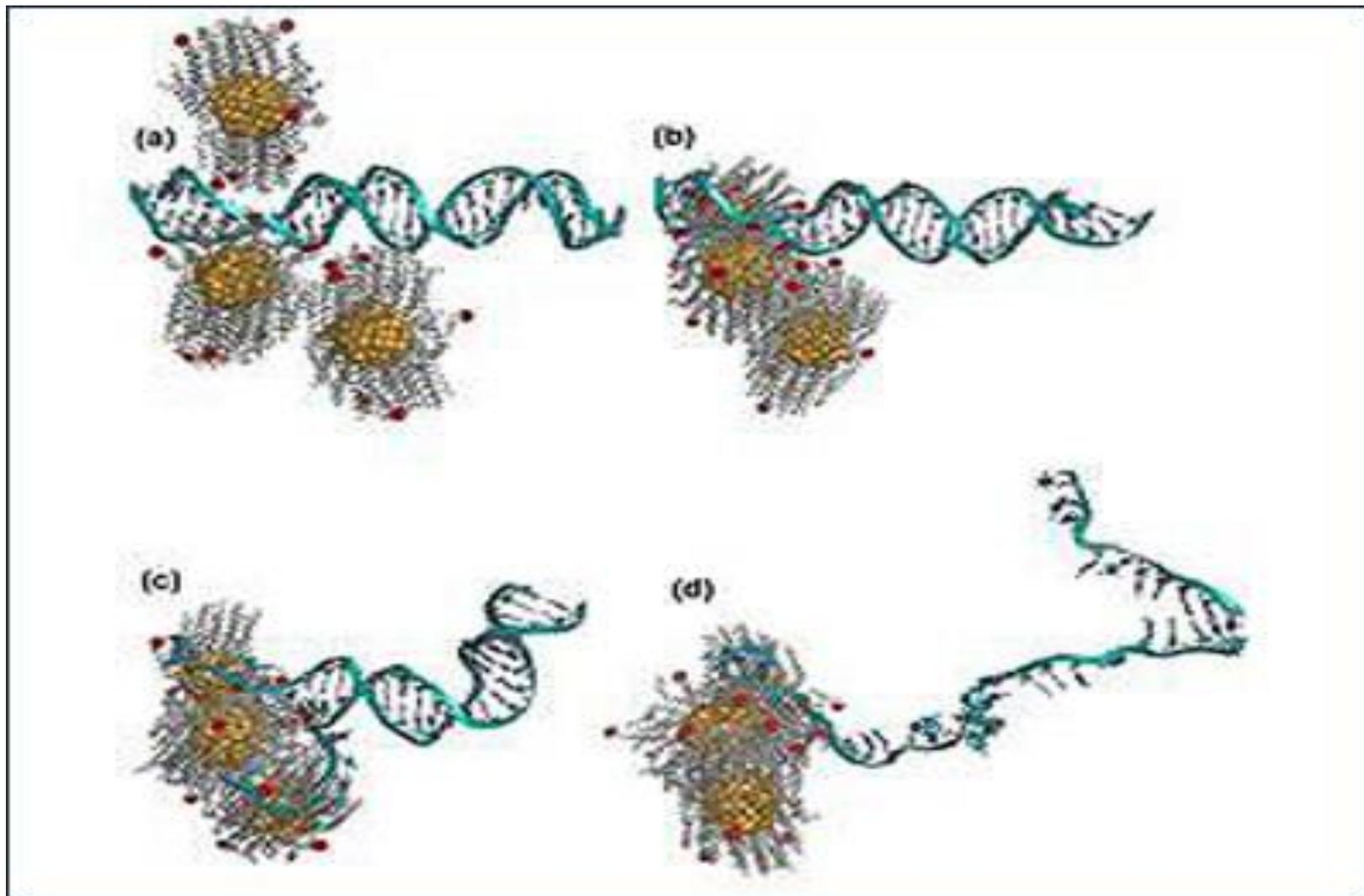
Нанороботы – это автономные субмикроскопические машины, которые могут перемещаться внутри тела и участвовать в удалении агентов, вызывающих заболевания. Они должны улучшать обмен кислородом между кровью и тканью, очищать артерии от тромбов и холестерина, устранять генетические дефекты в хромосомах и т.д.

Рис. Наноробот ремонтирует кровеносный сосуд

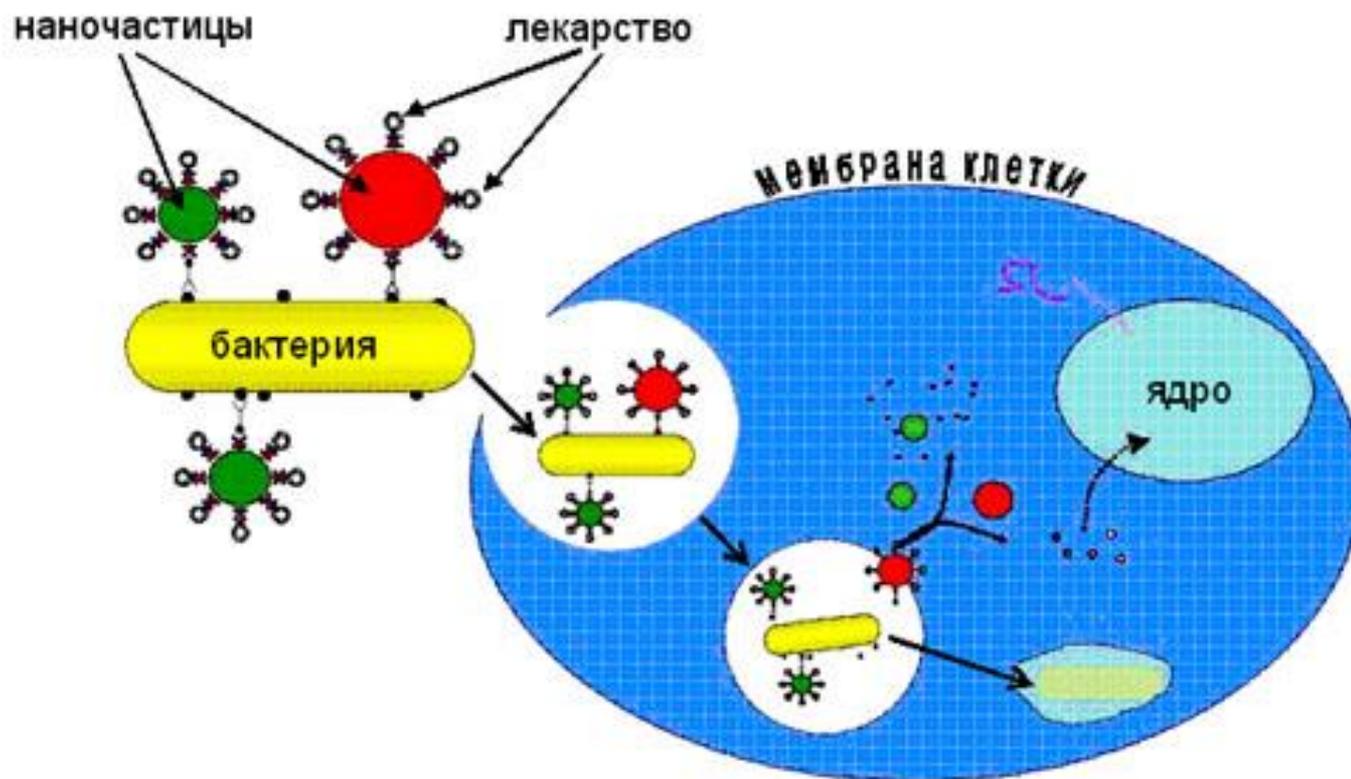
Наночастицы позволяют выявлять метастазы в лимфоузлах



Наночастицы золота способны распаковывать ДНК

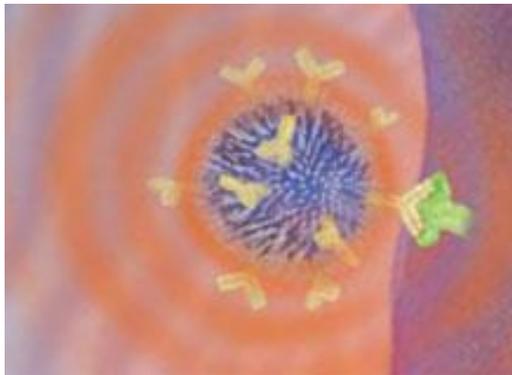
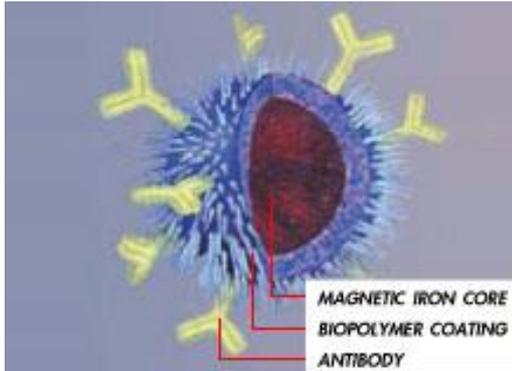
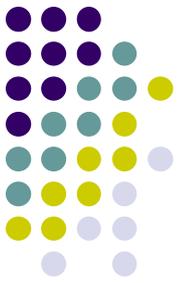


Доставка лекарств бактериями



Способ доставки наночастиц с лекарствами или фрагментами ДНК (генами) при помощи бактерий для лечения клеток.

Наночастицы золота в борьбе с раком:



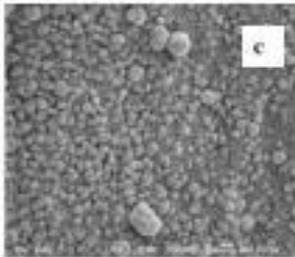
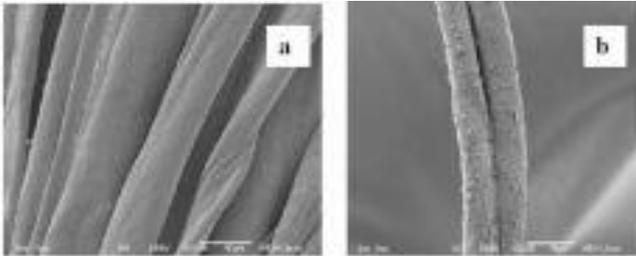
1. Пациенту вводят препарат, содержащий триллионы наночастиц.
2. Благодаря биополимерной оболочке иммунная система их **не «видит»**, поэтому они с кровотоком путешествуют по организму
3. Антитела распознают клетки опухоли и прикрепляют к ним **наночастицу**
4. Пациента помещают в высокочастотное магнитное поле => намагниченные ядра наночастиц **разогреваются**
5. Температура убивает раковые клетки

+ **Достаточно одной процедуры**
Нет вредного воздействия на окружающие ткани

Наночастицы серебра – яд для бактерий



1. Известно, что серебро не участвует в большинстве химических реакций
2. Серебро реагирует с клеточной мембраной бактерии или вируса, блокируя ее способность передавать **O₂** внутрь
3. Бактерии гибнут от **«удушья»**
4. Клетки млекопитающих имеют мембрану другого типа, поэтому для них серебро безвредно



Изображения, полученные с электронного микроскопа:

а) волокна ткани

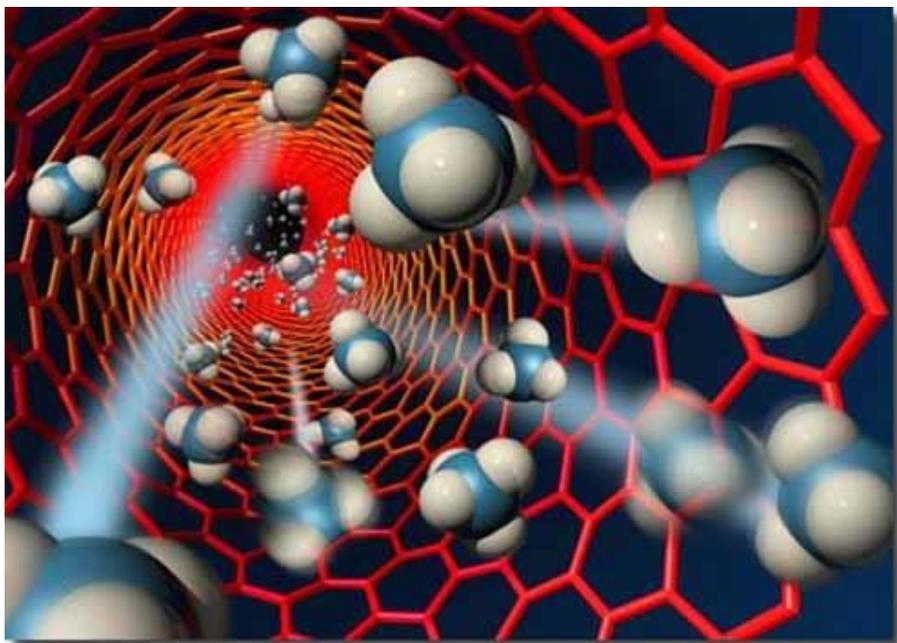
б) ткань после нанесения частиц серебра

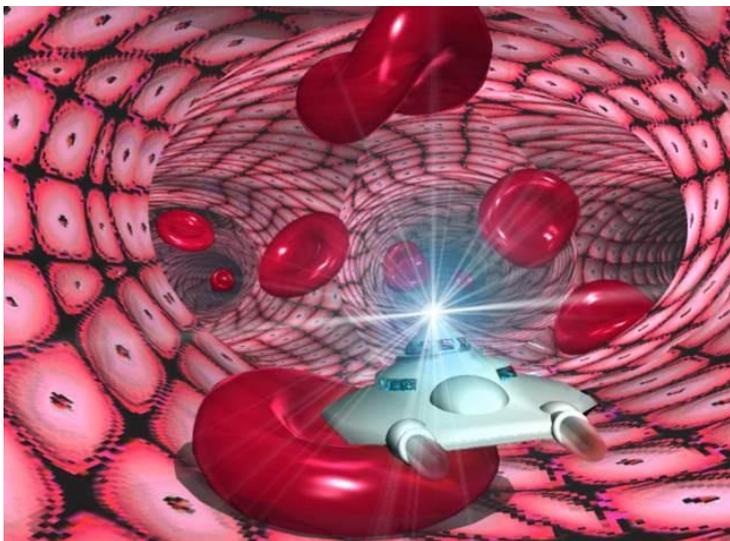
с) частицы серебра на поверхности волокна

Выводы

Применение **нанотехнологий** в **биологии и медицине** представляет собой **быстроразвивающуюся область науки. Такие успехи могут стать гигантским шагом человечества по пути создания новых приборов и препаратов для диагностики и лечения множества заболеваний.**

***«Умные» наноматериалы -
материалы, активно реагирующие на
изменения окружающей среды и
изменяющие свои свойства в зависимости
от обстоятельств***



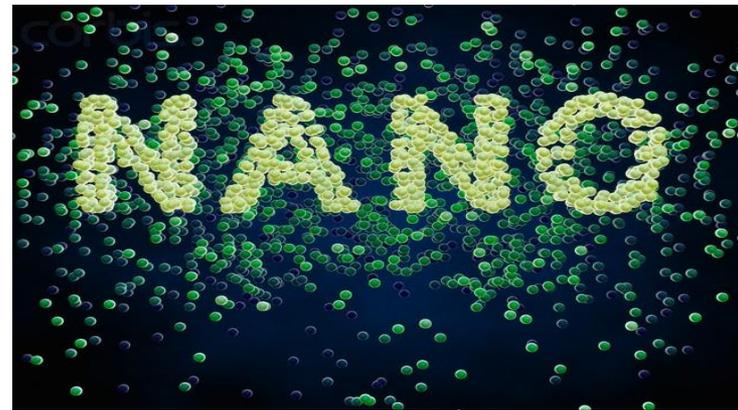


В планы ученых входит разработка «умных» лекарств, которые будут сами находить больную клетку, и действовать на нее, не задевая остальные. Благодаря им получится, наконец, победить СПИД.

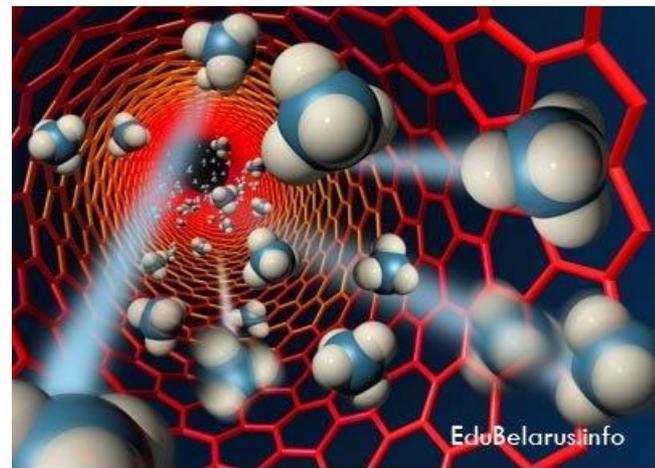
Подводные камни наномедицины

*Ученые всего земного шара ищут способы заставить **наночастицы** улучшить человеческое здоровье. Однако остается под вопросом **токсическое** воздействие на организм человека, а также этические проблемы, которые появятся вместе с **наномедициной**, и на них нужно также обращать внимание, как и на выгоды.*

Нанотехнологии – это новое направление науки и технологии, активно развивающееся в последние десятилетия. Нанотехнологии включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется **наноструктурой**, т.е. её упорядоченными фрагментами размером от **1 до 100** нанометров.



Наномедицина – специфическая область научных исследований и прикладных разработок, была охарактеризована научным сотрудником **Робертом Фрейтасом**. Предложенная им система представлений подразумевает использование методов и техники нанотехнологии при лечении, омоложении человека, включая переход к **биологическому бессмертию**.

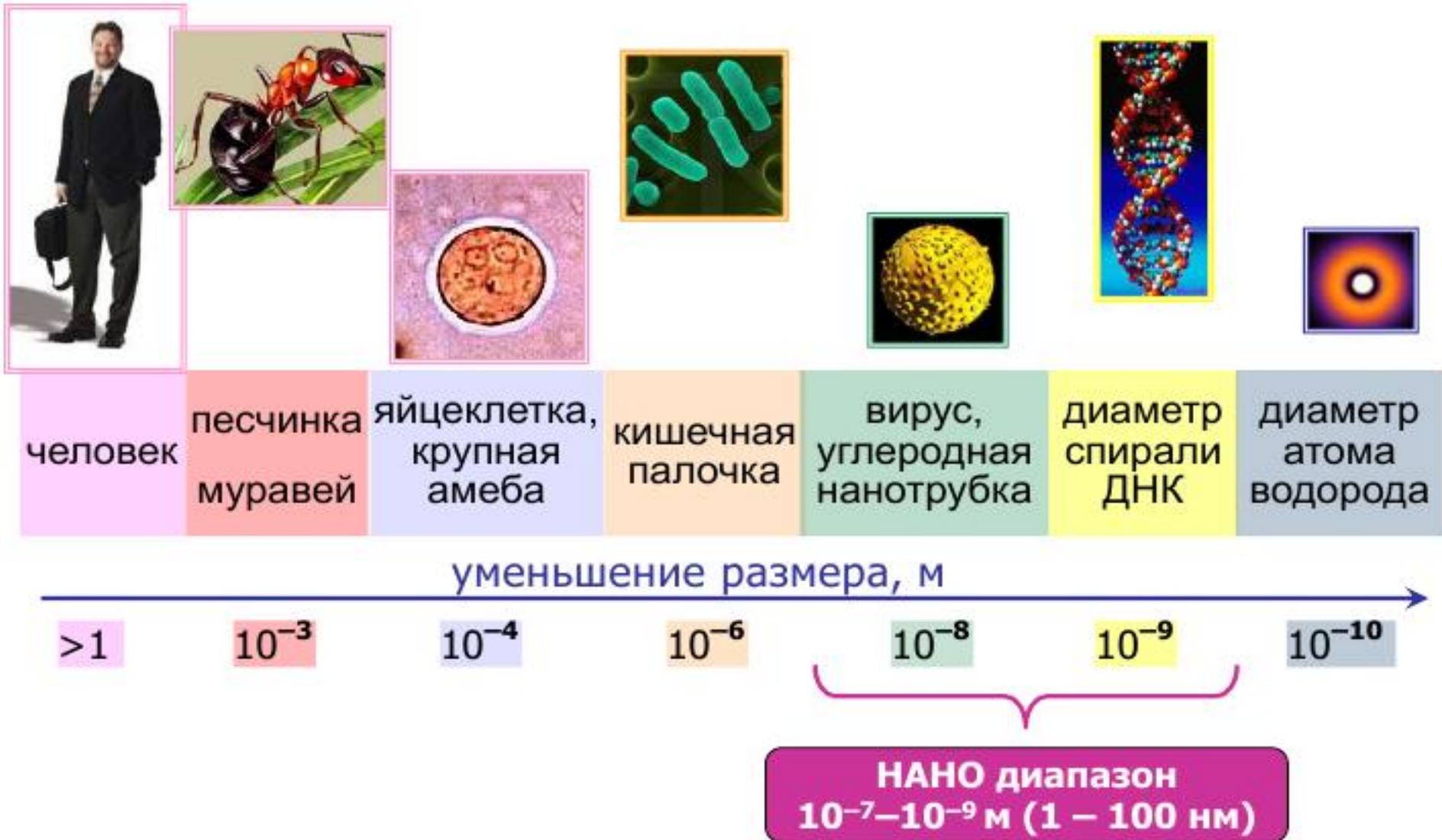


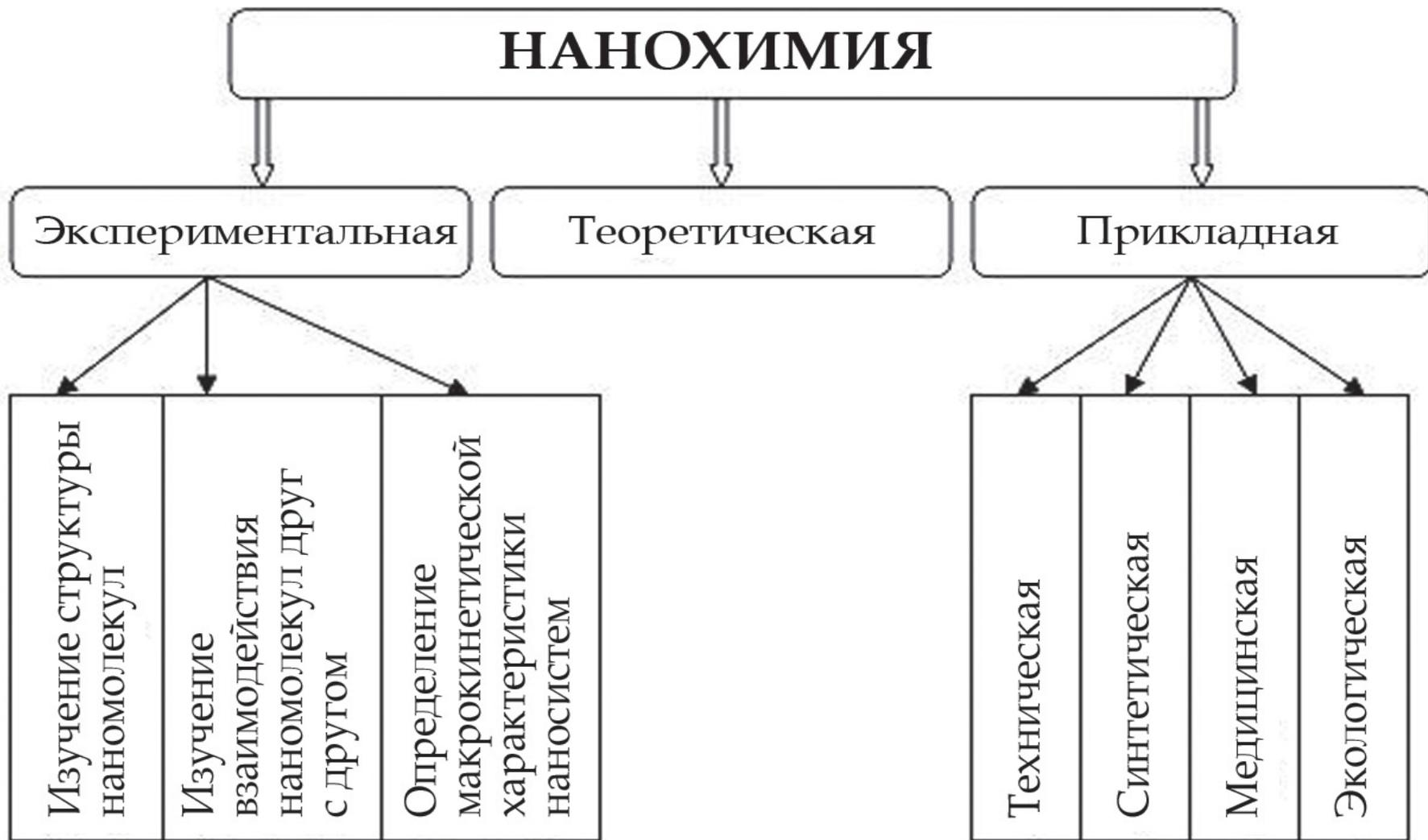
Характерные размеры многих объектов, используемых в нанотехнологиях.

Флуоресцентный



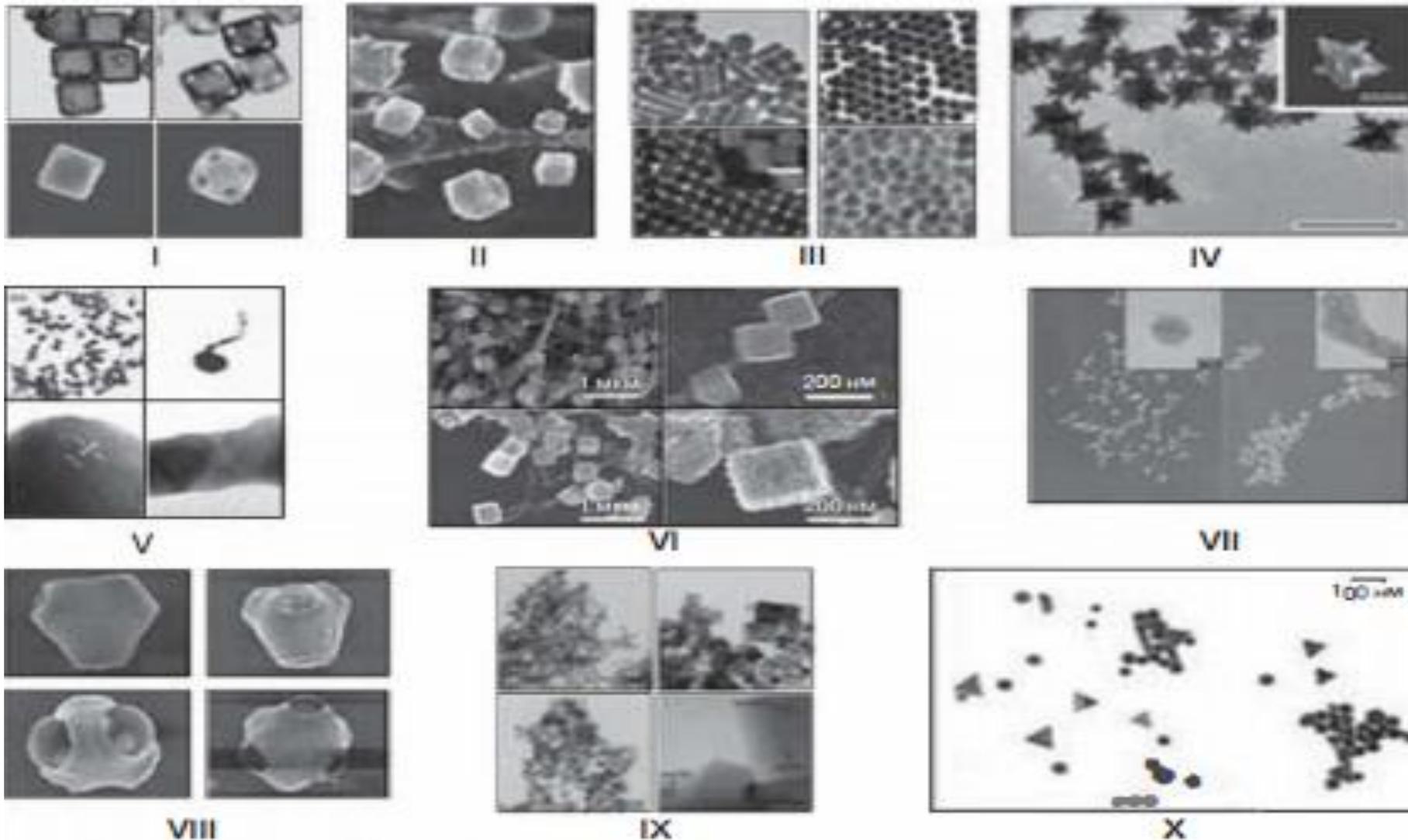
Размерная шкала основных объектов живой природы





Структура нанохимии

Разнообразие форм наноматериалов



1- нанобоксы, 11 – нанокубы; 111 – наносферы; 4 – нанозвезды; 5 – наноголовастики; 6 – нанокоробки; 7 – наногексагоны; 8 – несферические нанообразования; 9, 10– нанотреугольники

Наноматериалы

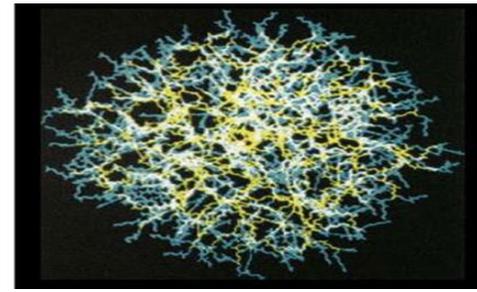
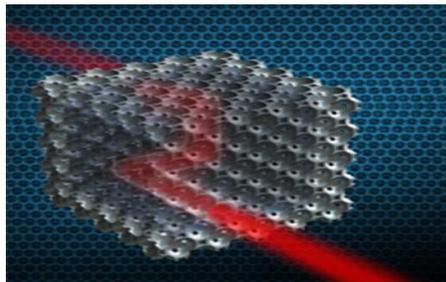
вещества и композиции веществ (органические, неорганические, биологические),

представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими размерами (часто по одному из измерений)

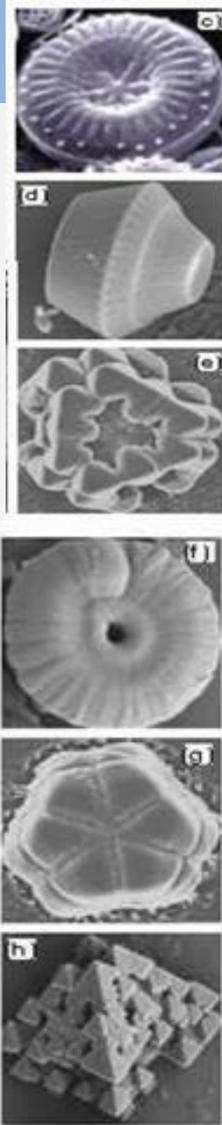
и особым проявлением физических и (или) химических взаимодействий, обеспечивающих возникновение у **материалов и систем совокупности**

- **механических,**
- **химических,**
- **электрофизических,**
- **оптических,**
- **теплофизических и других свойств,**

не характерных для **объемных структур** *такого же состава.*



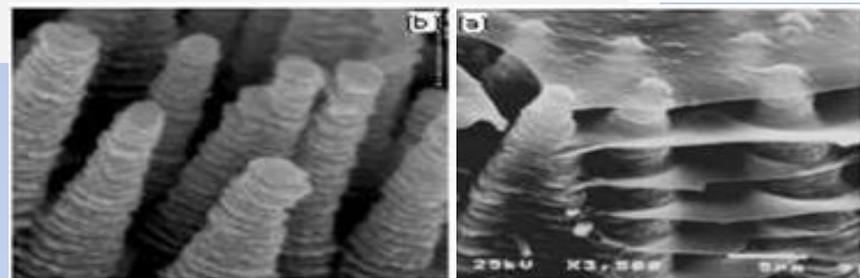
Нанокристаллы



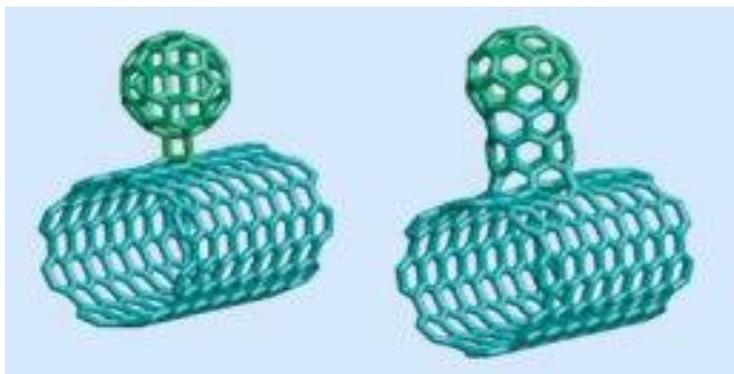
- **Идеальный нанокристалл** — это трёхмерная частица совершенной структуры, лишенная всех дефектов строения, скорее это математический объект, имеющий полную, свойственную ему симметрию, идеально гладкие грани и т. д. Идеальный нанокристалл (кристалл) является теоретической моделью, широко используемой в теории твёрдого тела.
- Реальный нанокристалл всегда содержит различные дефекты, неровности на гранях и пониженную симметрию вследствие воздействия окружающей среды. Реальный нанокристалл вообще может не обладать кристаллографическими гранями, но у него сохраняется главное свойство — **закономерное положение атомов в решётке**.
- Основной отличительный признак свойств кристаллов в том числе и нанокристаллов — их **анизотропия**, то есть зависимость их свойств от направления, тогда как в изотропных (жидкостях, аморфных твёрдых телах) или псевдоизотропных (поликристаллы) телах **свойства от направлений не зависят**.

Применение:

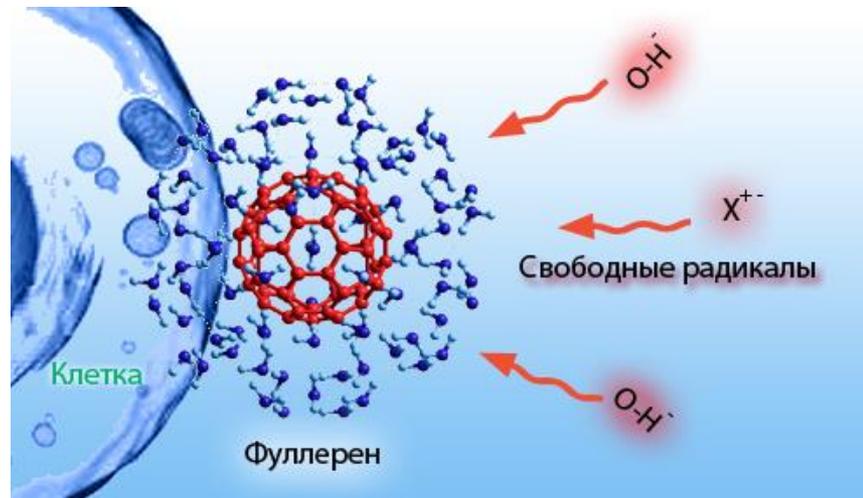
1. Активные элементы электролюминисцентных панелей
2. Флуоресцентные маркеры различных биологических объектов
3. Нанокристаллические солнечные батареи



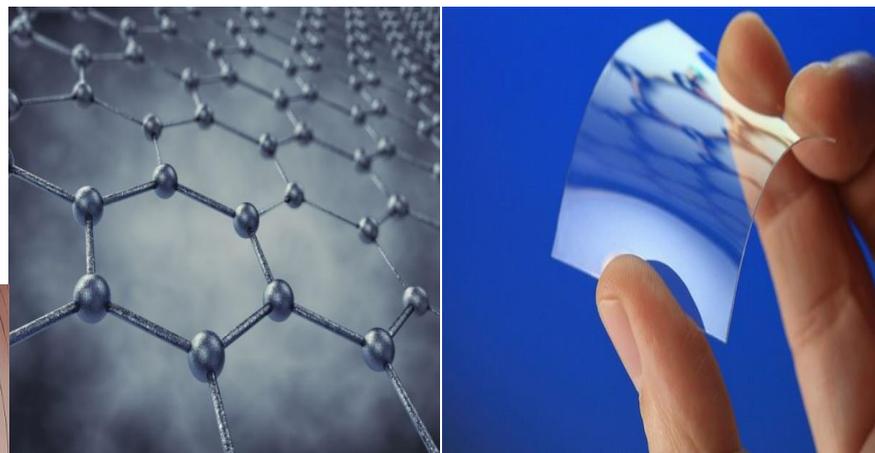
Наночастицы – это частицы, размеры которых не превышают 100 нм



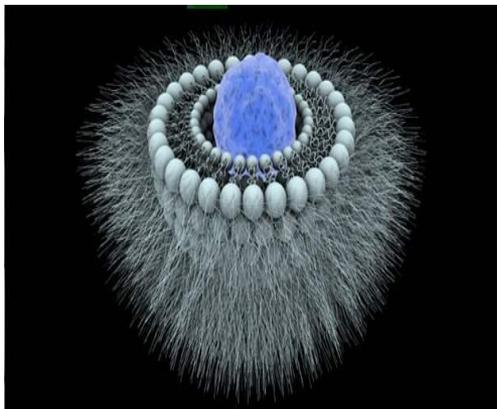
Нанотрубка



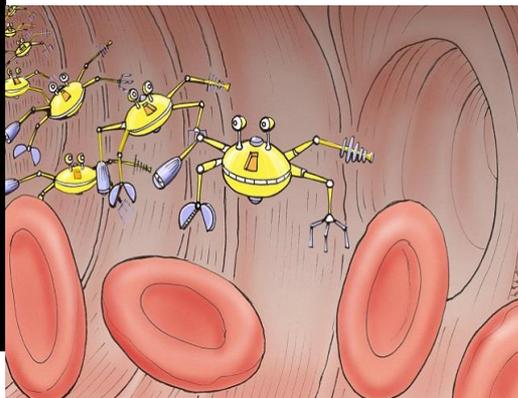
Фуллерен



Графен



Липосома



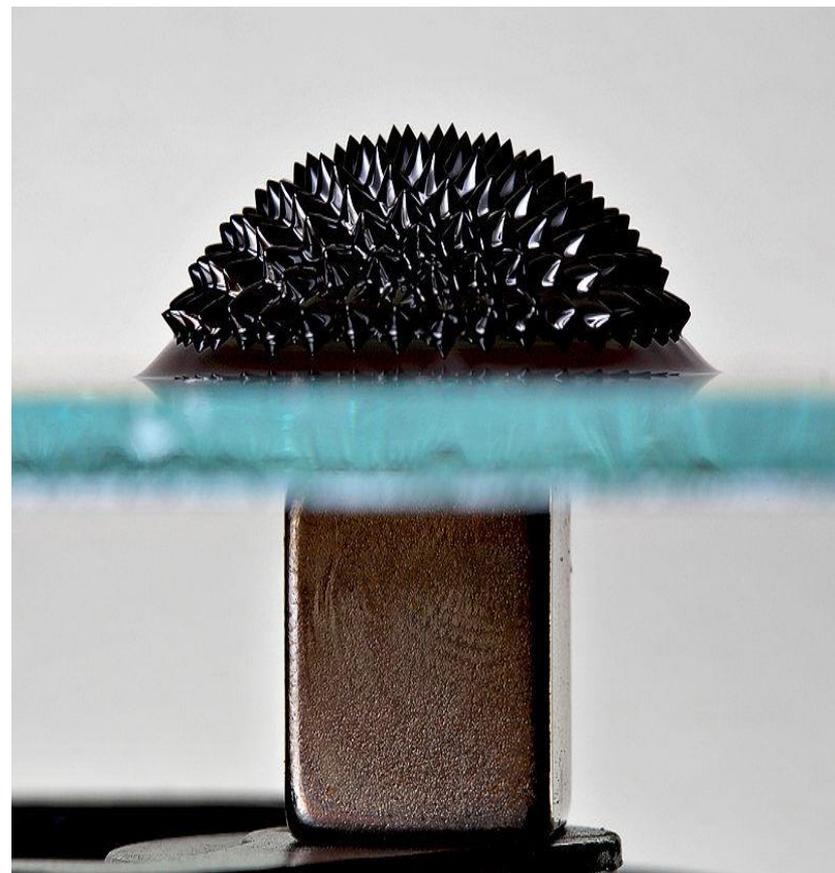
Наноробот

Основные понятия и терминология

«Мокрая» нанотехнология изучает биологические системы, которые существуют предпочтительно в водной среде и включают генетический материал, мембраны, ферменты (биокатализаторы) и другие компоненты клеток.

- **«Сухая» нанотехнология** сосредоточена на получении структур из углерода, кремния, различных металлов и из неорганических материалов (*например, нанотрубки*).
Конечная цель – создание функциональных устройств, обладающих такой же способностью к самосборке, как и «мокрые» структуры, но без опоры на эволюцию.
- **Компьютерная нанотехнология** позволяет моделировать сложные молекулы и системы, вычислять их относительную устойчивость и предсказывать поведение. Моделирование и расчеты позволяют резко – до нескольких десятилетий – **сократить** период создания *нанообъектов и финансовые затраты*.

**Ферромагнитная
жидкость на стекле под
воздействием магнита
под стеклом.**



**Ферромагнитная жидкость - жидкость,
способная принимать определенную форму
под действием электромагнитного поля**

В медицине биологически совместимые ферромагнитные жидкости могут быть использованы для диагностики рака и для удаления опухолей . Предполагается, что **ферромагнитная жидкость** вводится в опухоль и подвергается воздействию быстро меняющегося магнитного поля, и выделяющееся от трения **тепло может разрушить опухоль.**



Какие ассоциации с «нанотехнологиями»?

Нанотехнологии – приемы создания, модифицирования и применения **наноматериалов**

«**НАНОС**» с греческого «карлик»

«**нано**» в математике: **1 нм** = 10^{-9} м

«**нано**» в материаловедении: **1...100 нм**
= 10^{-9} ... 10^{-7} м

Нано материал / явление / процесс /
объект /

Основные понятия и терминология

- **Нано** – перевод с греческого – карлик
- **Нано** – одна миллиардная часть = 10^{-9}
в данном курсе как правило будет применяться по отношению к единице длины: $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$
- На отрезке длиной в **1 нм** можно расположить **8** атомов кислорода.

Нанообъекты



Отдельные
атомы

- Размерность
нанообъектов

0D – точки, частицы, кластеры молекул

1 ÷ 100 нм

3D - кластеры,
композиты

2D - пленки

1D - стержни,
проволоки, трубки

Мезообъекты
(субмикро)

0.1 мкм ÷ 1 мкм

Микрообъекты

1 мкм ÷ 100 мкм

Макрообъекты

> 0.1 мм

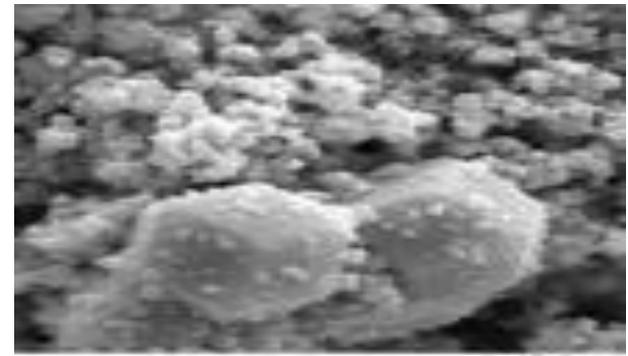
Основные понятия и терминология

Наночастицы — высокодисперсные частицы размером менее 100 нм хотя бы в одном измерении с заданной структурой и свойствами.



Примеры наночастиц: фуллерены, квантовые точки

Наночастицы под микроскопом



Модель **наночастицы**-мицеллы



Термины и определения

Нanomатериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых **хотя бы в одном измерении** не превышают **100 нм**, и обладающие **качественно новыми свойствами**, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

НАНОМАТЕРИАЛЫ



Классификация наноматериалов

*Именно размер частиц (линейный размер, а не вес и не число частиц атомов в частице!) **является важнейшим** количественным показателем дисперсных систем, определяющим их качественные особенности.*

*По мере изменения **размеров частиц** изменяются **все основные свойства** дисперсных систем: **реакционная, адсорбционная способность; оптические, каталитические свойства и т. д***

Основные понятия и терминология

- **Квантовые точки** - это искусственные атомы, свойствами которых можно управлять. *Ж.И. Алферов, лауреат Нобелевской премии 2000г.*
- **Квантовые точки** – это изолированные нанобъекты, свойства которых отличаются от свойств объемного материала такого же состава.

Сразу следует отметить, что **квантовые точки** являются скорее **математической моделью**, нежели реальными объектами.

Связано это с невозможностью формирования полностью обособленных структур – **малые частицы** всегда взаимодействуют с окружающей средой, находясь в жидкой среде или твердой матрице.

- Первыми **квантовыми точками** были наночастицы металлов, которые синтезировали в древнем Египте для окрашивания различных стекол. Традиционными и широко известными КТ являются выращенные на подложках полупроводниковые частицы GaN и коллоидные растворы нанокристаллов CdSe.

Изображение квантовой точки, состоящей из 15 атомных слоев

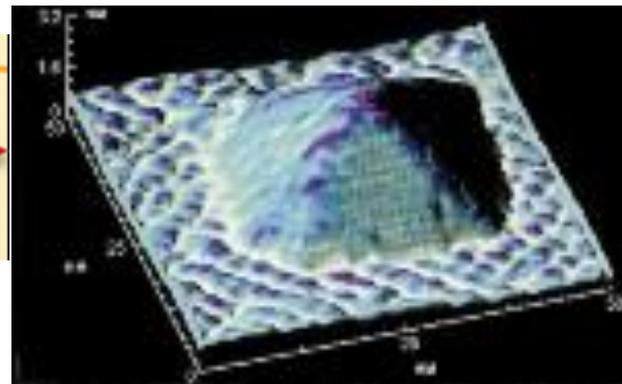


Рис. Объёмное изображение квантовой точки.

Нанокластеры

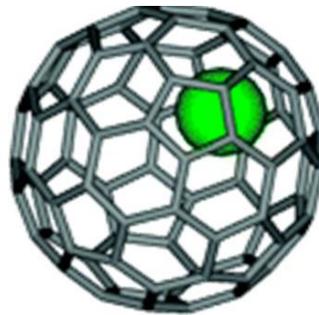
Кластер – это образование, содержащее в себе более одного атома.

Кластер – химическое соединение, в котором атомы металла образуют между собой химическую связь (проф. Ф. Коттон, 1964 год).

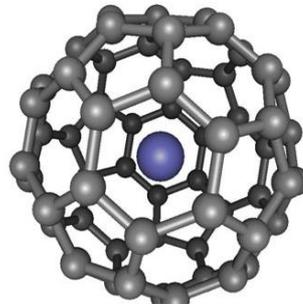
Кластеры подразделяются на - молекулярные, газовые безлигандные, коллоидные, матричные и твердотельные.

Общая формула M_mL_n : $m/n < 1$ (малые, до 12 атомов), $m/n \sim 1$ (средние), $m/n > 1$ (большие, до 150 атомов), $m/n \gg 1$ (гигантские, > 1 нм).

Кластеры не требующие стабилизации лигандами (**безлигандные**) стабильны **только в вакууме**. Для стабилизации покрывают полимерами или синтезируют в матрицах. **Пример – фуллерены, золото.**



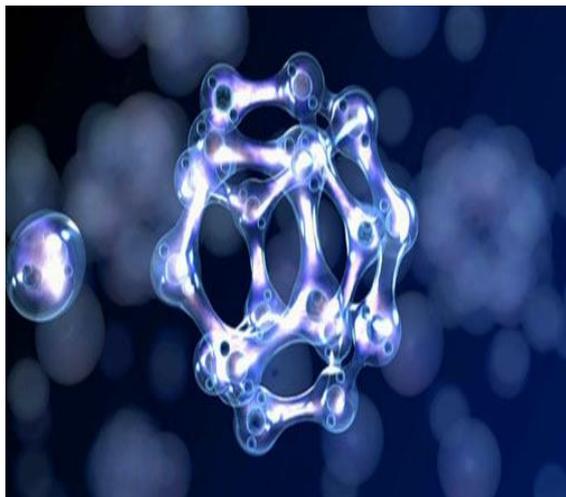
$M@C_{82}$



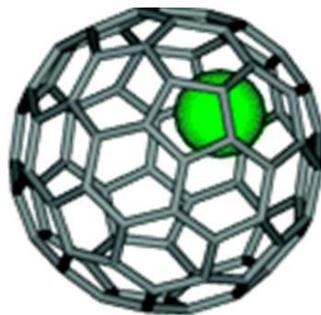
$N@C_{60}$

- углеродный каркас C_{82} ;
- нецентральное положение внедренного атома;
- передача валентных электронов от внедренного атома на углеродную оболочку;
- постоянный дипольный момент;
- хороший акцептор и донор электронов по сравнению с фуллереном C_{60} ;

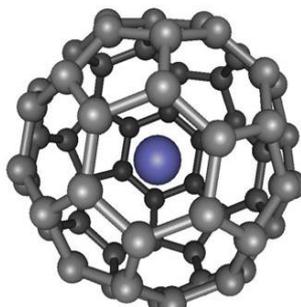
Кластер – буквально пучок



Кластер воды



M@C₈₂



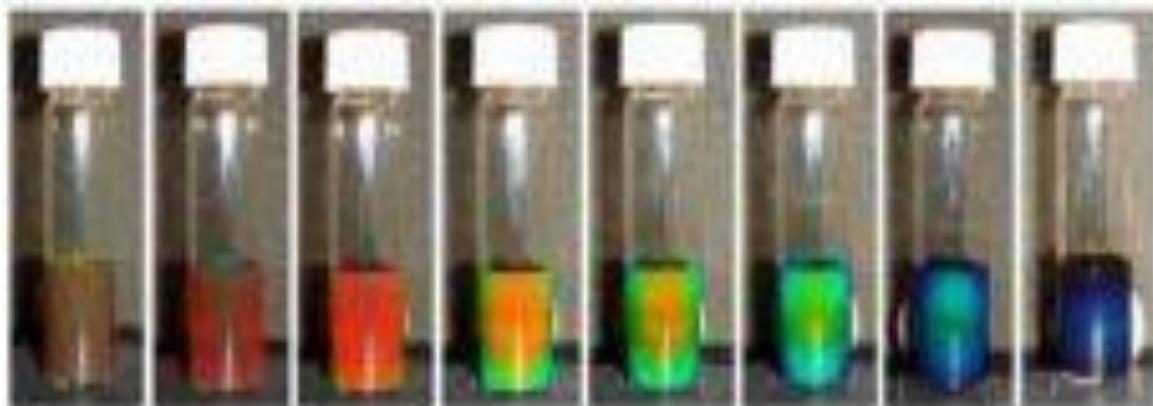
N@C₆₀

- углеродный каркас C₈₂;
- нецентральное положение внедренного атома;
- передача валентных электронов от внедренного атома на углеродную оболочку;
- постоянный дипольный момент;
- хороший акцептор и донор электронов по сравнению с фуллереном C₆₀;

Нанокластеры

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах: **лиофильные (гидрофильные)** – сорбируют на своей поверхности молекулы **растворителя**, образуя **сольватные комплексы** (оксиды кремния, железа и других металлов в водной среде), и **лиофобные (гидрофобные)**.

Fe_3O_4



CdSe

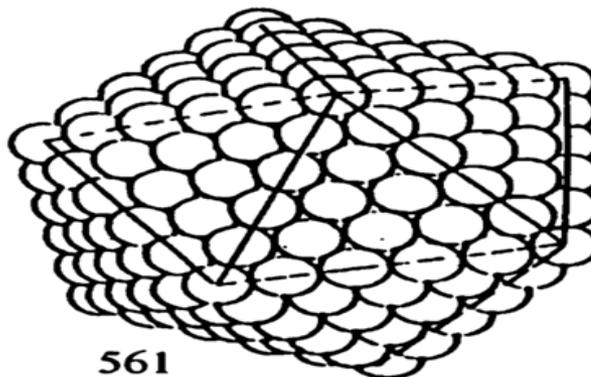
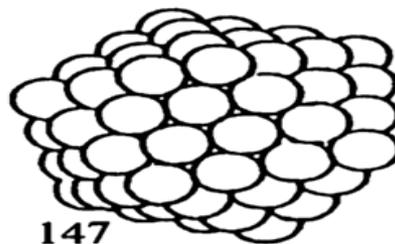
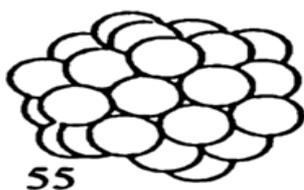
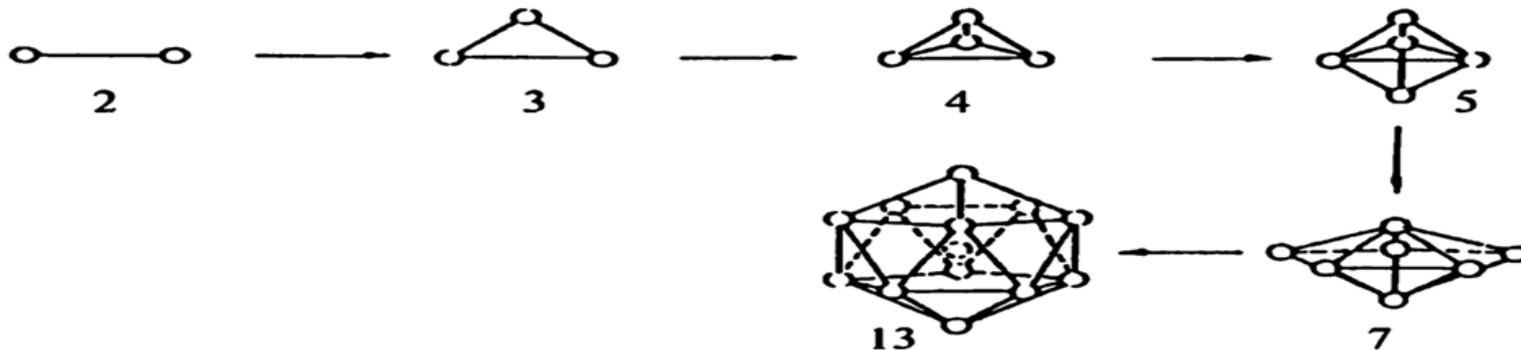


Фрактальный кластер – это объект с разветвленной структурой: сажа, коллоиды, аэрогели, аэрозоли.



Фрактал – это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нём на всех уровнях и во всех масштабах. Рост кластера сопровождается увеличением пустот.

Последовательность структур при образовании кластеров инертных газов. Цифрами показано число атомов в кластере



Почему нанотехнологии – это интересно?



При уменьшении объектов до **наноразмеров** их свойства **изменяются**:

- **Цвет** зависит от размеров
- **Прочность** увеличивается в десятки раз, а пластичность исчезает
- **Температура плавления падает** на сотни градусов
- **Реакционная способность** веществ **растет**
- **Появляется** способность к самосборке, самоорганизации
- ...

Понятия и определения

- **Нanomатериалы** – материалы, содержащие структурные элементы размером от **1 до 100 нм** (или точнее – характерные элементы структурно-фазового состояния которого имеют размеры **до 100 нм**).
- **Нанобъекты** - индивидуальные частицы, пленки, стержни или трубки, консолидированные наноструктурные и нанопористые материалы.
- **Нанопустройства** (нанобъекты, наносистемы) – устройства (объекты, системы), линейный размер которых хотя бы в одном направлении составляет **от 1 до 100 нм**.
- **Нанотехнологии** – технологии, позволяющие оперировать элементами размером от **1 до 100 нм**.
- **Наноиндустрия** – комплекс производственных, научных, образовательных и финансовых организаций, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию продукции, относящейся к сфере нанотехнологий.

Физические свойства

Электрические и магнитные свойства

Электропроводность (удельное электросопротивление) характеризуют степень взаимодействия электронов с ионами кристаллической решетки и зависят от природы кристалла, состава конкретного сплава и температуры.,
Ом.м

Магнитная восприимчивость характеризует способность вещества (магнетика) намагничиваться в магнитном поле:
 $I = \chi H$

χ - магнитная восприимчивость, величина безразмерная
 μ - относительная магнитная проницаемость **$B = \mu_0 \cdot \mu H$**

$$\chi = \mu - 1$$

Диамагнетики: $\chi < 0$ (порядка 10^{-8} - 10^{-7} м³.кмоль⁻¹);

Парамагнетики: $\chi > 0$ (порядка 10^{-7} - 10^{-6} м³.кмоль⁻¹);

Ферромагнетики: $\chi \gg 0$ (порядка 10^3 м³.кмоль⁻¹).

Физико-химические свойства

Это совокупность свойств, характеризующих степень химического взаимодействия материалов с окружающей технической средой.

Интерес представляет **совместимость** материалов, т.е. степень химического взаимодействия конструкционного материала со всеми его окружающими материалами, средой (**кислород, водород**, галогены, жидкие металлы и др.).

Комплекс физико-химических свойств, определяющий совместимость:

-энергия межатомной связи;

-электродный потенциал металла (относительно водородного электрода): от лития (=-3,045 В) до золота (=+1,68 В).

-сродство металла к кислороду (склонность металла к пассивации) и другим активным элементам среды, выраженное через изменение свободной энергии, например Гиббса, при образовании соединений.

- Увеличение склонности металлов к пассивации нарастает в ряду:

Cu-Fe-Ni-Mo-Be-Nb-Zr-Ti.

Физико-химические свойства (продолжение)

Оценки устойчивости фаз и соединений, образованных металлами:

А) По величинам свободной энергии Гиббса (ΔG) можно определить и устойчивость других соединений элементов, включая интерметаллиды (**чем меньше ΔG , тем прочнее соединение**).

Б) По величине *электроотрицательности*.

- электроотрицательность по Полингу – есть средняя величина энергии ионизации ($R \rightarrow R^+ + e^-$) – J и сродства атома к электрону ($R + e^- \rightarrow R^-$) – A :

$$\chi = (A + J) : 2.$$

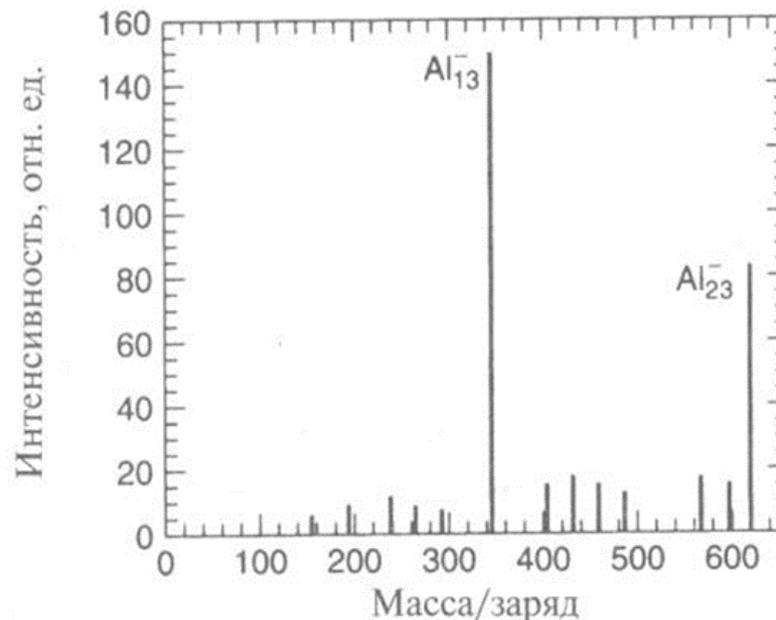
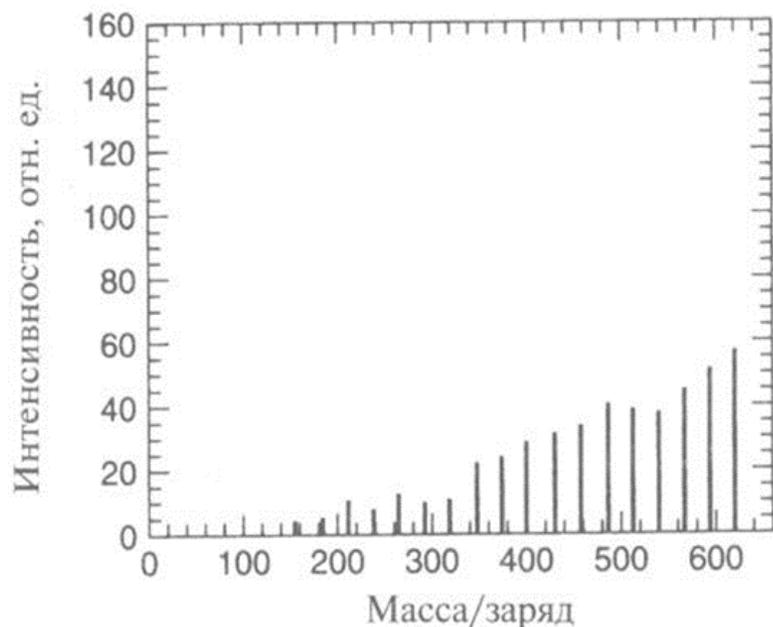
чем больше разница электроотрицательностей двух элементов ($\Delta\chi$), тем прочнее соединение.

При формулировании требований к физико-химическим свойствам конструкционного материала необходимо помнить, **что облучение материалов ускоряет взаимодействие со средой (коррозию) и поэтому так называемая радиационная коррозия несколько выше обычной.**

Реакционная способность

Экспериментальные свидетельства влияния размеров на реакционную способность наночастиц.

Масс спектры наночастиц алюминия

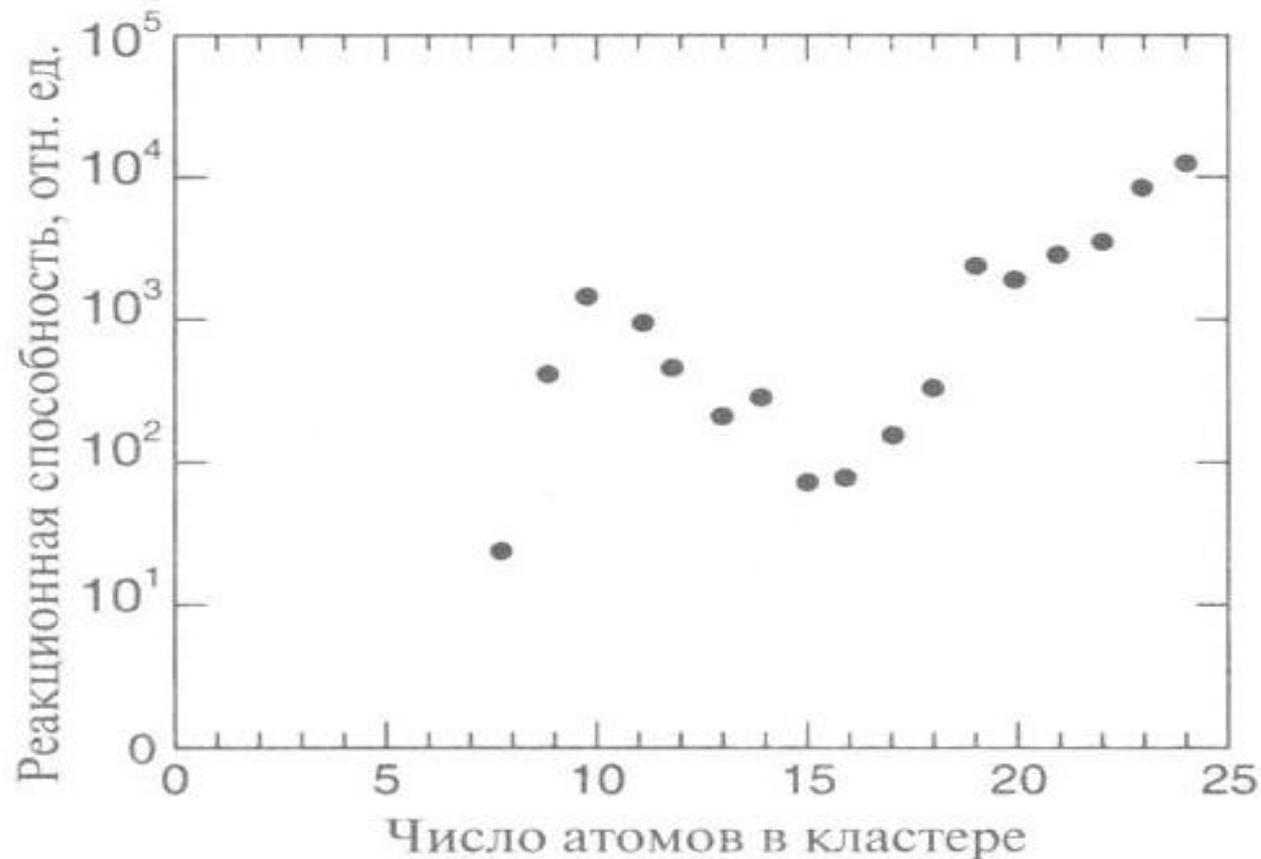


до после
воздействия газообразного кислорода.

Пики Al_{13} и Al_{23} существенно усилились, а с Al_{15} по Al_{22} ослабли – явное свидетельство зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них.

Реакционная способность

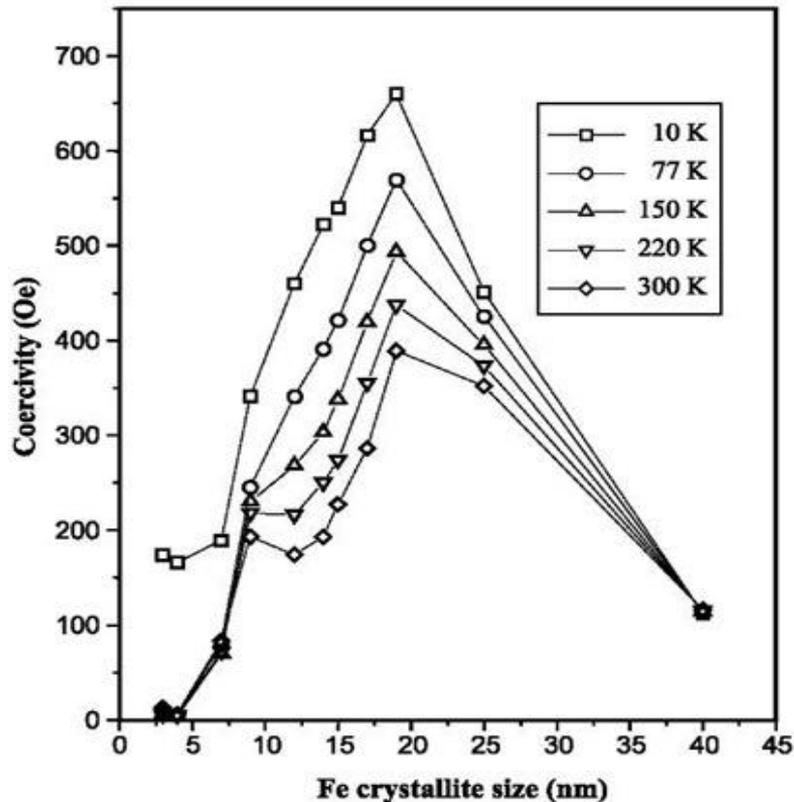
Зависимость скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа.



*Частицы, состоящие из **10 атомов** и **более чем 18 атомов**, реагируют с водородом легче, чем остальные.*

Магнитные свойства

Суперпарамагнетизм - особое состояние, возникающее в малых ферромагнитных частицах, при уменьшении их размеров ниже критических.



Суперпарамагнетизм вызван тепловыми флуктуациями, приводящими к хаотическому вращению магнитного момента однодоменных ферромагнитных частиц.

Ансамбль наночастиц ведет себя как парамагнетик, но с магнитным моментом до 10^5 раз больше.

Эксперимент: системы металлических частиц железа, кобальта, никеля.

Электрические свойства

*Равновесное состояние кристаллической решетки наноматериалов -
отсутствие вакансий и дислокаций -
увеличение электропроводности по сравнению с крупнокристаллическим
состоянием.*

*В наноматериалах - границы зерен
(наибольший вклад в уменьшение электропроводности)
и ограниченная длина свободного пробега электронов.*

Суммарно последние две причины - доминирующие.

Рассеяние электронов повышено,
удельная электропроводность наноматериалов уменьшена
по сравнению с крупнокристаллическими веществами.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

Свойства твердых тел, у которых хотя бы один из линейных размеров **менее 100 нм**, существенно отличаются от свойств объектов **традиционной физики**.

*Наночастицы представляют собой совокупности связанных атомов и молекул, называемых **кластерами**.*

***Частицы** с размерами порядка **0,1 нм** относят к **атомным**, а **частицы** с размерами порядка **фемтометра** (10^{-15} м) — к **ядерным**.*

***Кластер** радиусом **1 нм** содержит примерно **25 атомов**, причем большинство из них находится на поверхности кластера.*

Большинство металлов кристаллизуются в плотноупакованные решетки.

*Многие металлы, такие как **Al, Au, Cu, Pt** и др., а также благородные газы **Ne, Ar, Kr** и др.,*

*кристаллизуются в так называемую **гранцентрированную кубическую решетку**,*

Термины и определения

Нанонаука (наука о наносистемах и наноструктурах) - изучение феномена и манипуляции материалов на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровнях, при которых свойства материалов значительно изменяются по сравнению с их свойствами на более крупном уровне.

Основные виды нанотехнологий

Наноматериалы

Наномедицина

Наноэлектроника

Молекулярная электроника

Органическая электроника

Нанофотоника

Нанобиотехнология

Нанофабрикация

Нанометрология

Нанопроизводство

Нанотоксикология

Наноэкология

Нанобиология

Квантовые компьютеры

Наноэнергетика

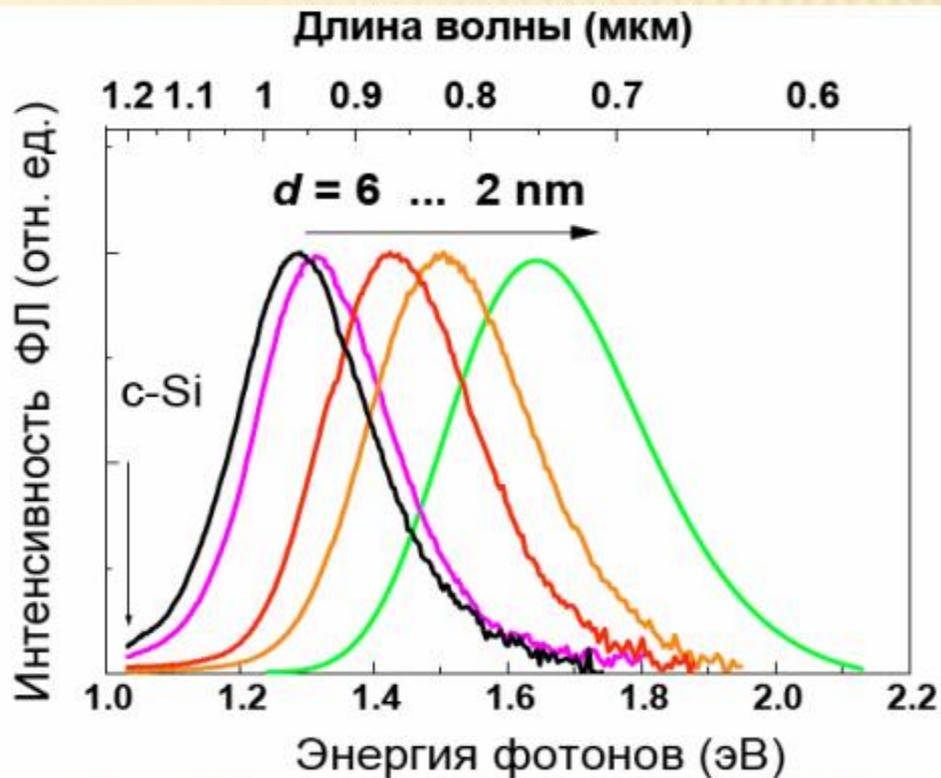
Наноправление

Нанороботы

Нановооружение

Физические основы нанотехнологий

Уникальные свойства наноматериалов определяются квантово-размерными эффектами. Начиная с некоторого размера, на свойствах вещества начинают сказываться квантовые эффекты. Проявление этих эффектов зависит от размеров системы.



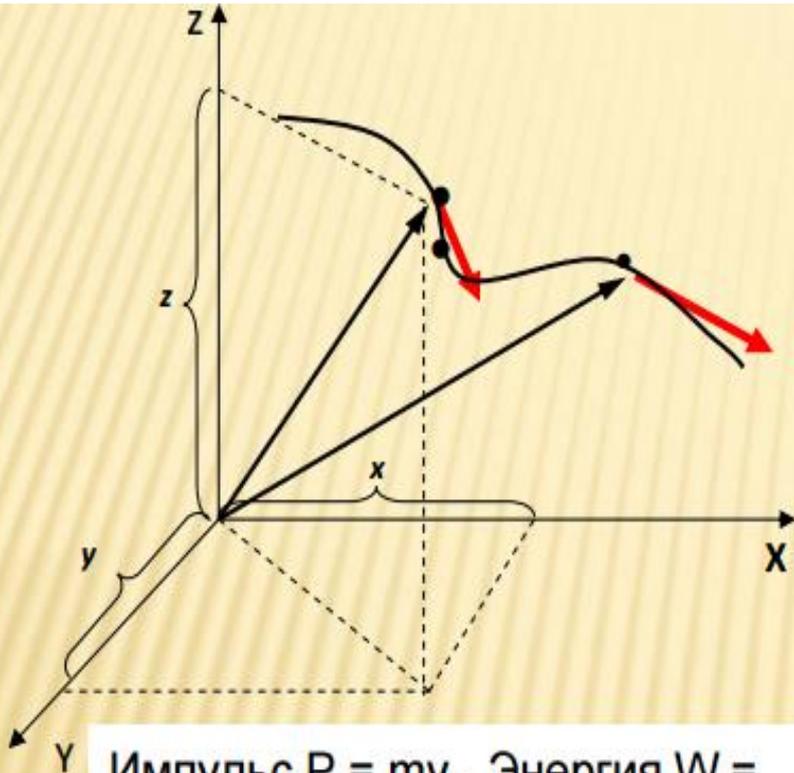
С уменьшением размеров нанокристаллов Si спектр их люминесценции сдвигается в коротковолновую область



← Образцы наноструктурированного кремния

Описание движения в классической механике

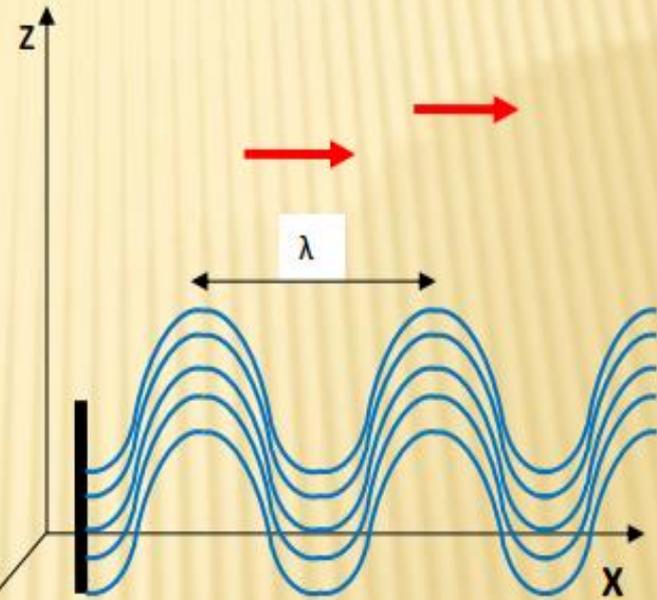
ЧАСТИЦА (движение точки)



Импульс $P = mv$, Энергия $W = mv^2/2$

Зная уравнения движения $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$, в любой момент времени, в каждой точке траектории можно определить значение координат, импульса и энергии частицы.

ВОЛНА (модель волны)

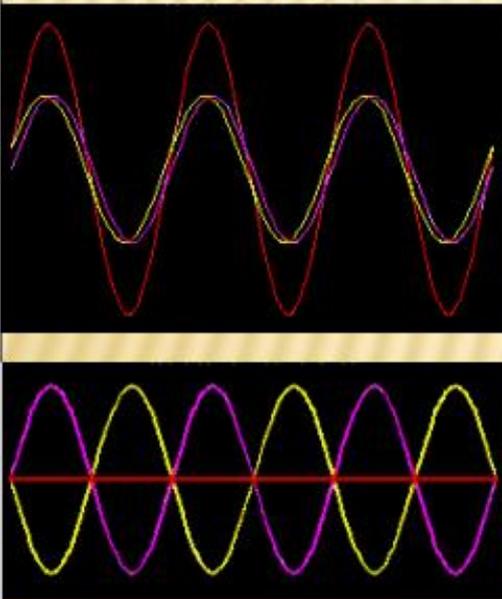
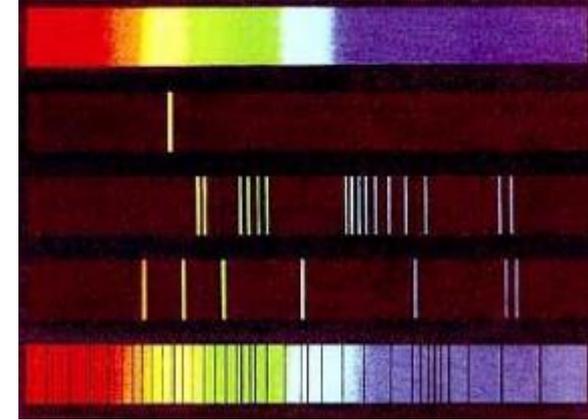
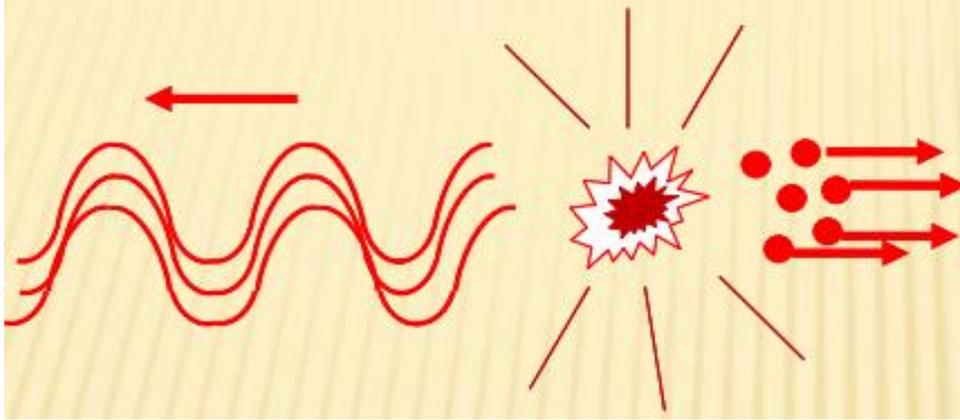
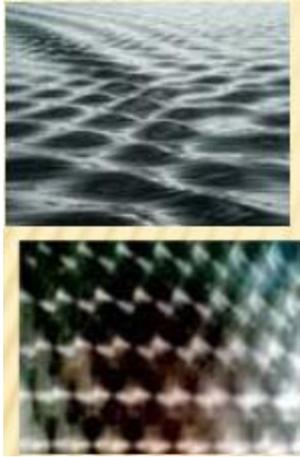


Длина волны $\lambda = v T$

Уравнение волны $y(x,t) = A \sin(\omega t - x/v)$ описывает распространение колебаний в пространстве. В любой момент времени каждая точка волны движется по-своему, энергия волны распределена по всему пространству, занятому волной.

Корпускулярно-волновой дуализм света

Модель света



Доказательства волновой природы:

Интерференция

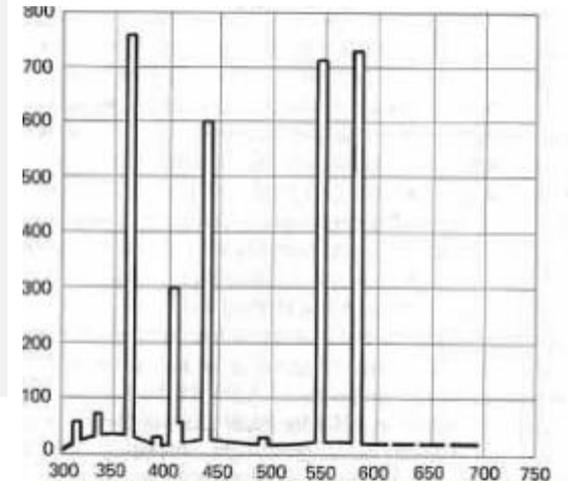
Дифракция

Поляризация

Дисперсия

Доказательства корпускулярной природы

Линейные
спектры
излучения и
поглощения
Фотоэффект



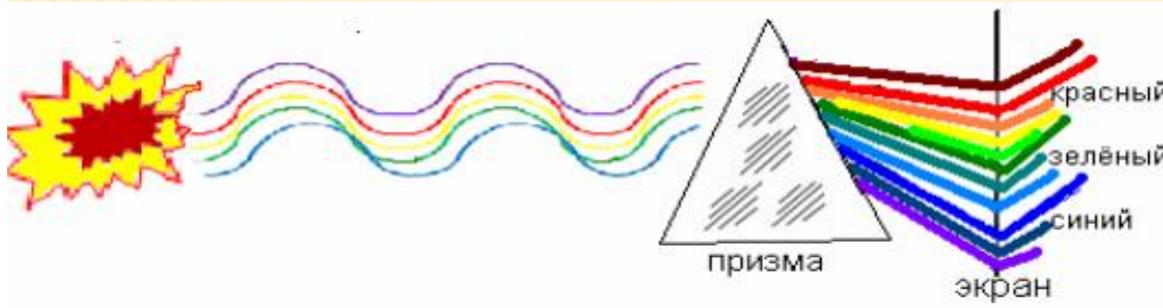
Световые кванты ($E = h\nu$)

Эмпирическая формула

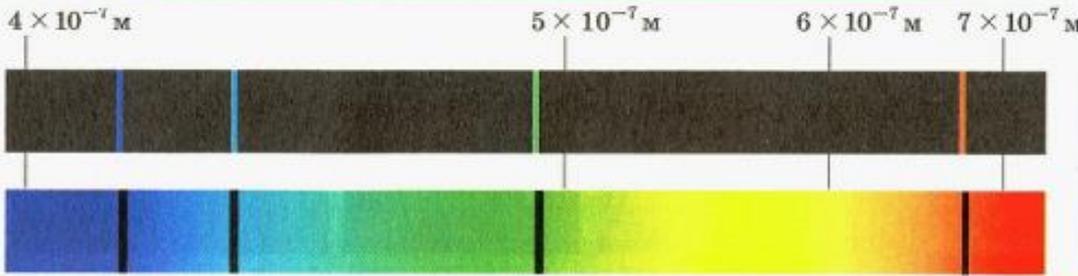
Ридберга

$$\nu_{nm} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Постоянная Ридберга
 $R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$



Спектры атомарного водорода



← Спектр излучения

← Спектр поглощения

Гипотеза М. Планка: Тела излучают энергию света порциями - квантами. Энергия каждой порции

строго определена и вычисляется по формуле: **$E = h\nu$** ,

где **$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$** – квант действия или **постоянная Планка**

«... кроме атомистической структуры материи существует своего рода атомистическая структура энергии, управляемая универсальной постоянной h , введенной Планком. Это открытие стало основой всех исследований в физике XX века с тех пор почти полностью обусловило ее развитие»

А. Эйнштейн

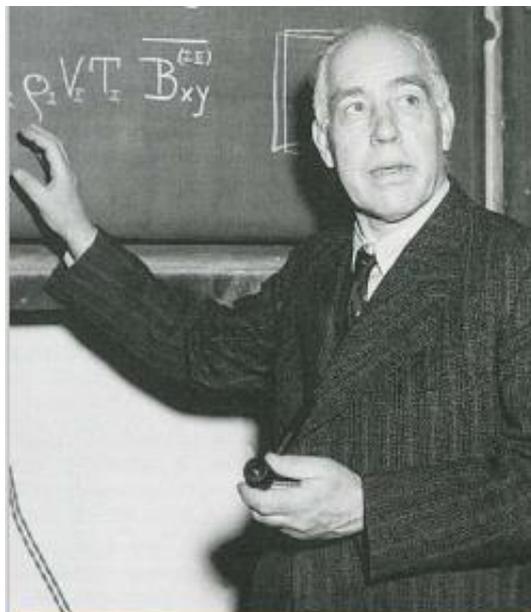
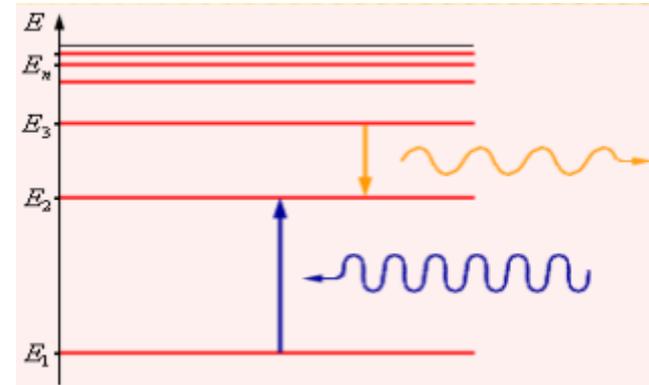
Модель атома водорода

Квантовые постулаты Бора:

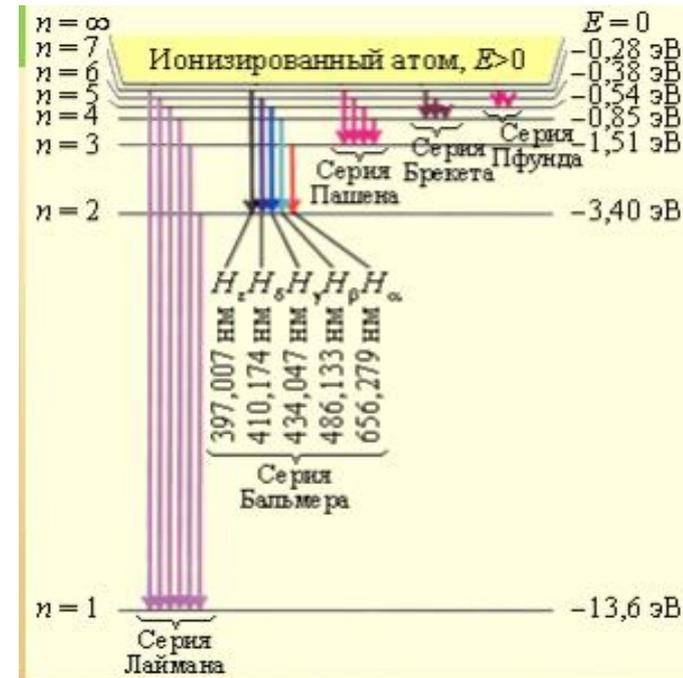
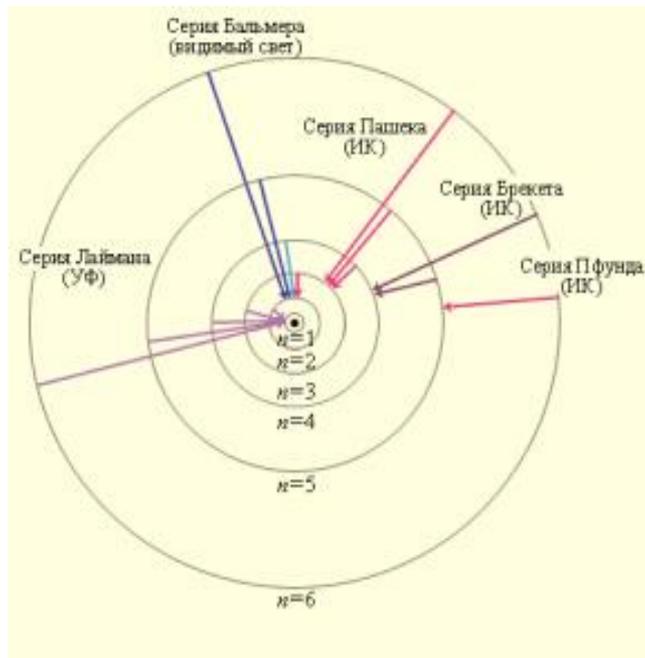
1. Атом может находиться только в особых стационарных состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает.

2. При переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m$$



Н. Бор, 1885-1962



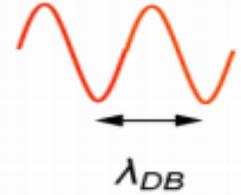
Волновые свойства частиц

- Луи де Бройль: “корпускулярно-волновой дуализм”

частица – волна, волна – частица



?



Длина волны де Бройля:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка

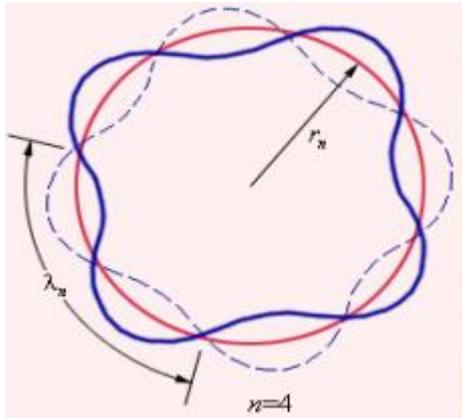
p – импульс (для частицы: $p = mv$)

Например,

- 1) Свободный электрон $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг при $T_{комн} = 300$ К :

$$\lambda_{DB} \approx 3 \text{ нм}$$

- 2) Микроб с $m = 10^{-15}$ кг , $v = 1$ мкм/с : $\lambda_{DB} \approx 0.001 \text{ нм}$

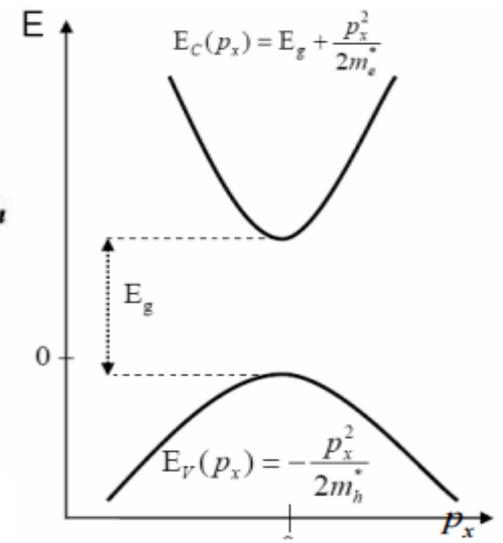


Каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по сфере около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. Другими словами, стационарная орбита соответствует стоячей волне де Бройля на длине орбиты. В стационарном квантовом состоянии атома водорода на длине орбиты должно укладываться по идее де Бройля целое число длин волн λ , т. е.

$$n\lambda_n = 2\pi r_n.$$

Энергия электрона в кристалле

- Вследствие взаимодействий с большим числом атомов в кристалле электрон может иметь не отдельные разрешенные уровни энергии, как в изолированном атоме, а зоны энергий. Энергии электронов валентных оболочек атомов образуют валентную зону E_v , энергия не связанных с атомами электронов – свободную зону E_c (зону проводимости). Значение энергии, соответствующее запретной зоне E_g , не может иметь ни один электрон в кристалле.



p_x – проекция квазиимпульса

$$q_e = -e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$q_h = e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Квазиимпульс : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Квазиволновой вектор: \vec{k}

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \Rightarrow p = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{h}{\lambda_e}$$

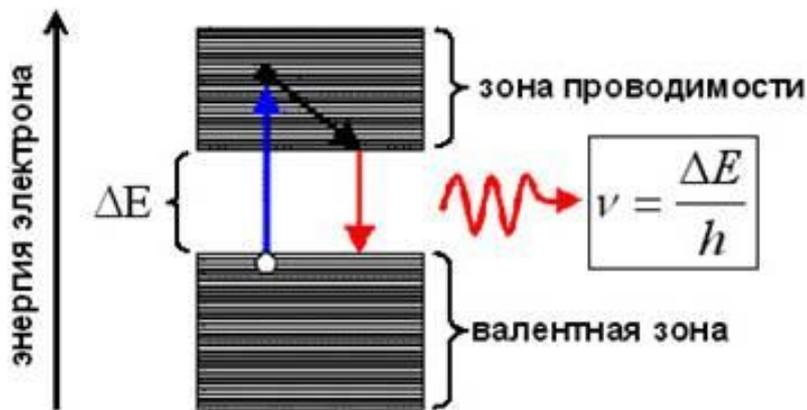
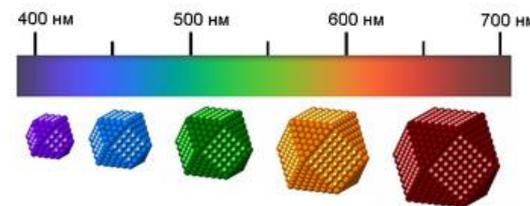
- В кристалле** существуют не изолированные свободные электроны, а квазичастицы-волны, обладающие эффективной массой m (от 0,1 до 2 масс свободного электрона) и квазиимпульсом. Это – **электроны проводимости** e и незаполненные места валентных оболочек атомов - **дырки** h .

Наночастицы меняют свой цвет



Рассмотрим полупроводниковые кристаллы размером в несколько нанометров («квантовые точки»):

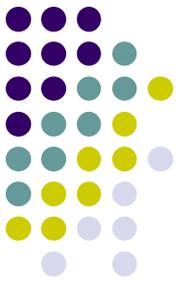
- $l \sim 1-10 \text{ нм}$ - размер наночастиц
- $\lambda = 400-800 \text{ нм}$ - длины волн видимого света



Полупроводники должны чувствовать падающий на них свет, испуская при этом свет меньшей частоты. Частота определяется шириной запрещенной зоны.

Схематическое изображение уровней энергии и энергетических зон электрона в полупроводнике

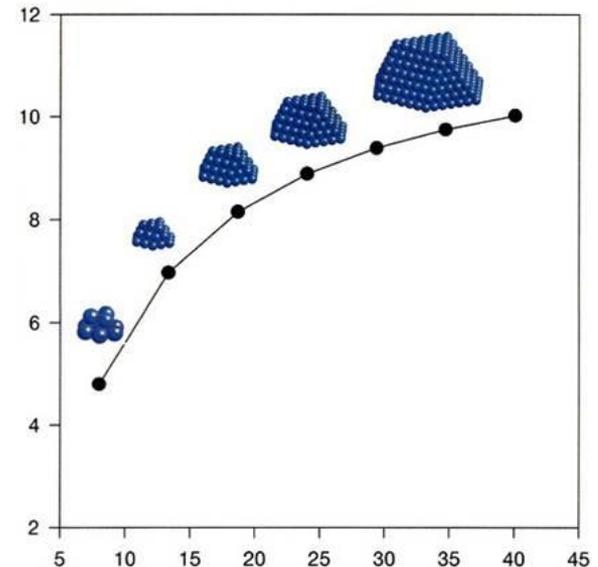
Светиться в соответствии с размером!



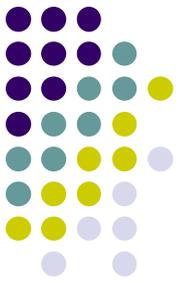
Частота испускаемого света уменьшается с увеличением размеров частиц

$$\Delta E = h\nu$$

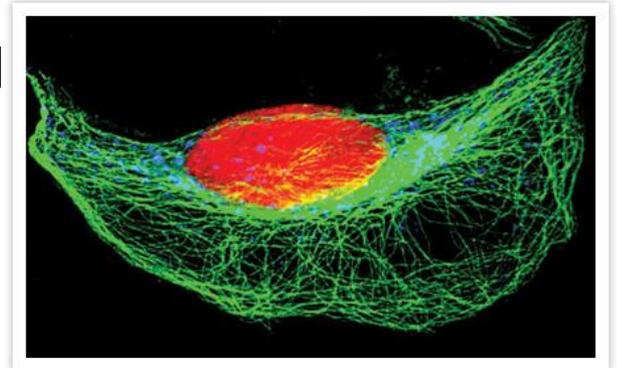
Энергия, необходимая для отрыва валентного электрона и перевода его в зону проводимости, зависит также от того, находится атом на поверхности или внутри вещества.



Применение «квантовых точек»:



- **Флуоресцирующие маркеры**



- **Квантовые приборы (транзисторы, лазеры)**
- **Эксперименты по квантовой механике**
- **Египтяне окрашивали волосы с помощью квантовых точек www.nkj.ru/news/7015/**

В чем интерес?

Уменьшение частиц приводит к росту доли поверхностных атомов в частице (***увеличению удельной поверхности***)



- ***увеличение предельной адсорбции,***
- ***увеличение каталитической активности,***
- ***рост вклада поверхностных процессов в поведение системы.***

Магнитные, оптические, электрические свойства?

Эффекты размерного квантования:

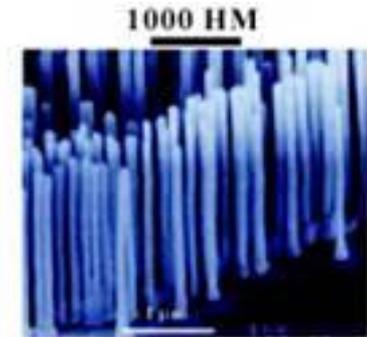
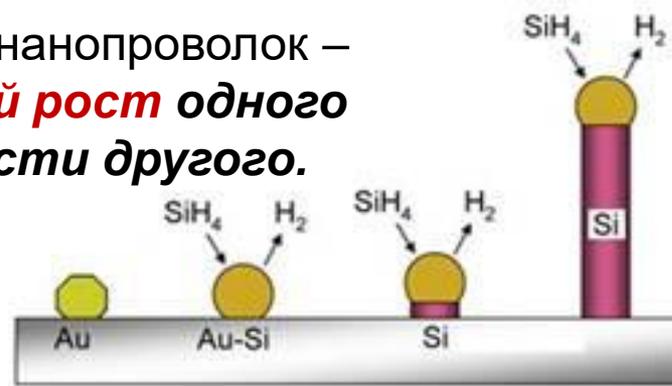
- ❖ Образование квантовых точек (размеры наночастиц полупроводника сравнимы с ***де-бройлевской длиной волны электрона***)
- ❖ Изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситона
- ❖ Окраска металлических частиц из-за плазмонного резонанса
- ❖ ***Переход ферромагнетиков в суперпарамагнитное состояние***
- ❖ Увеличение прочности нанокомпозитов с уменьшением размера наночастиц по закону Холла-Петча
- ❖ Нанотрибология (распределение поверхностных атомных потенциалов, позволяющее контролировать силы трения между наноструктурированными поверхностями)
- ❖ Изменение каталитической активности

Что такое нанопроволоки и почему они такие прочные?



Нанопроволоки – проволоки с диаметром порядка нанометра (100 размеров атома), изготовленные из металла, проводника или диэлектрика.

Один из методов изготовления нанопроволок – **эпитаксия, ориентированный рост** одного монокристалла на поверхности другого.



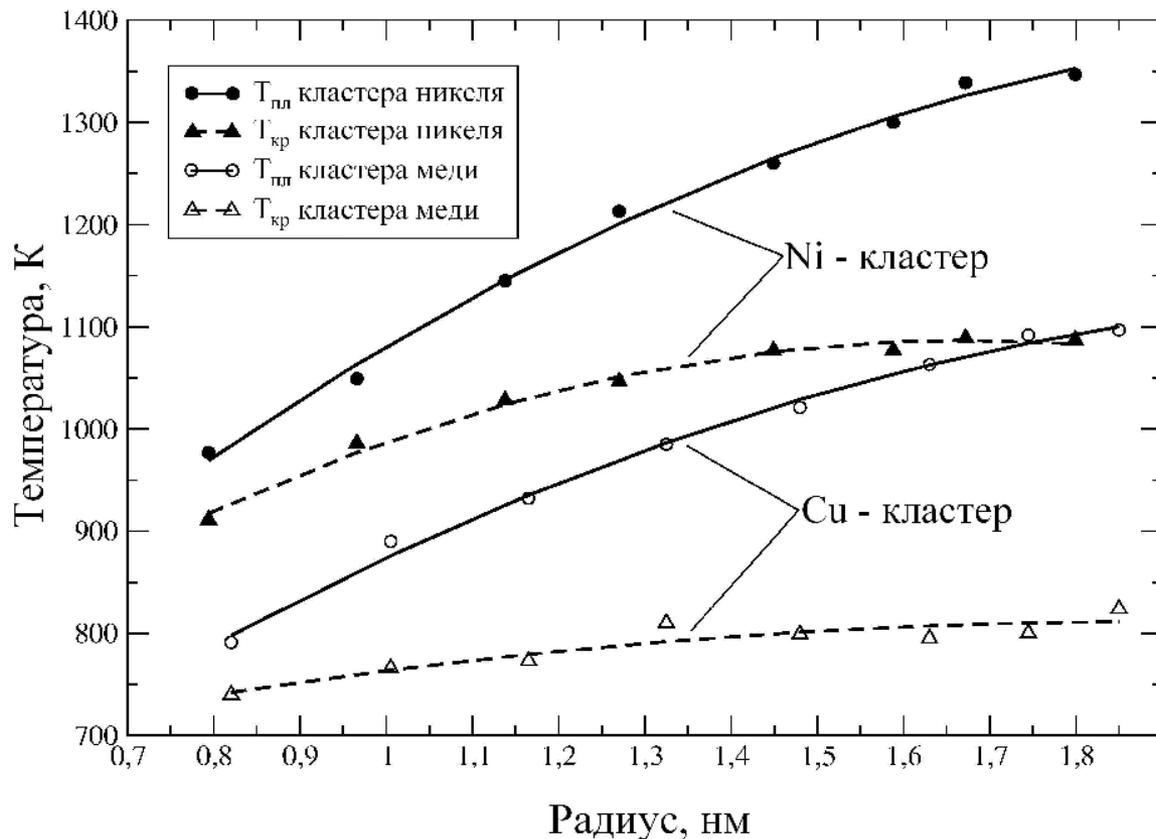
Yang, P. et al., Chem. Eur. J. 8:6 (2002)

Деформация:

ТИП	Упругая деформация, обратимая	Пластическая деформация, необратимая	
МЕХАНИЗМ	За счет межмолекулярных связей	Дефекты кристаллической решетки -> микротрещины, которые при увеличении нагрузки приводят к разрушению	Механическая нагрузка

В монокристаллах почти нет дефектов кр.решетки => увеличение прочности в десятки раз!

Почему наночастицы плавятся при низкой температуре?



**Температура
плавления
образца
макроразмеров:**

Никель – 1450 С

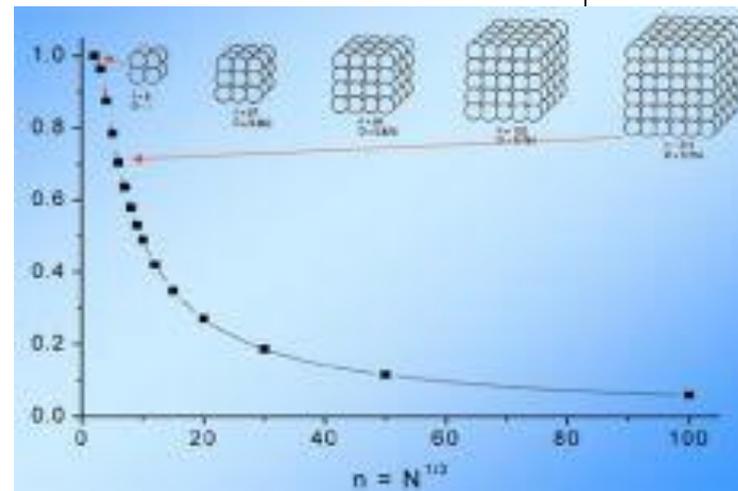
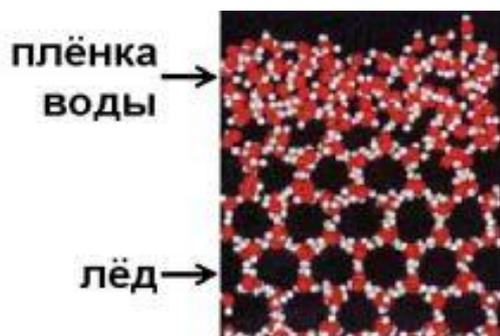
Медь – 1350 С

Зависимость температур плавления и кристаллизации от радиуса кластеров никеля и меди.

Почему наночастицы плавятся при низкой температуре?

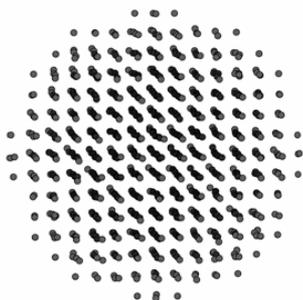


Поверхностные атомы в веществе находятся в особых условиях.

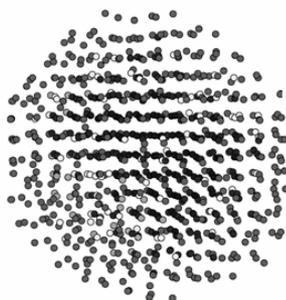


Зависимость поверхностной доли атомов от их числа в кубике кристаллического вещества

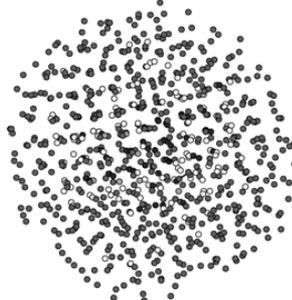
а) T = 300 K



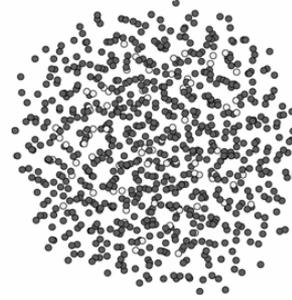
б) T = 900 K



в) T = 1212 K



г) T = 1213 K



Структурные изменения кластера никеля при нагревании до различных температур

Плазмонно-резонансные наночастицы и их свойства

- 1.** *Это наноразмерные частицы благородных металлов*
- 2.** Их уникальные оптические свойства связаны с явлением поверхностного плазмонного резонанса – *возбуждением поверхностных плазмонов видимым и ИК светом.*
- 3.** Имеют высокое сечение экстинкции и рассеяния, *в связи с этим их светимость превосходит во много раз светимость других меток.*
- 4.** Обладают низкой токсичностью
- 5.** Их можно подвергать *биоконъюгации*, т.е. прикреплять к ним биомолекулы (*ДНК/РНК*, белки, олигосахариды...)

Структура и свойства кластеров

При уменьшении размера частиц до единиц **нанометров** происходит резкий рост доли поверхностных атомов в наночастице, то есть увеличивается удельная поверхностная энергия, изменяется поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться сама структура, электронные свойства.

Для модели жидкой капли:

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^3 n, \quad A = 4\pi R_0^2 n^{2/3}$$

R_0 – радиус атома или молекулы, n – число атомов

Уравнение Томсона-Кельвина:

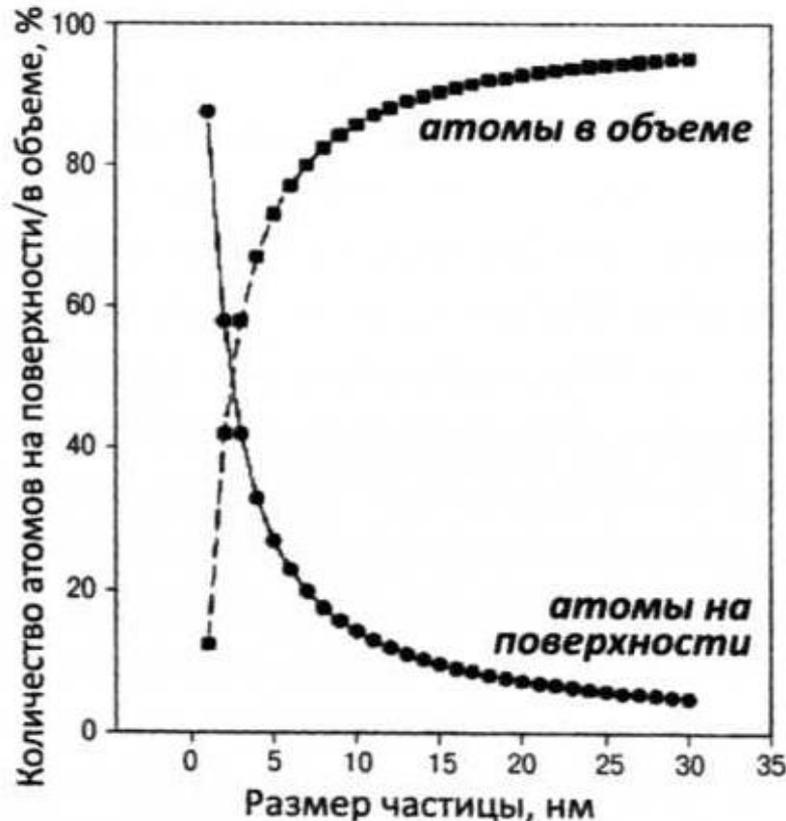
$$\frac{p}{p_0} = \frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{2\sigma v}{rRT}\right)$$

r — радиус средней кривизны поверхности раздела фаз (радиус капли), σ — межфазное поверхностное натяжение,

p — давление пара, c — растворимость и R — газовая постоянная.

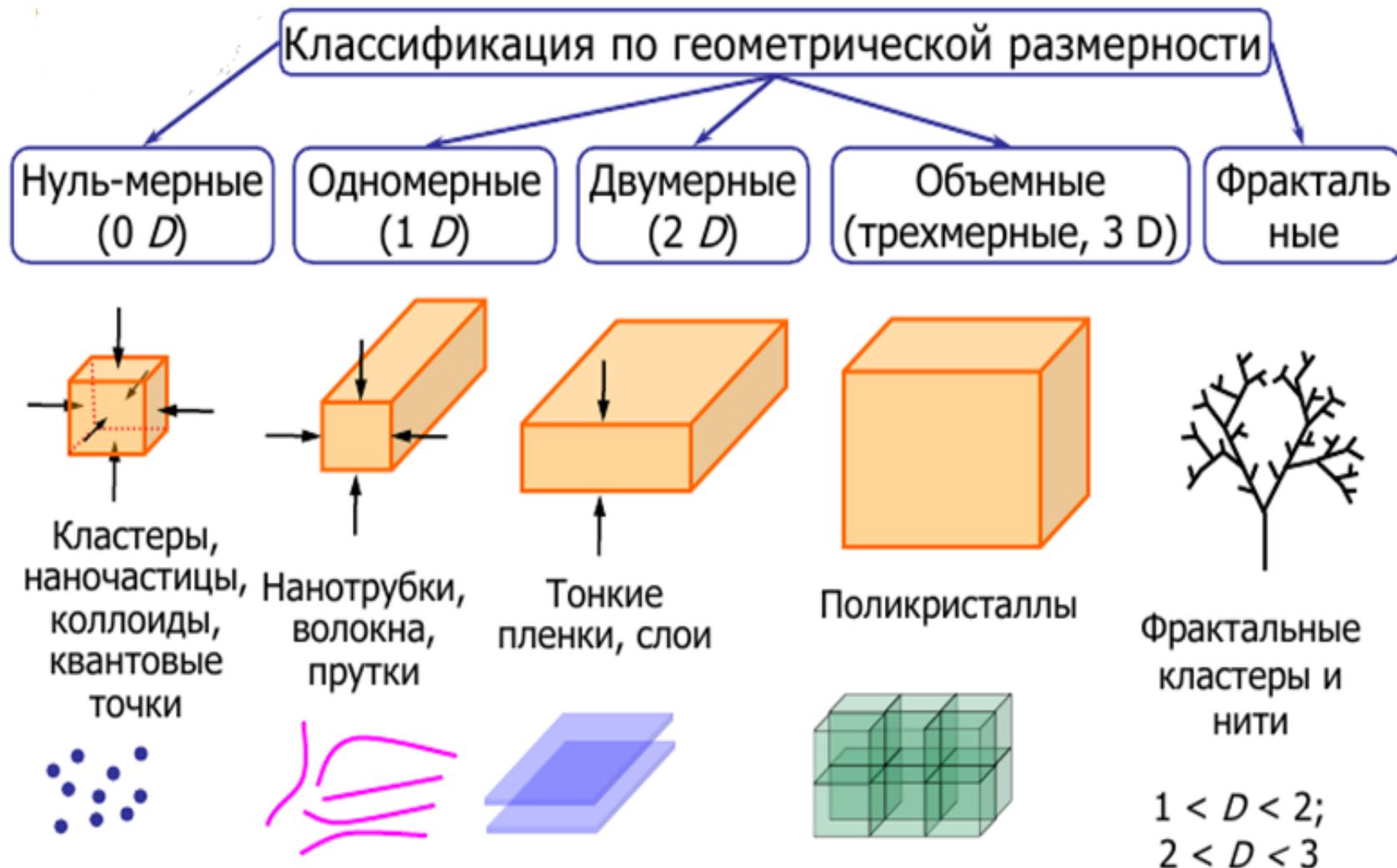
$r > 0$, следовательно $p > p_0$

$r < 0$, следовательно $p < p_0$



Однако! Причина значительного изменения многих функциональных свойств наноматериалов (магнитных, оптических, электрических, ...) по сравнению с объемной фазой состоит не только в увеличении удельной поверхности и росте числа поверхностных атомов. При этом, зависимость свойств нанокластеров от их размера оказывается **немонотонной** – проявление **«магических чисел»**.

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНООБЪЕКТОВ ПО ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОСТИ



Структурные магические числа

Для ГЦК решетки число атомов в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника составляет

$$n = \frac{1}{3} (10N^3 + 15N^2 + 11N + 3)$$

где N – число слоев вокруг центрального атома (включая центральный атом),

а число атомов на поверхности (начиная с $N = 1$) $n_s = 10N^2 - 20N + 12$

Примеры:

13-атомные (однослойные) нанокластеры



55-атомные (двухслойные) нанокластеры $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{C}_{16}$

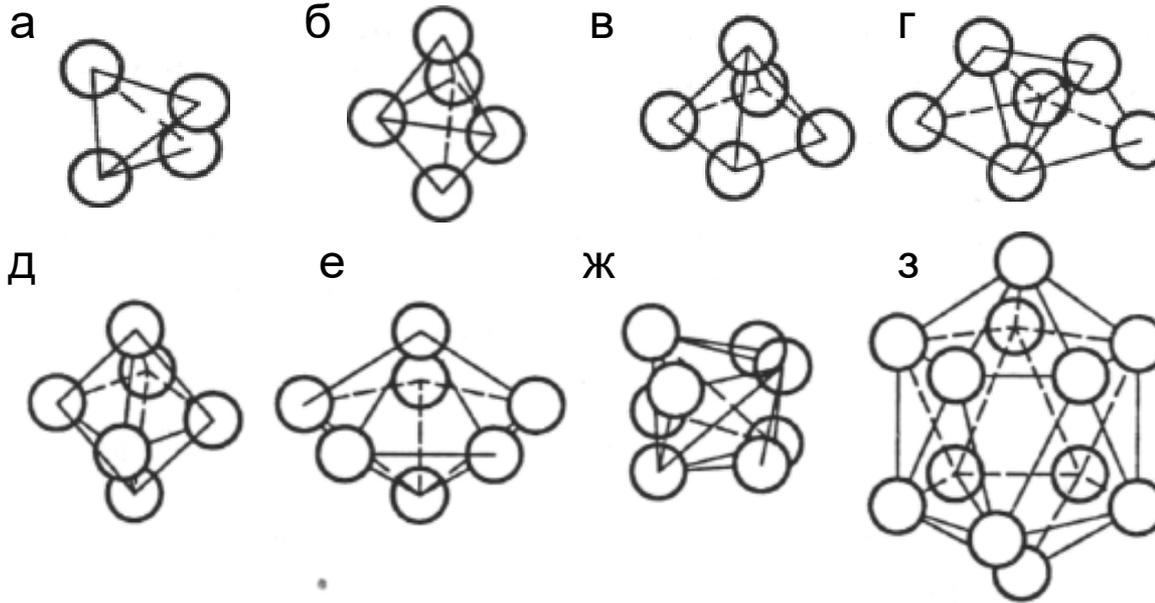
561-атомные (пятислойные) нанокластеры $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$
(phen – фенатролин),

1415-атомные (семислойные) нанокластеры $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{60}\text{O}_{1100}$

Для ГПУ решетки набор структурных “магических” чисел: **1, 13, 57, 153, 321, 581** и т.д.

Структурные магические числа

Расчеты показывают, что в принципе возможно существование различных конфигураций из плотно упакованных атомов, причем, все эти конфигурации представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы *расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник*.



Конфигурации нанокластеров из n плотноупакованных атомов. а – тетраэдр ($n = 4$); б – тригональная бипирамида ($n = 5$) как сочетание двух тетраэдров; в – квадратная пирамида ($n = 5$); г – трипирамида ($n = 6$), образованная тремя тетраэдрами; д – октаэдр ($n = 6$); е – пентагональная бипирамида ($n = 7$); ж – звездообразный тетраэдр ($n = 8$) образован пятью тетраэдрами – к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з – **икосаэдр** ($n = 13$) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка

Структурные магические числа Безлигандные металлические нанокластеры

Устойчивость безлигандных металлических нанокластеров обусловлена двумя рядами магических чисел :

❖ один из которых связан с геометрическим фактором (N), т.е. плотной упаковкой атомов (как у лигандных нанокластеров),

❖ другой – с особой электронной структурой нанокластеров, состоящей из двух подсистем: объединенных в ядро положительно заряженных ионов и окружающей их электронов, которые образуют электронные оболочки (N_e), подобные электронным оболочкам в атоме. Наиболее устойчивые электронные конфигурации нанокластеров образуются при условии полного заполнения электронных оболочек, что соответствует определенным числам электронов – так называемым “электронным магическим” числам.

Например, Na_n , при $n = 2, 8, 20, 40, 58, \dots, 1220$, - стабильные конфигурации ($N_e = 15$), соответствующие наиболее устойчивой электронной конфигурации. При $n = 1415$ ($N = 8$) и выше – устойчивые структурные конфигурации.

Структурные магические числа Нанокластеры углерода

$n < 24$ – малые
кластеры

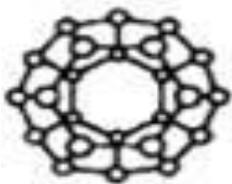
Устойчивы при

$n = 7, 11, 19, 23$

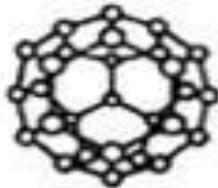
$n > 24$ – большие
кластеры

Устойчивы при

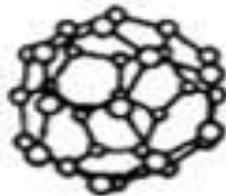
$n = 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70,$



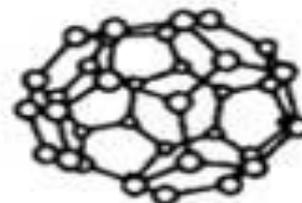
C_{24}



C_{28}

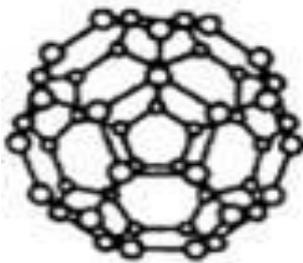


C_{32}

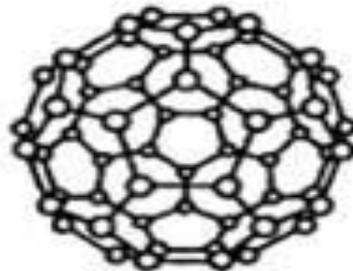


C_{36}

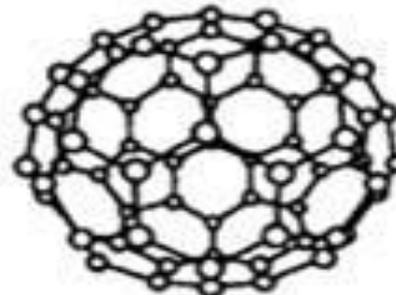
...



C_{50}



C_{60}

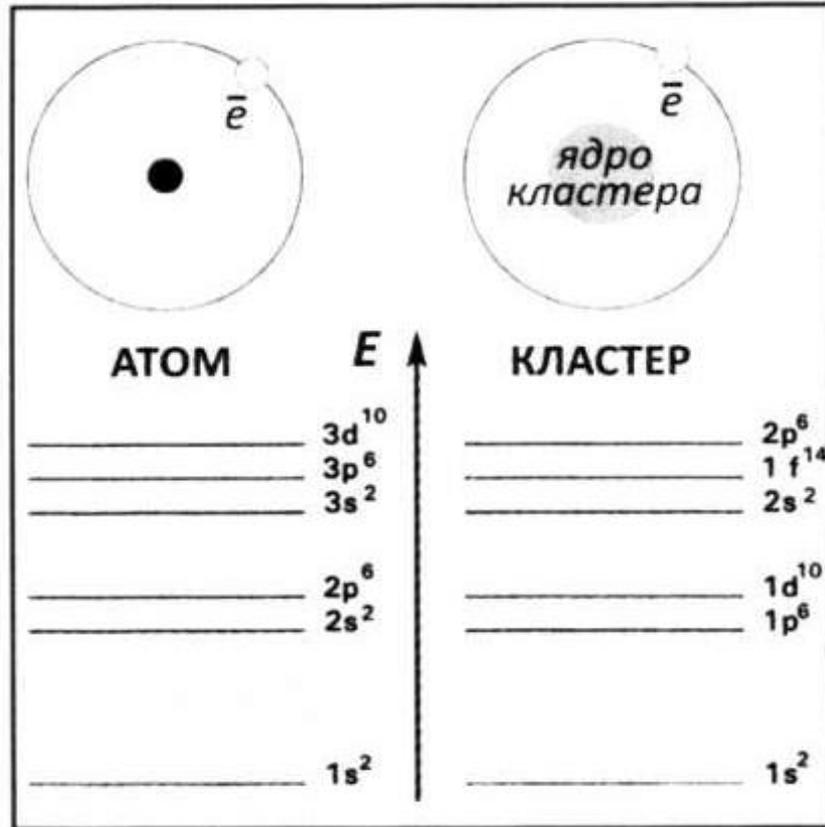


C_{70}

Теоретическая модель кластера

Модель «желе»

электроны с n_r и l имеют одинаковые значения энергии и заполняют изоэнергетические уровни.

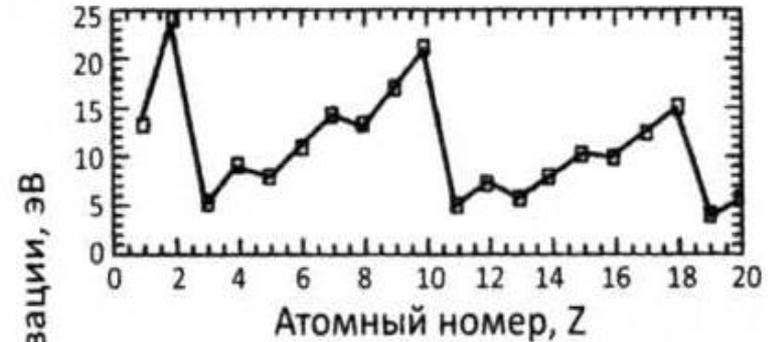


Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели «желе».

Особенности:

R (диаметр ядра) $\approx r$ (размер кластера), нет сингулярности потенциала $1/r$ при $r = 0 \Rightarrow$ наиболее выгодными становятся уровни энергии с большим орбитальным числом l и порядок оболочек меняется. Электронная шуба.

При заполнении очередной электронной оболочки, энергия связи системы меняется подобно потенциалу ионизации.

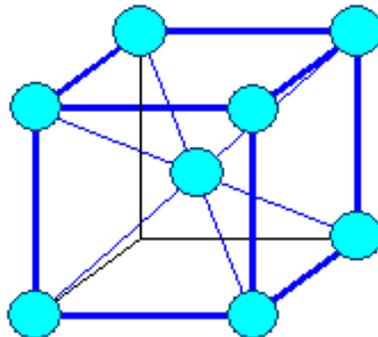
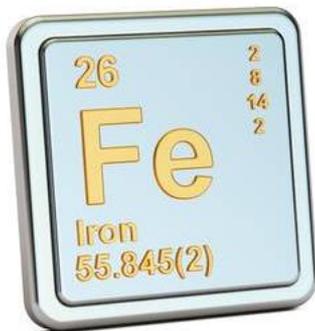


Зависимость энергии ионизации отдельных атомов от атомного номера и зависимость энергии ионизации **кластеров натрия от числа атомов в кластере.**

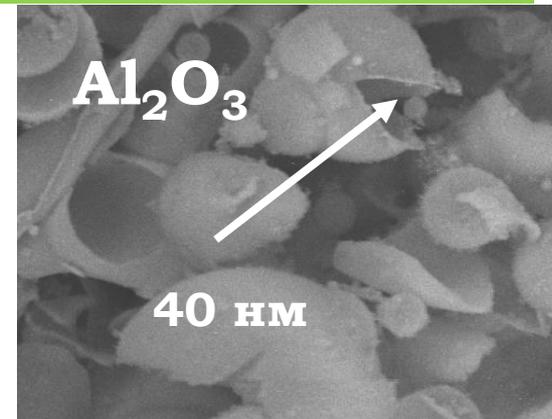
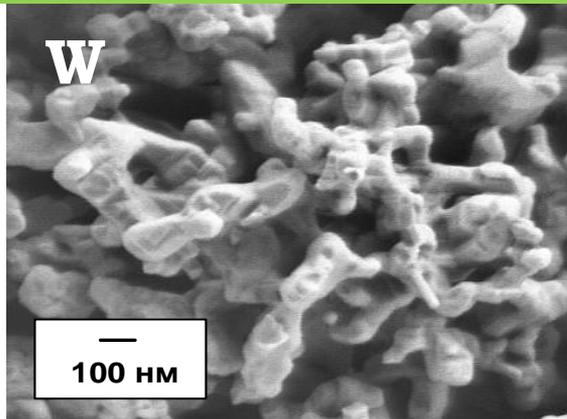
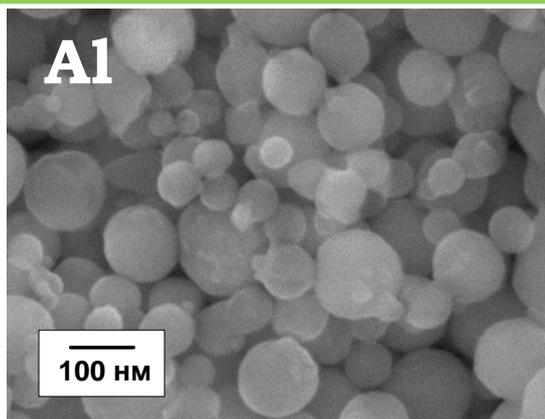
Уникальность нанодиапазона

Верхний предел (100...500 нм) – **новые** или **измененные** свойства

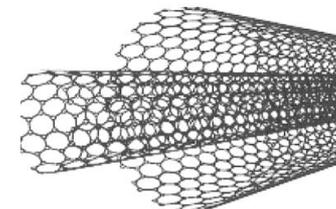
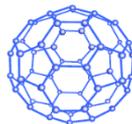
Нижний предел (1...5 нм) – **критический размер данного вещества**, при котором нанокристаллический материал существует, как структурный элемент, имеющий упорядоченное строение, то есть **кристаллическую решетку**.



Так что же такое наноматериалы?



Наноматериалы – материалы, содержащие **структурные элементы**, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении составляют **1...100 нм**, и обладающие качественно **новыми свойствами**, функциональными и эксплуатационными характеристиками.



Размерный эффект - комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно **изменения размера частиц** и **одновременного возрастания доли поверхностного вклада** в общие свойства системы

- влияние на **магнитные свойства ферромагнетиков** (*T* Кюри, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков,
- появление **эффектов памяти** на упругих свойствах металлов и существенном изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников,
- появление **пластичности** боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются хрупкими.

**Возрастание удельной поверхности
с уменьшением размера частиц**

Поверхностные эффекты

**Увеличение
поверхностного
давления**

**Увеличение
реакционной
способности**

Изменение термодинамических свойств:

- а) энергии Гиббса;**
- б) давления пара над веществом;**
- в) электродных потенциалов (Red-Ox активности);**
- г) константы равновесия.**

*Возрастание удельной поверхности
с уменьшением размера частиц*

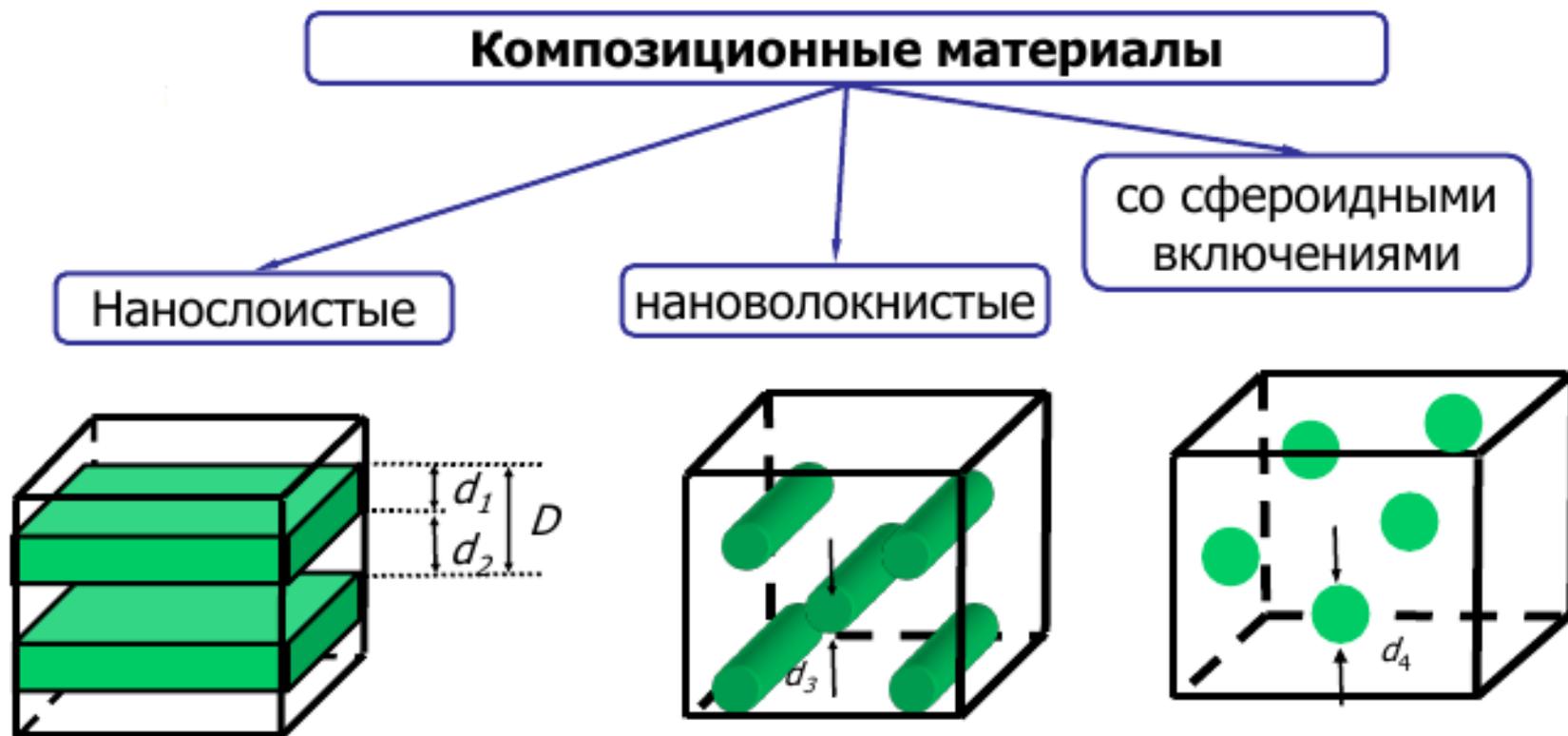
Поверхностные эффекты

**Механические
свойства: модуль
упругости, предел
текучести, ...**

**Электрические
и магнитные
свойства:
электро-
проводность,
сопротивление,
...**

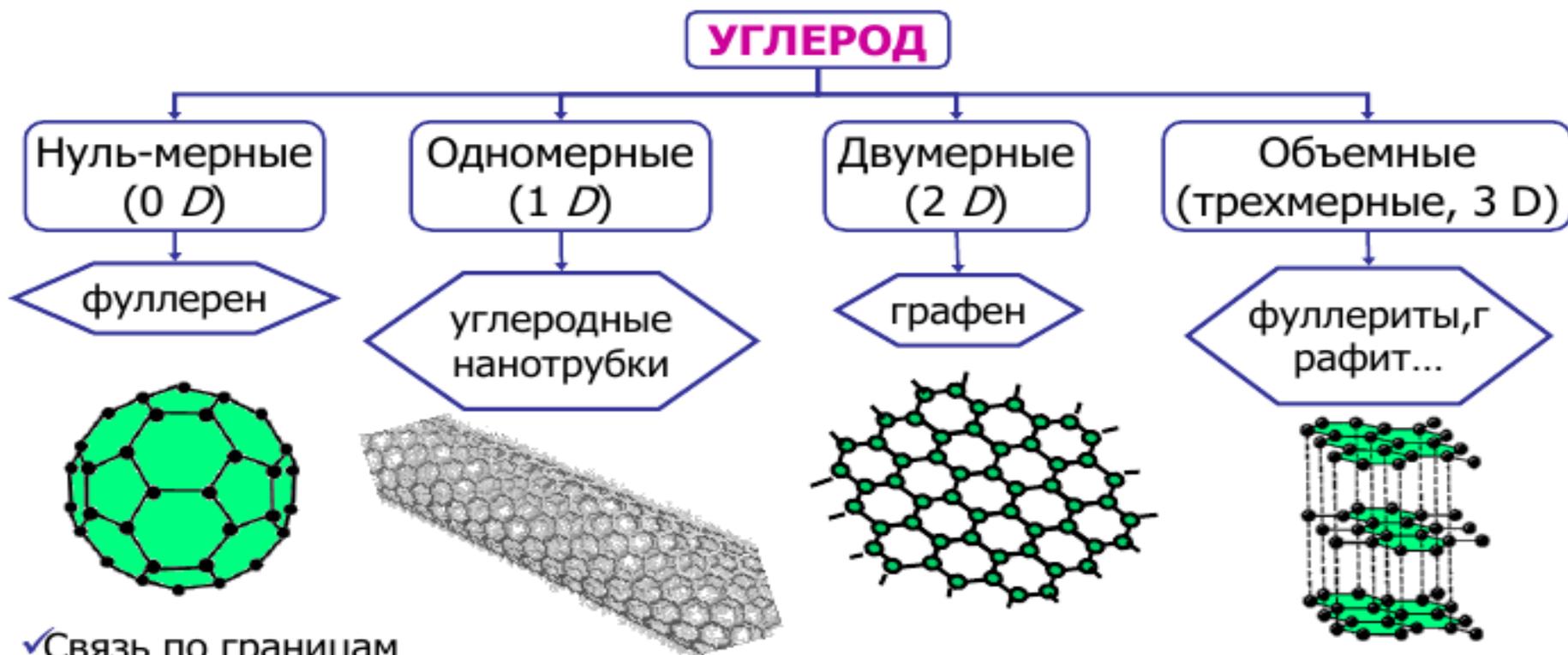
**Термодина-
мические
свойства:
T фазовых
переходов,
T плавления, ...**

Структура композиционных материалов



D – периодичность чередования слоев; d – характерные размеры отдельных морфологических единиц

Углеродные наноматериалы



✓Связь по границам шестиугольник-шестиугольник: двойная (0.139 нм)

✓Связь по границам пятиугольник-шестиугольник: одинарная (0.144 нм)

✓Каждый атом имеет 2 одинарных и одну двойную СВЯЗИ

Графитоподобные структуры

расстояние между атомами 0,142 нм
между слоями 0,335 нм

Некоторые применения наночастиц

- ✓ носители лекарств для наномедицины (Fe_2O_3)
- ✓ очистка воды и воздуха (Al , Fe)
- ✓ биодобавки (профилактики и лечение (Ag))
- ✓ добавки в косметич. средства, мази, крема (TiO_2 , ZnO , CeO_2)



- производство противомикробных покрытий, лаков и красок (Ag , TiO_2 , ZnO , C_{60})
- добавки в зубные пасты (ZnO , SiO_2).
- ✓ изготовление стоматологических протезов
- ✓ биосовместимые покрытия (силикаты)

- **Идеальный нанокристалл** — это трёхмерная частица совершенной структуры, лишенная всех дефектов строения, скорее это математический объект, имеющий полную, свойственную ему симметрию, идеально гладкие грани и т. д. Идеальный нанокристалл (кристалл) является теоретической моделью, широко используемой в теории твёрдого тела.
- **Реальный нанокристалл** всегда содержит различные дефекты, неровности на гранях и пониженную симметрию вследствие воздействия окружающей среды. Реальный нанокристалл вообще может не обладать кристаллографическими гранями, но у него сохраняется главное свойство — **закономерное положение атомов в решётке.**
- **Основной отличительный признак свойств** кристаллов в том числе и нанокристаллов — их **анизотропия**, то есть зависимость их свойств от направления, тогда как в изотропных (жидкостях, аморфных твёрдых телах) или псевдоизотропных (поликристаллы) телах **свойства от направлений не зависят.**

Основные физические причины изменения свойств наноматериалов

Большая доля приповерхностных атомов

- ненасыщенность атомных связей у поверхности
- искажения решетки у поверхности
- эффективный сток для кристаллических дефектов
- поверхностные эффекты механических свойств
- тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью

Увеличение объемной доли границ раздела

- неравновесность границ зерен
- упругие дальнедействующие напряжения
- искажения кристаллической решетки у границ (вплоть до потери дальнего порядка)
- повышение микротвердости

Облегченность миграции атомов

Более выраженные силы притяжения между атомами

Склонность к самоорганизации кластерных структур

Зависимость процессов переноса от размера и формы при $D < L_e$

L_e - эффективная длина свободного пробега носителей (длина пробега дислокаций, диффузионная длина и т.п.)

(рассеяние, рекомбинация, отражение на границах)

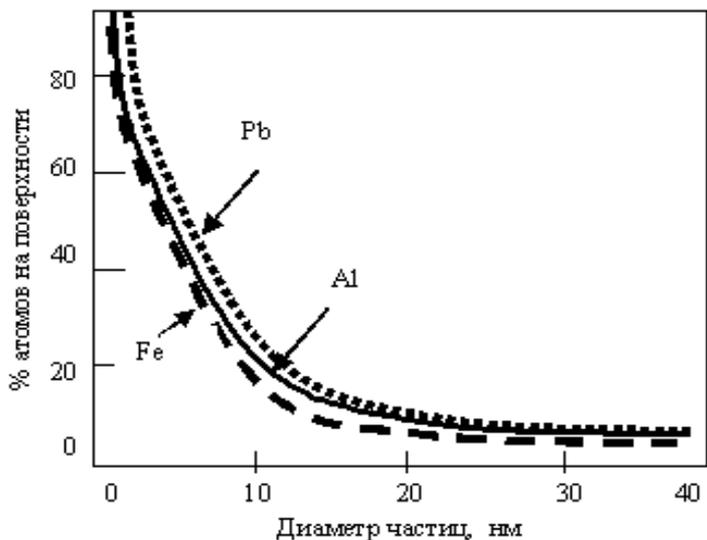
Возможность проявления квантовых эффектов при D соизмеримым с λ_B

у электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$, где m_e - эффективная масса электрона, E - энергия Ферми,

λ_B для металлов $\approx 0,1 \dots 1$ нм, для ряда полупроводников и тугоплавких соединений $\approx 10 \dots 100$ нм

Для любой частицы с малой энергией $\lambda_B = h / mv$, где m и v - масса и скорость частицы, а h - постоянная Планка

Наночастицы и их поверхность



На рис. представлен график зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al.

Наночастицы (ГЦК) чистых металлов, такие как Au_{55} , обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. Их можно стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность.

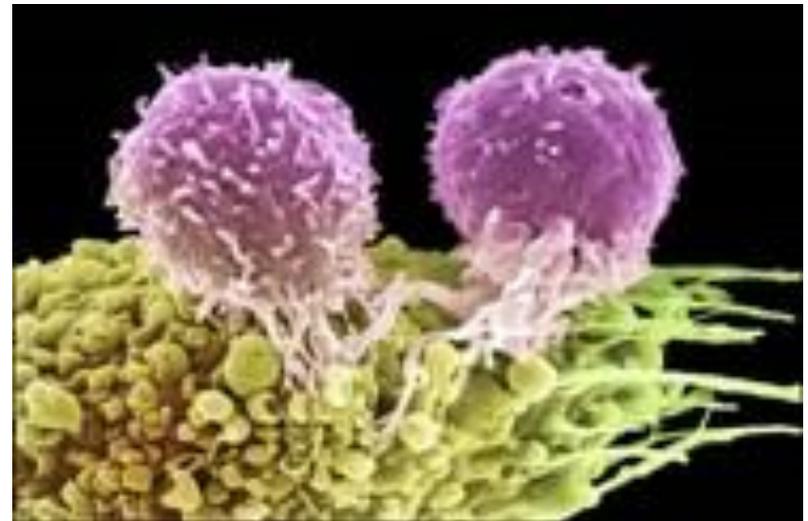
Конфигурации атомных кластеров, в которых электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому повышению энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера **рост упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии**, следствием чего является дестабилизация структуры.

Продукт и области применения биочипов.

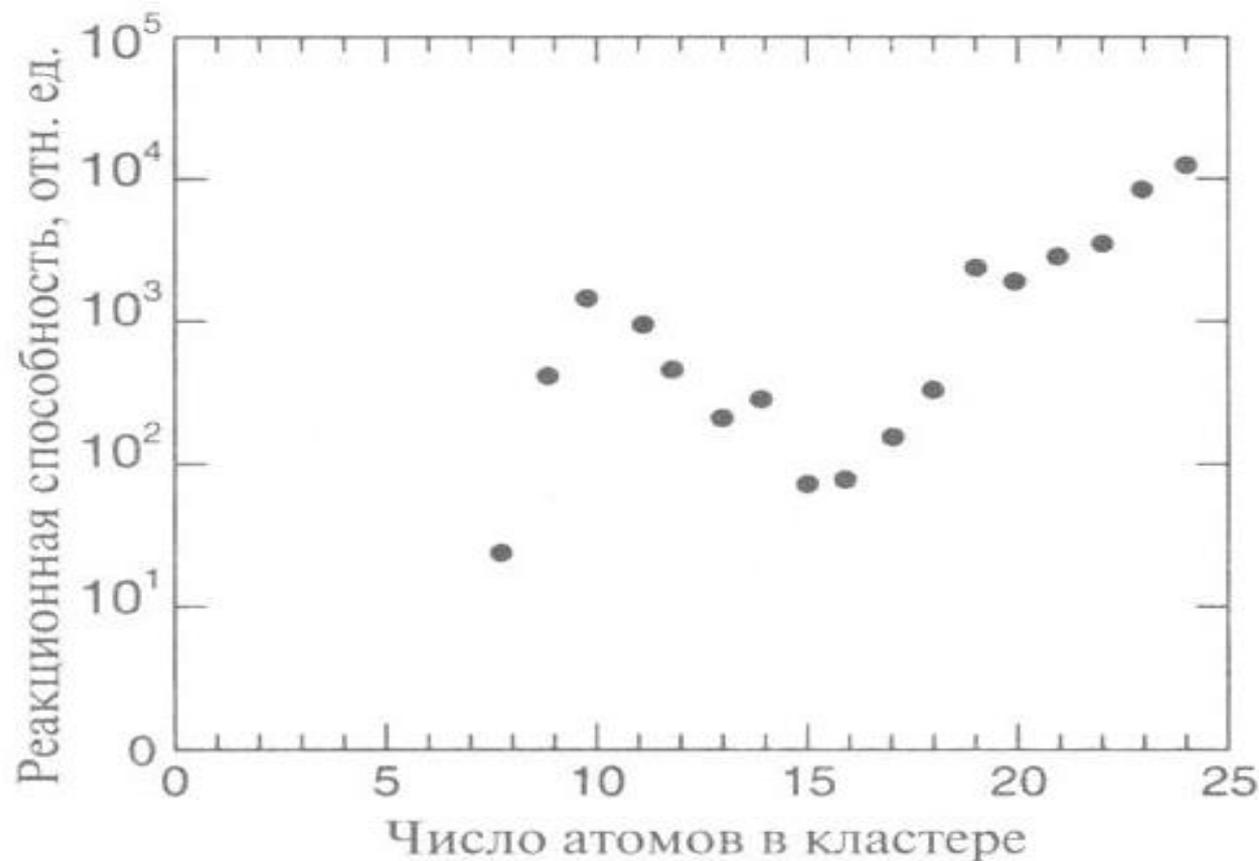
● **Решаемая проблема:** определение иммунофенотипа клеток рака молочной железы (необходимо для назначения дальнейшего лечения)

● **Разработка** позволяет оптимизировать процесс анализа антигенного статуса опухоли рака молочной железы, сократив при этом время и стоимость исследования, не потеряв в информативности.



Реакционная способность

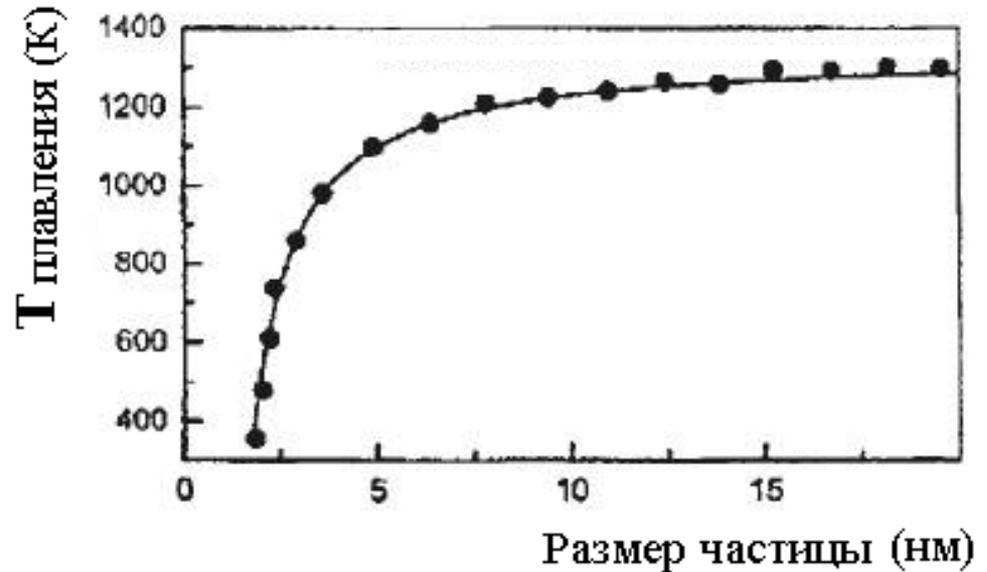
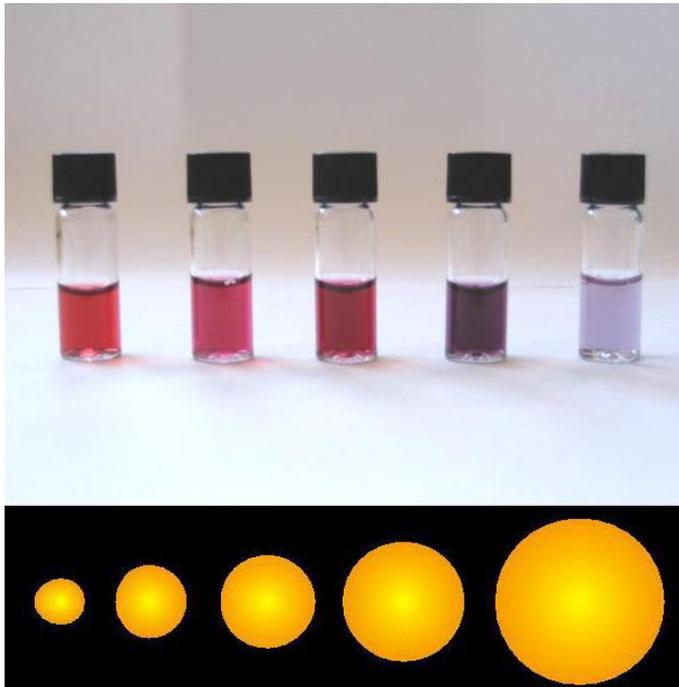
Зависимость скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа.



Частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

Свойства наноматериалов

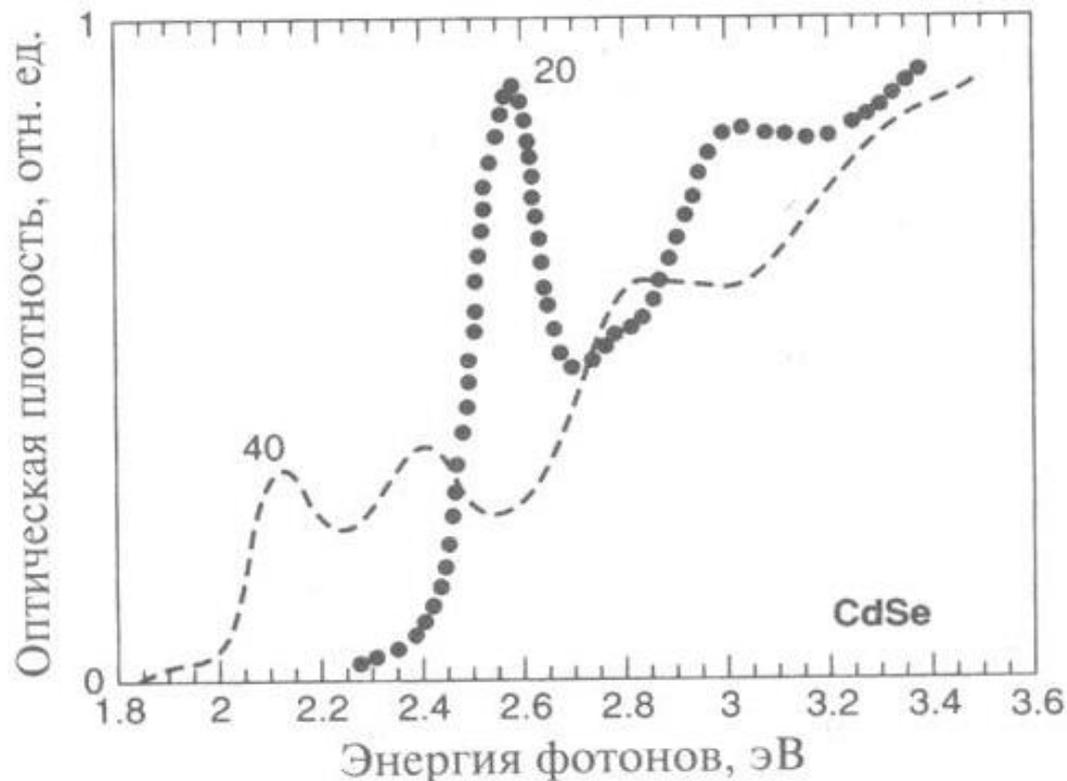
- Большая роль поверхностных эффектов
- Зависимость **свойств** от **размера** частиц
- Высокая реакционная способность
- Способность к взаимодействию с живыми системами



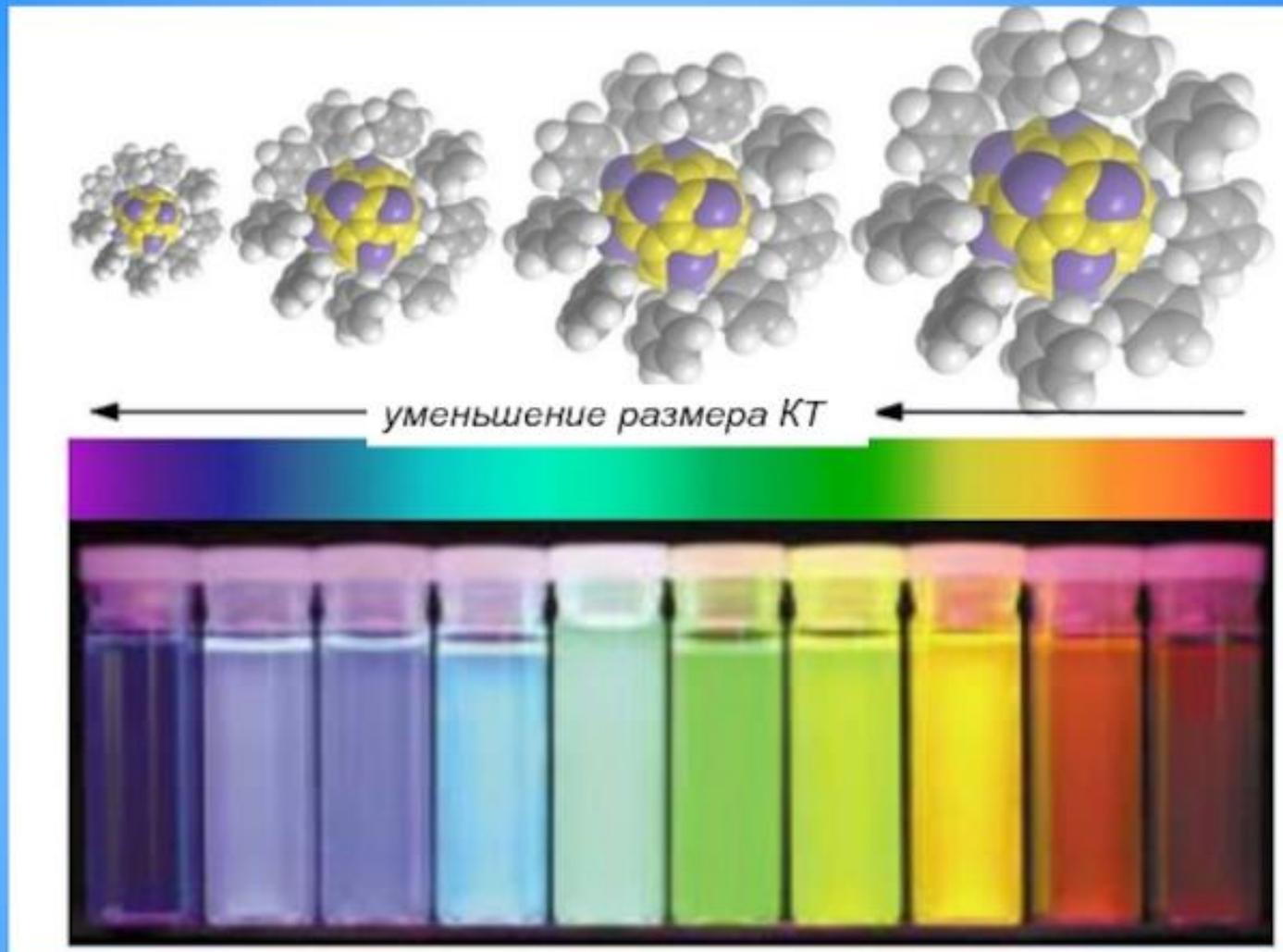
Зависимость $T_{\text{пл.}}$ золота от размера частиц

Оптические свойства

Оптические спектры поглощения наноматериалов - **существенный сдвиг в сторону уменьшения длин волн (в голубую сторону спектра)** при уменьшении размера частиц.



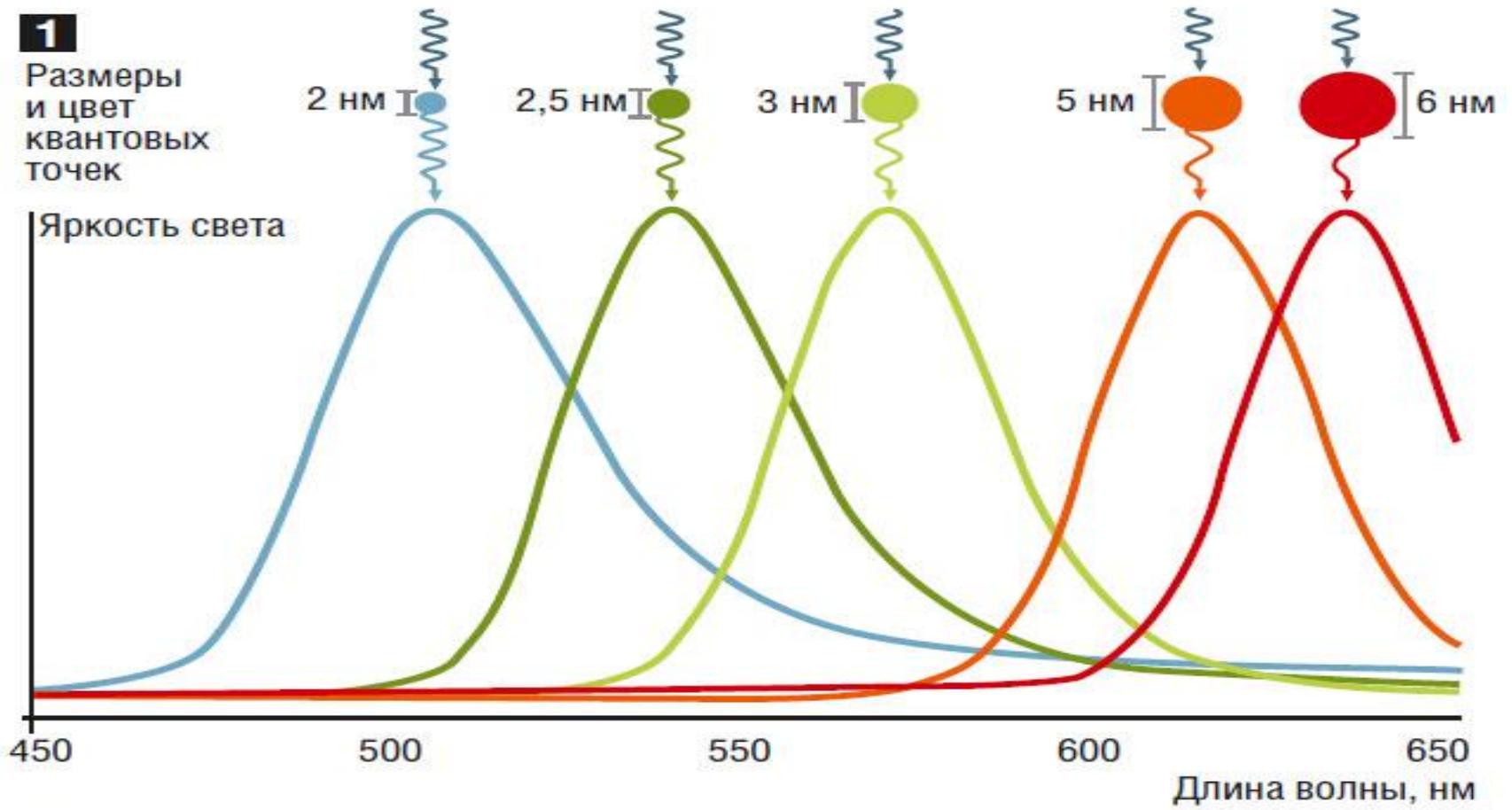
Спектр поглощения наночастиц **CdSe** размером **20 Å** и **40 Å** при температуре **10 К**.



Изменение цвета коллоидного раствора частиц селенида кадмия - CdSe в оболочке селенида цинка - ZnSe в зависимости от размера квантовых точек.

1

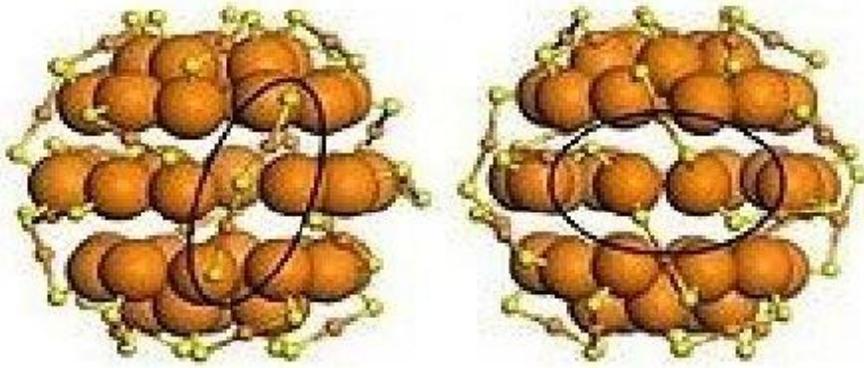
Размеры и цвет
квантовых точек



2



Наночастицы Au



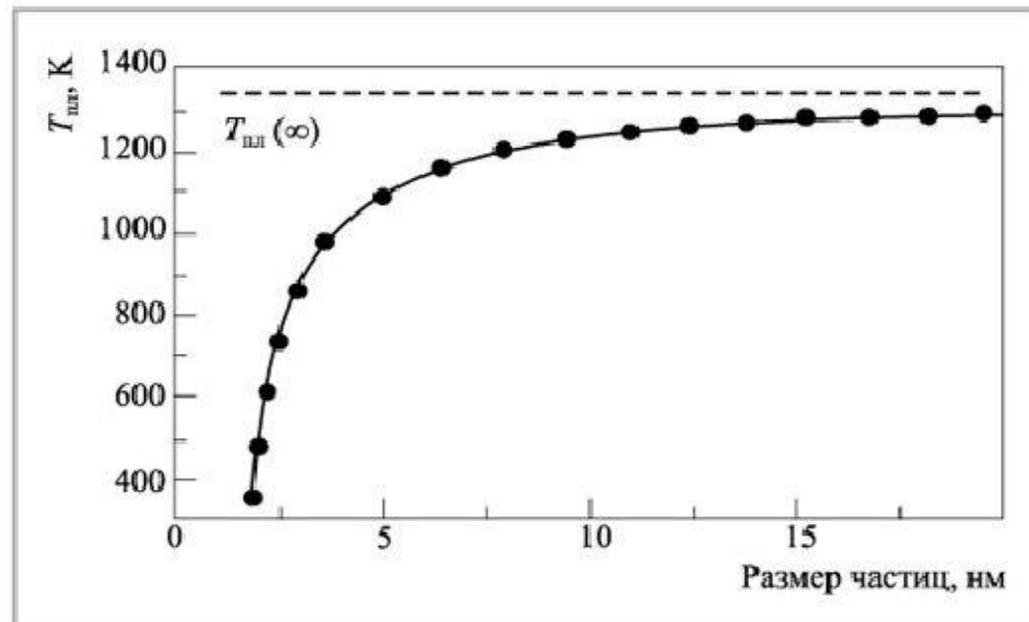
Структура наночастицы золота, состоящей из 102 атомов (ядро-79 атомов; «оболочка»-23 атома)

Ядро- усеченный десятигранник, образованный двумя пирамидами, в основании которых лежат пятигранники.

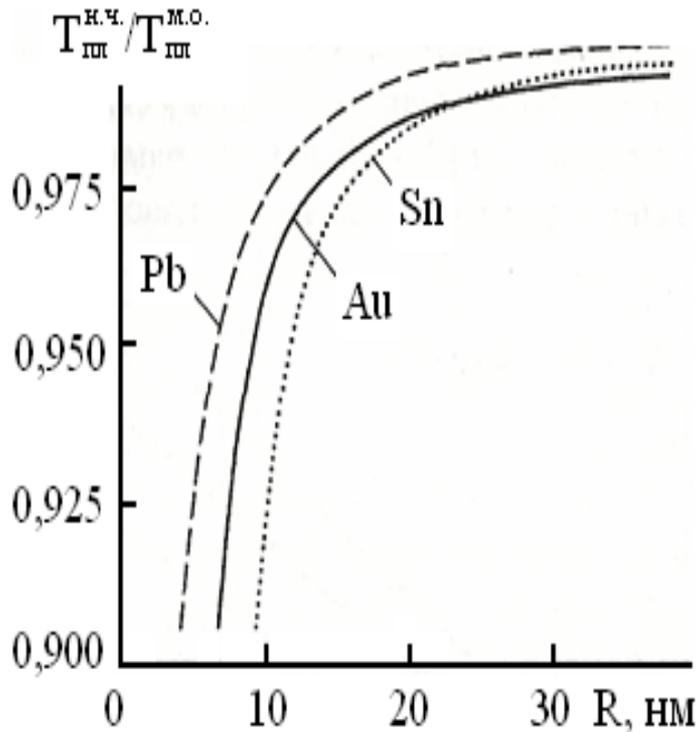
Свойства наночастиц сильно отличаются от свойств объемных образцов металла. Например, обычное золото является диамагнетиком, т. е. совсем не проявляет магнитных свойств, а наночастицы золота ведут себя как ферромагнетики;

Зависимость температуры плавления золота от размера частиц.

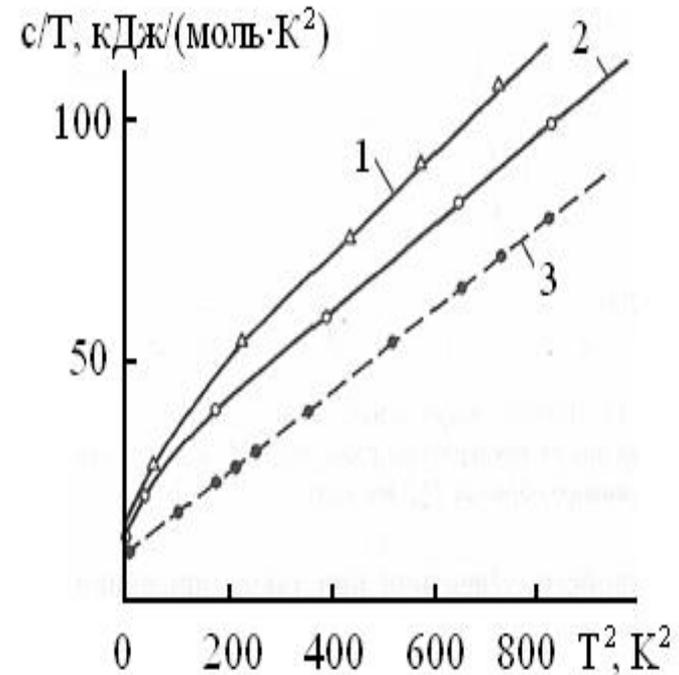
Температура плавления обычного золота ~1064°C



Физические свойства нанодисперсных материалов

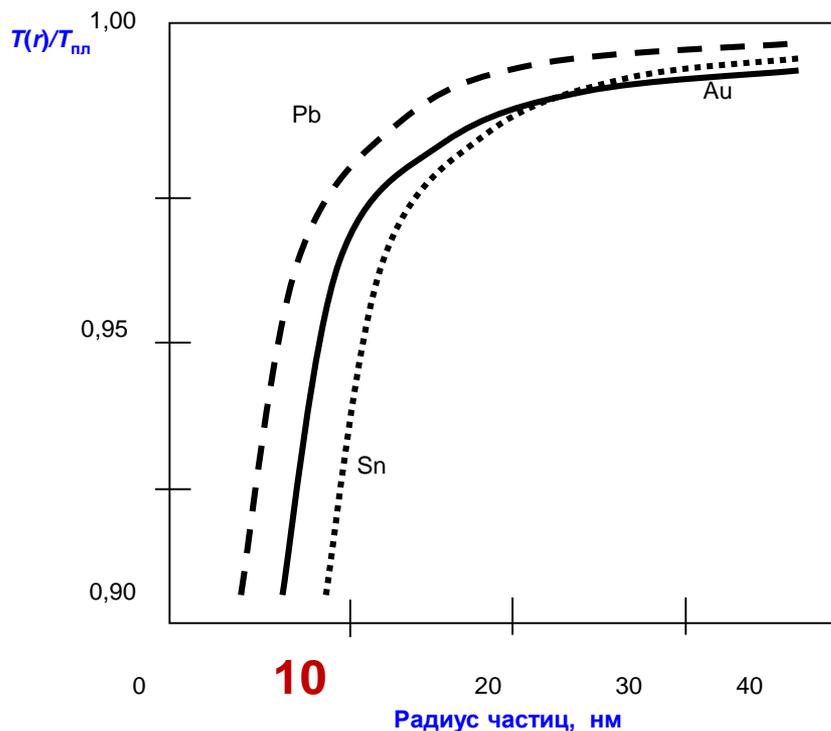


При уменьшении размера частиц наблюдается понижение температуры плавления



Теплоемкость наночастиц Pd диаметром 3(1) и 6,6 нм (2), а также массивного образца Pd

Температура плавления наночастиц

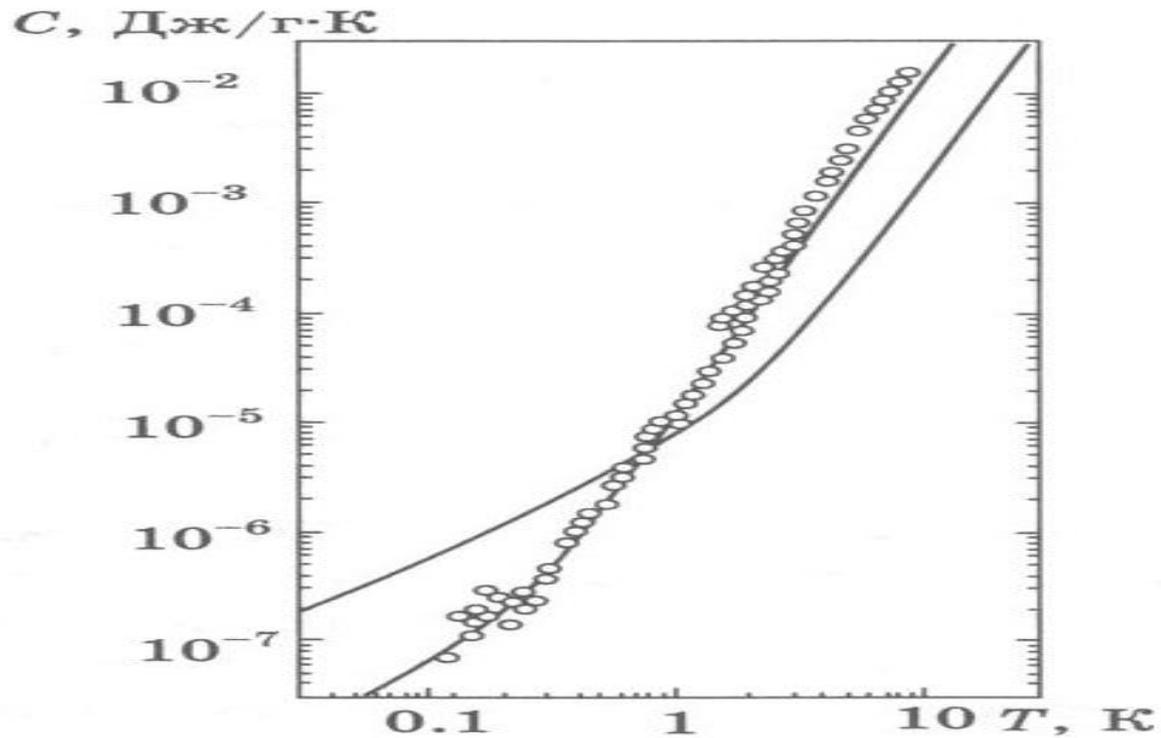


Экспериментальное понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, Bi, Ga, Au.

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером. Обусловленное размерным эффектом **заметное понижение температуры плавления** наблюдается, когда размер наночастиц становится **меньше 10 нм** (рис.)

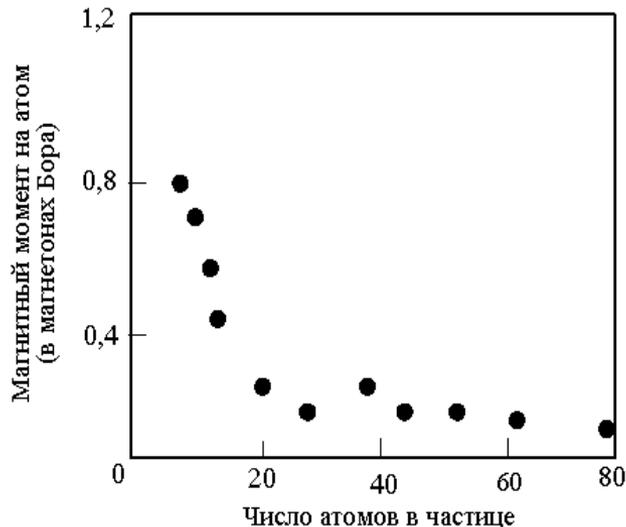
Графики - это зависимости отношения температуры плавления наночастицы $T(r)$ к температуре плавления объемного материала $T_{пл}$ от радиуса частицы r для наночастиц **свинца, олова и золота**

Тепловые свойства



Удельная теплоемкость C наночастиц серебра диаметром 10 нм (символы «o» и аппроксимирующая сплошная линия) и крупнокристаллического серебра (сплошная линия) при $T \leq 10$ К.

Магнитные свойства наночастиц



Зависимость магнитного момента наночастиц от количества атомов в частице

Ионы **переходных элементов** (железо, марганец и кобальт), у которых внутренние *d* орбитали заполнены лишь частично, обладают **ненулевым магнитным моментом..**

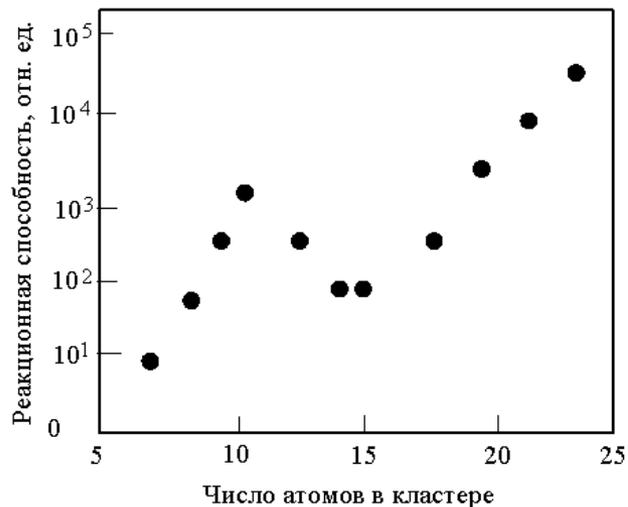
В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может **выстроить все моменты в одном направлении** по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным **ненулевым магнитным моментом**; говорят, **что он намагничен.**

Однако измеренный магнитный момент частиц обычно оказывается **меньше**, чем ожидается при полностью сонаправленном положении элементарных моментов в кластере, т.к. **атомы в кластере колеблются**, причем энергия колебаний увеличивается с ростом температуры → **разупорядочивание магнитных моментов кластера.**

Полный магнитный момент понижается при повышении температуры, точнее, он обратно пропорционален температуре. Этот эффект называют **суперпарамагнетизмом.**

Важное свойство наночастиц – это наличие **полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов.**

Реакционная способность наночастиц



Из-за того, что **электронная структура наночастицы зависит от ее размеров**, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров.

Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов.

Изучение взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом показало, что **кластеры Al₁₂, Al₂₄, Al₁₉, Al₂₀ интенсивно взаимодействуют с кислородом**, а **кластеры Al₁₃ и Al₂₃ практически не взаимодействуют с кислородом**.

Такие результаты являются явным свидетельством **зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них**.

На рис. приведен график зависимости скорости **реакции железа с водородом** от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

Обнаружена высокая каталитическая активность у наночастиц золота с размером **менее 3–5 нм**, имеющих в отличие от ГЦК решетки объемного материала **икосаэдрическую** структуру. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов.

Почему? Вопрос на самостоятельное размышление .

Сочетание в нанокристаллических материалах

**высокой твердости с пластичностью
обычно**

**объясняют затруднениями в активации
источников дислокации из-за малых
размеров кристаллитов,
с одной стороны, и наличием
зернограничной диффузионной
ползучести, с другой стороны.**

Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5-6 порядков превосходящей таковую в поликристаллических материалах.

Дискуссионный вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о *неравновесном метастабильном состоянии*, предполагается, что в соответствии ему можно поставить некоторое реально существующее *равновесное состояние* - например, *метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию* соответствует равновесное *жидкое состояние (расплав)*.

***Особенность
нанокристаллического
состояния:***

отсутствии соответствующего ему
***по структуре и развитости границ
равновесного состояния по
сравнению с другими известными
неравновесными метастабильными
состояниями вещества***

Нанокристаллические материалы

представляют собой особое состояние конденсированного вещества - **макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до **нескольких нанометров**.**

Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

***Главный вопрос при изучении
нанокристаллического состояния:***

*существует ли резкая, отчетливая граница между
состоянием массивного вещества и
нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый
критический размер зерна или частицы, ниже которого
проявляются свойства, характерные для
нанокристалла, а выше -
для массивного (объемного) вещества?
Является ли с точки зрения термодинамики переход от
массивного вещества к нанокристаллическому
фазовым переходом первого рода?*

*На первый взгляд переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зерен в **компактных наноматериалах.***

Однако все без исключения экспериментальные исследования выполнены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зерен и вполне естественно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый переход, если таковой имеется.

Доказательным мог бы быть эксперимент по выявлению размерного эффекта, проведенный на серии материалов одинакового химического, но разного гранулометрического состава, причем каждый из этих материалов должен состоять из частиц или зерен только одного размера.

Лишь в таком эксперименте можно полностью исключить влияние дисперсии размера частиц и определить, является ли размерная зависимость того или иного свойства непрерывной и гладкой или же она имеет скачки, изломы и другие особенности.

Пока такой эксперимент не реализован.

Гораздо более важным является то, что в поведении нанометрических объектов кроме **размерных эффектов начинают проявляться и **квантово-механические.****

Например, в малых частицах электроны не могут больше находиться в непрерывных энергетических зонах (как это имеет место в обычных твердых телах), а вынуждены занимать лишь немногочисленные узкие энергетические уровни, структура которых определяется размерами частицы.

Такое ограничение резко меняет сам механизм электропроводности рассматриваемого материала, поскольку она становится квантованной величиной, т.е. начинает зависеть от заселенности уровней, которая сама меняется дискретно.

Затем при самом небольшом изменении размеров начинается коллективное движение электронов по так называемой баллистической моде со скоростью, значительно превышающей термически равновесную.

Это движение происходит почти без рассеяния и характеризуется очень низкими омическими потерями и высоким потенциалом, в результате чего в устройствах достигаются очень высокие плотности тока и скорости переключения.

Поскольку именно электронные уровни энергии определяют оптические свойства вещества, изменение размера микрочастиц

дает возможность

регулировать поглощение и испускание света,

т.е. изменять, например, флюоресценцию

полупроводниковых квантовых точек в широком

диапазоне длин волн: от видимого спектра до ближнего инфракрасного.

Существование **коллективных возбужденных состояний поверхностных электронов (поверхностных плазмонов)** также обеспечивает *особые свойства НМ.*

Особенно сильно такие эффекты проявляются в биохимических структурах при преобразовании химической энергии в кинетическую (механизм действия молекул миозина и т.п.).

Поверхностные плазмоны играют важную роль в поглощении и распределении энергии фотонов внутри биологических структур разных типов для процессов передачи нервных сигналов (например, в механизме действия родопсина в бактериях или в клетках воспринимающей системы органов зрения).

*P.S.: именно плазмонный резонанс в наночастицах золота придает **знаменитую золотистую окраску прекрасным стеклянным витражам Средневековья.***

Класс объектов	Область применения
Нанопорошки, наночастицы в растворе	Краски, косметические кремы (от загара)
Нанотрубки, нанопроволоки	Углеродные нанотрубки
Простые слои и покрытия нанометрической толщины (например, получаемые адсорбцией из раствора, во многих случаях из молекул с заданной ориентацией, благодаря самоорганизации и т.д.)	Алмазные пленки на разнообразных поверхностях, монослойные покрытия в молекулярной электронике, защитные покрытия, солнечные батареи
Трехмерные слоистые структуры	Магнитные запоминающие устройства
Трехмерные периодические и случайные образования информации	Кристаллизованные белки, трехмерные устройства молекулярной записи

Класс объектов	Область применения
Линейные цепочки (например, ДНК)	Информационные молекулы
Поверхностные структуры с незначительной глубиной	Новейшие микроэлектронные устройства, наномеханические устройства
Многослойные покрытия, получаемые различными методиками	Так называемые поверхностные лазеры с вертикальным резонатором (VSCEL)
Развитые трехмерные структуры, не обладающие способностью к самовоспроизведению или саморепликации	Манипуляции с ДНК, биомолекулярные компьютеры, наномшины
Развитые трехмерные структуры, обладающие способностью к самовоспроизведению (саморепликации)	Самовоспроизводящиеся нанороботы

- **По химическому составу и распределению фаз** можно выделить три типа структуры:
 - *однофазные,*
 - *статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела,*
 - *матричные многофазные.*
- **По форме** выделяют три типа структуры:
 - *пластинчатая,*
 - *столбчатая,*
 - *содержащая равноосные включения.*

Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела).

Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих и т.д.

Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие **поверхностей раздела**

(межзеренных границ и тройных стыков - линий встречи трех зерен).

Показано, что если твердое тело состоит из кристаллитов размером несколько нанометров (< 10 нм), то доля поверхностей раздела или доля областей с разупорядоченной структурой весьма велика (до 50%).

Рост этой доли с уменьшением размера зерен - один из факторов, определяющих **неравновесное состояние наноматериалов** за счет увеличения избыточной свободной поверхностной энергии.

Также значения межфазной и граничной поверхностной энергии наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов.

*Надежные опытные данные об энергетических характеристиках поверхностей раздела в наноматериалах **практически отсутствуют.***

- 1. с каждым свойством вещества связана характеристическая или критическая длина.**
- 2. междисциплинарный характер - нанотехнологиями занимается множество разных отраслей знаний, что несколько осложняет понимание и использование исследователями в одном из разделов нанонауки результатов, полученных в другом разделе.**

Пример:
электросопротивление вещества возникает в результате рассеяния электронов проводимости на колеблющихся атомах или примесях. Оно характеризуется *длиной свободного пробега*, то есть средним расстоянием, пролетаемым электроном между двумя отклонениями от прямолинейной траектории. **Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне.**

Один из наиболее важных примеров такого поведения демонстрируют частицы полупроводника с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки в зоне проводимости.

*Это основа **квантовых точек**, одной из весьма развитых нанотехнологии, лежащей в основе лазеров на квантовых точках, использующихся сейчас для чтения компакт-дисков **(CD)**.*

*Если размеры трехмерной наноструктуры имеют порядок нанометра только в одном измерении, такая структура называется **квантовым колодцем**. Его электронная структура сильно отличается от таковой у образцов, имеющих **нанометровые** размеры по двум измерениям и называющихся **нанопроволоками**. **Квантовые точки** имеют нанометровые размеры по всем трем измерениям. Зависимость электронных свойств от размера приводит к **существенным изменениям оптических характеристик нанобразцов**.*

Опасности нанотехнологий



- **Маленькие размеры:**
 - **70нм** – могут проникать в легкие
 - **50нм** – в клетки
 - **30 нм** – в кровь и клетки мозга
- **Хорошие адсорбенты -> могут быть носителями токсинов (TiO вызывает патологию внутренних органов, ехр. на рыбах)**
- **Защитные силы организма не распознают их из-за маленького размера**
- **Долговременное действие на организм еще не исследовано**

Спасибо за внимание !