

НаноОлимпиада-2009

(a) (b)



(c)



(b)



(d)

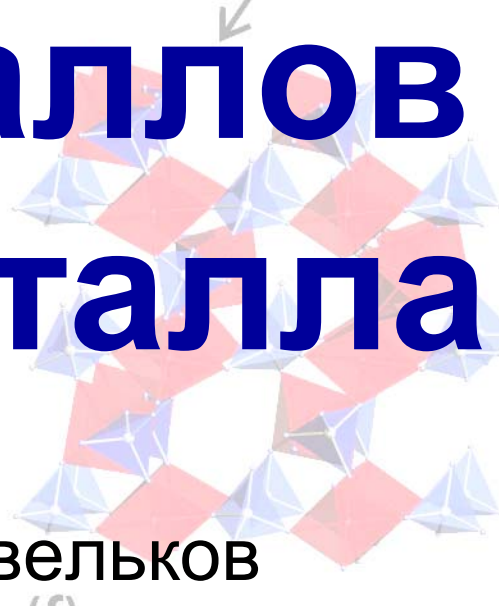


От кристаллов к нанокристаллам

(e)



(f)



А.В. Шевельков
Химический факультет МГУ

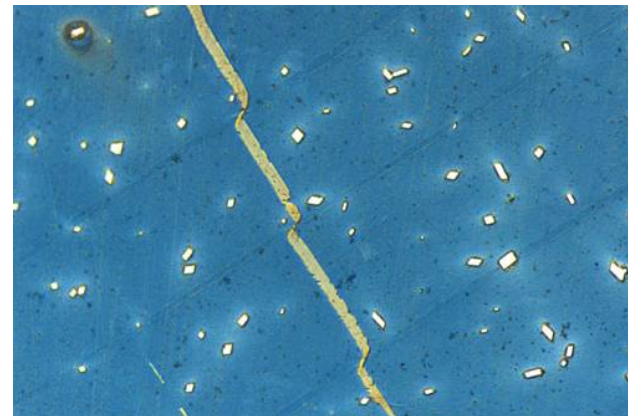
Разнообразие кристаллов



Кварц (горный хрусталь)



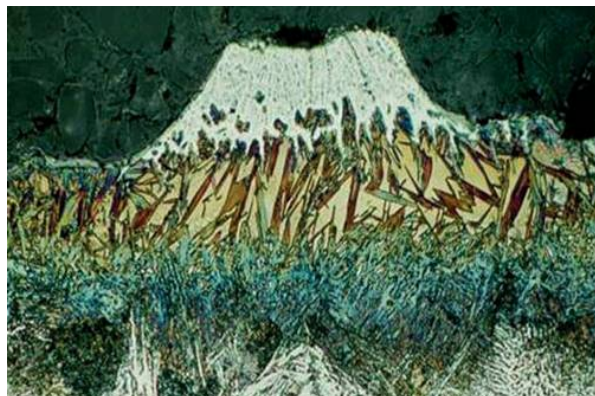
Флюорит



Кристаллы Fe в метеорите



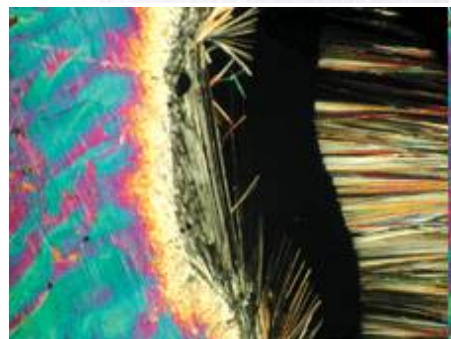
Шпинель



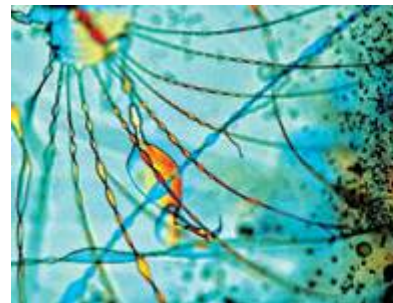
Кристаллы Fe_3C в стали



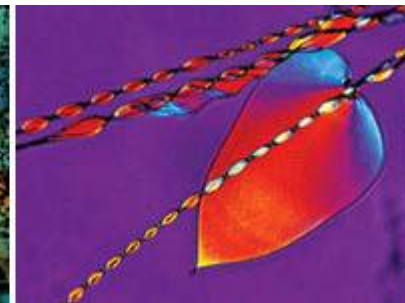
Гранаты



Нафталендиол



$BaCO_3$



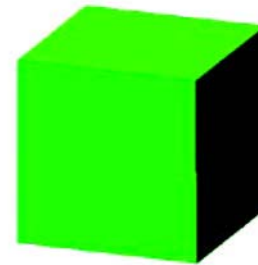
SiO_2

(в поляризованном свете)

Основные понятия

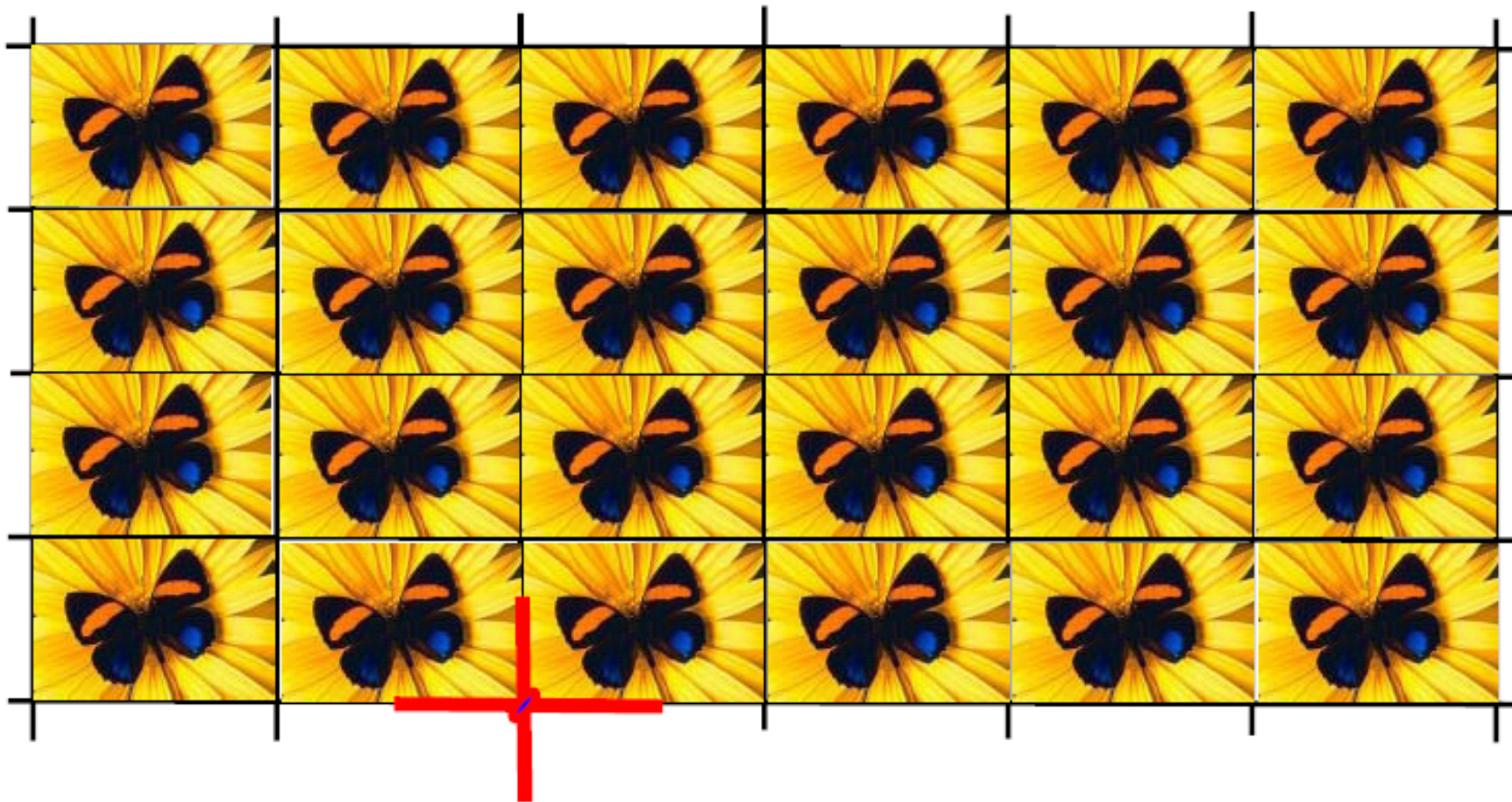
Кристалл –
это бесконечная периодическая структура,
т.е. «фигура», составленная из атомов

Как любая геометрическая фигура,
кристалл обладает симметрией



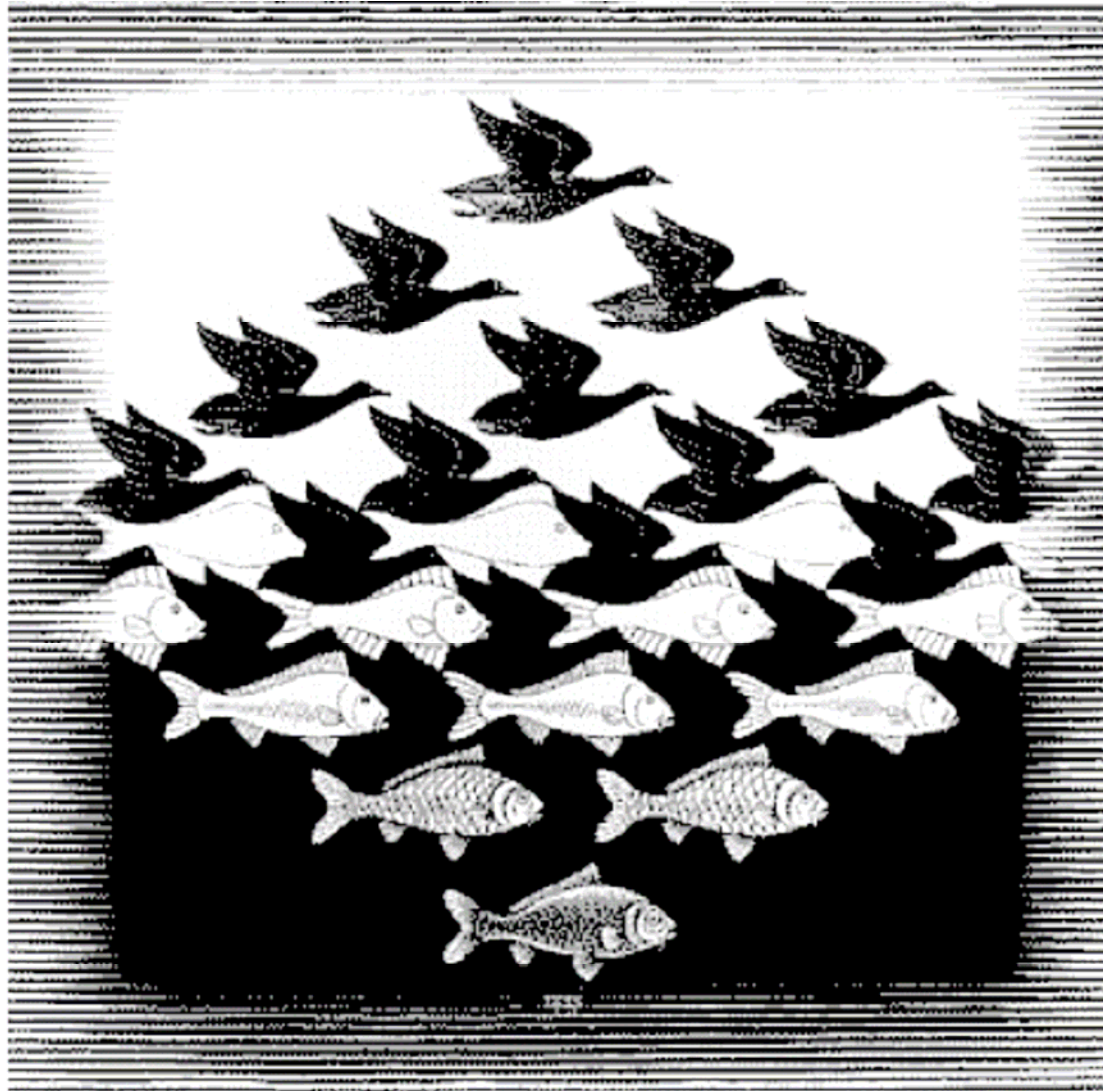
Совокупность всех операций симметрии
кристалла - *пространственная группа*

Периодическое повторение



Узлы кристаллической решетки

Иллюзия периодичности



М.Эшер, «Воды и небеса», 1938 г.

Элементарная ячейка и трансляция

Симметрия кристалла определяется совокупностью закрытых (точечных) и открытых (трансляционных) элементов симметрии

Открытые элементы симметрии кристаллов

- 1. Параллельный перенос (translation)**
- 2. Скользящее отражение (glide plane)**
- 3. Винтовое движение (screw axis)**

могут существовать только в бесконечных периодических фигурах

Элементарная ячейка –
наименьший повторяемый трансляционно фрагмент

Описание кристалла – элементарная ячейка

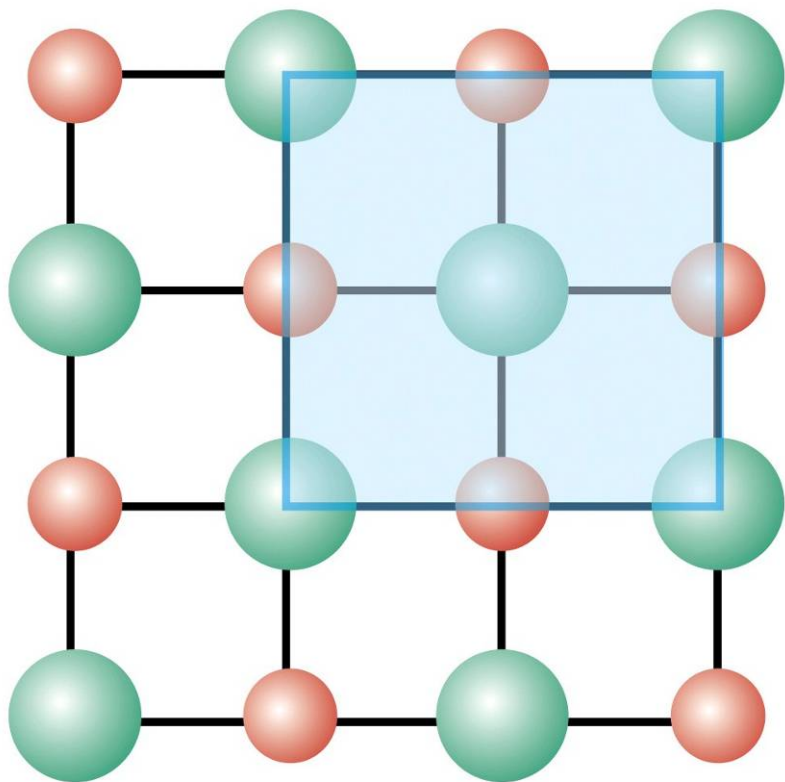


Figure 3-1a
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

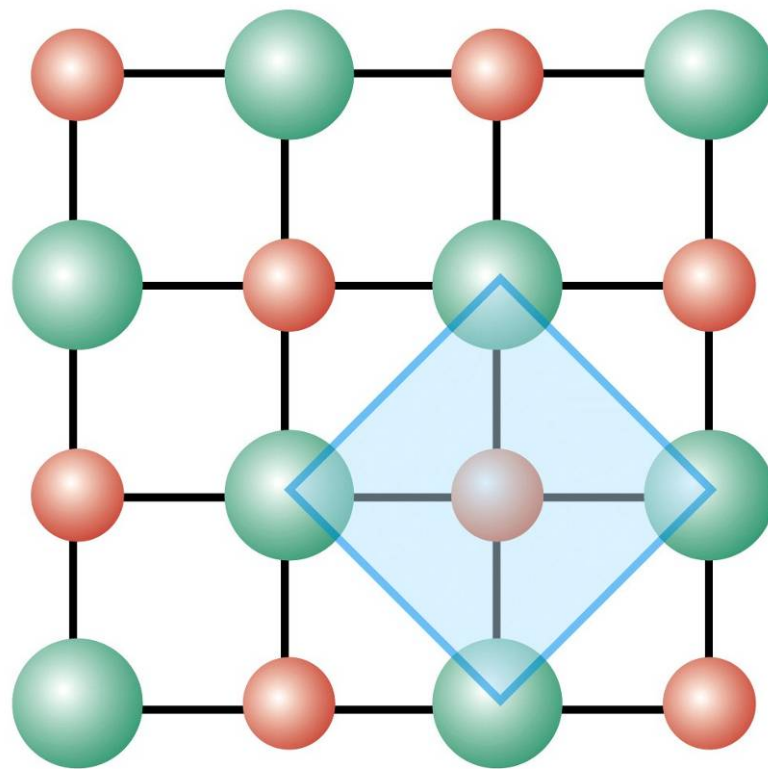


Figure 3-1b
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Выбор элементарной ячейки – наименьшего повторяемого фрагмента

Сингония – параметрическое описание кристалла

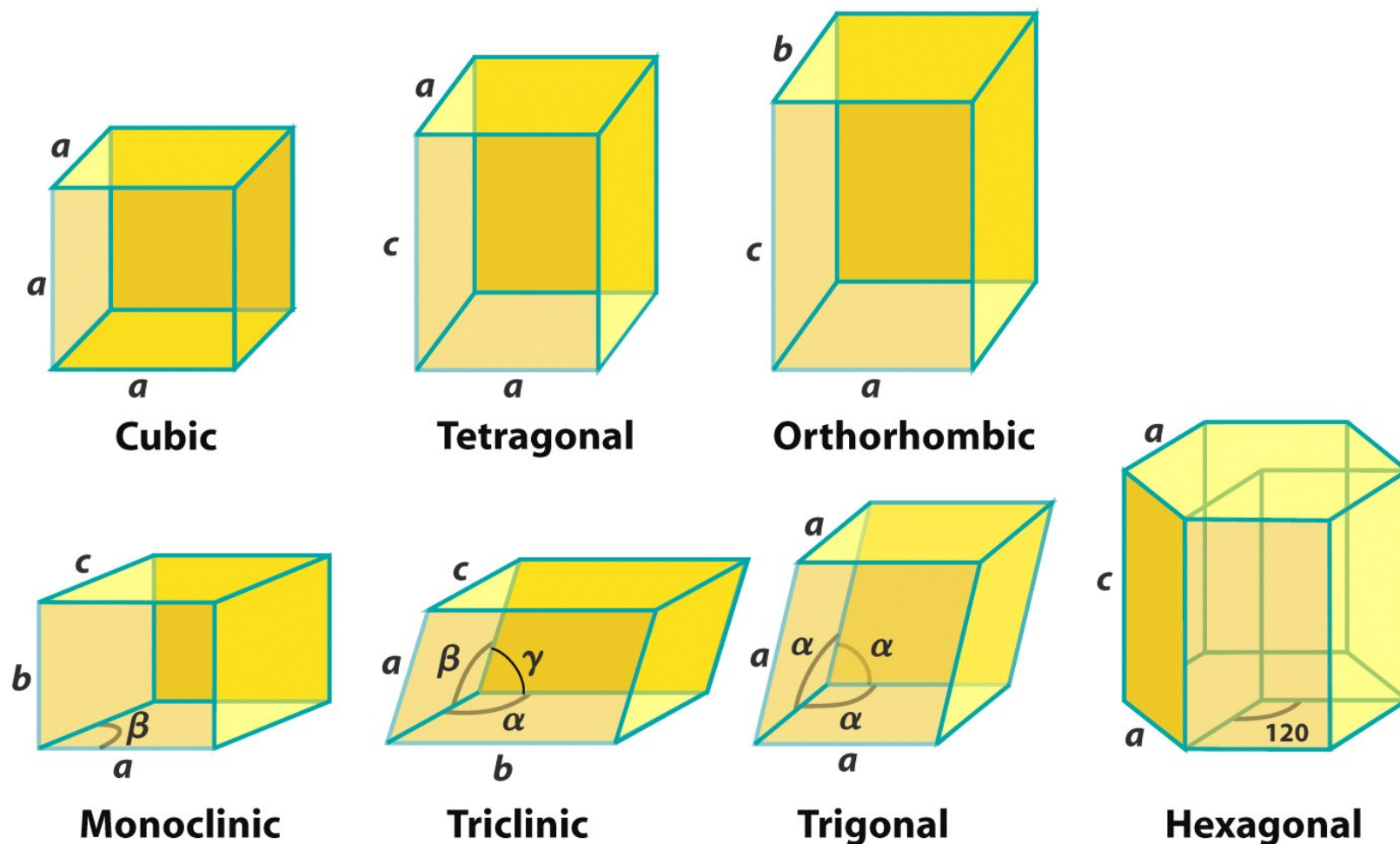


Figure 3-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Симметрия, пространственные группы, размер

Набор всех операций симметрии для данного кристалла определяет *пространственную группу*

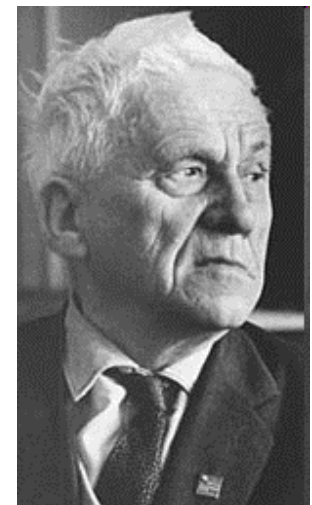
Всего 230
пространственных групп



Евграф Степанович
Федоров

От микро к макро!

Атом:	0.1-0.2 нм
Элементарная ячейка:	0.5-2 нм
Кластер атомов:	1-5 нм
Наночастица:	5-200 нм
Кристалл:	50-10 ⁷ нм



Николай Васильевич
Белов

Описание кристаллической структуры:

1. Сингония и пространственная группа
2. Параметры элементарной ячейки
3. Координационное число атомов

Кубические структуры металлов

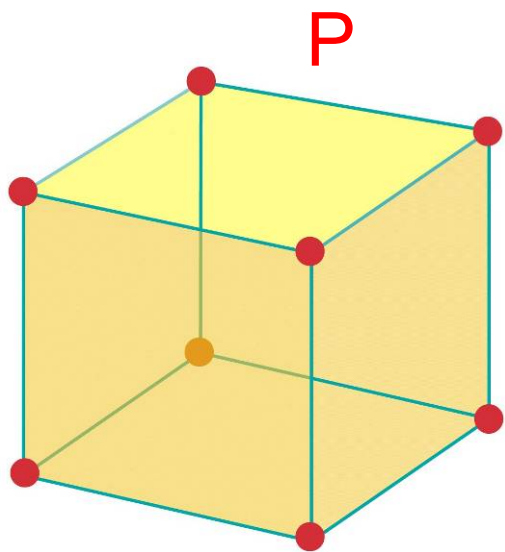


Figure 3-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

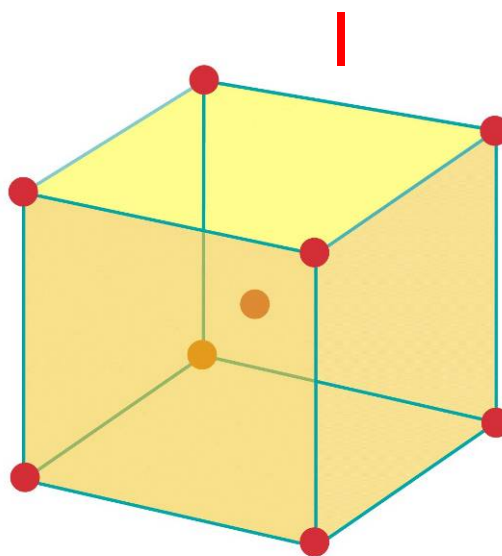


Figure 3-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

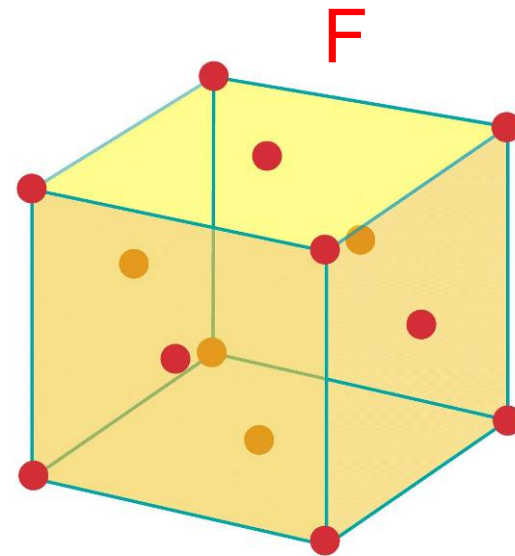
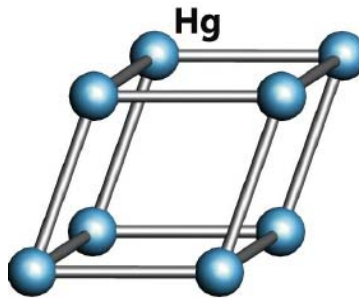
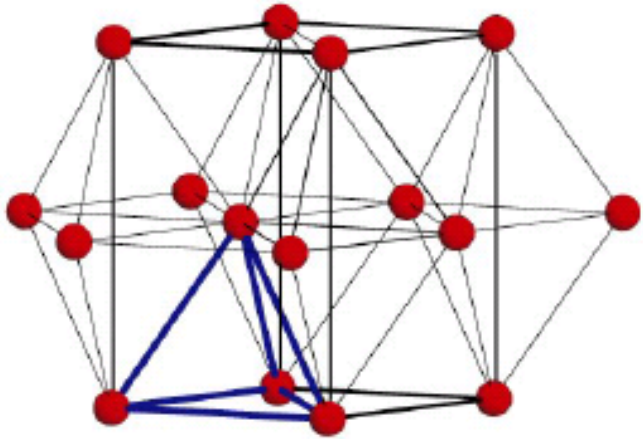


Figure 3-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

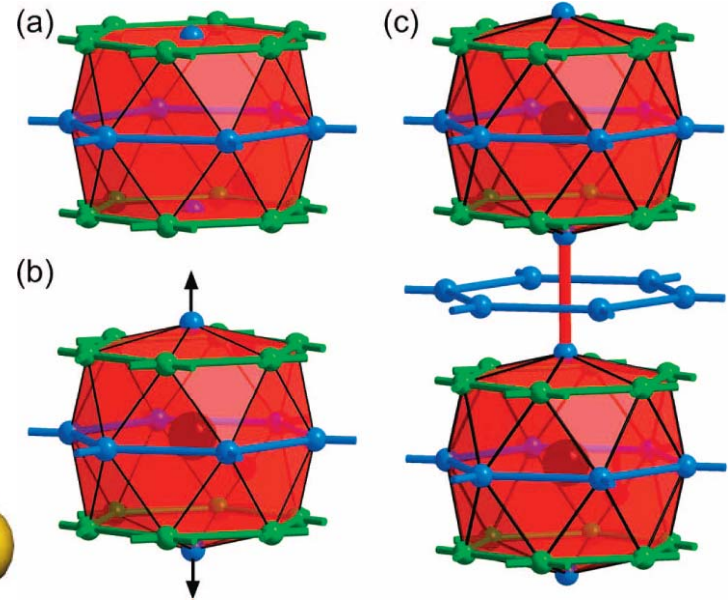
- P** очень редкий структурный тип, пример: α -Po
I Fe, Cr, W, Na, K, Ba
F Cu, Ag, Au, Ni, Pt, Al, Pb

Металлы и сплавы

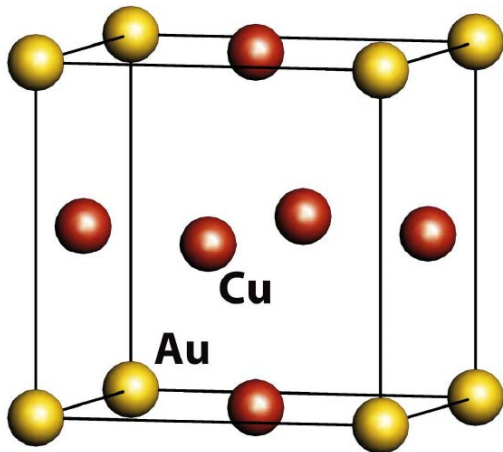
Гексагональная структура металлов:
Mg, Zn, Ti, Co, Be, Cd



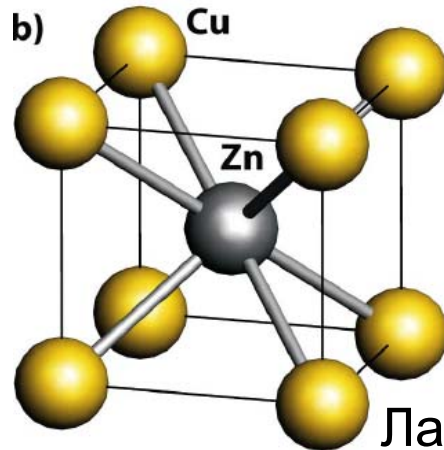
Ртуть



Сложные сплавы на
основе Fe, Co и Sn



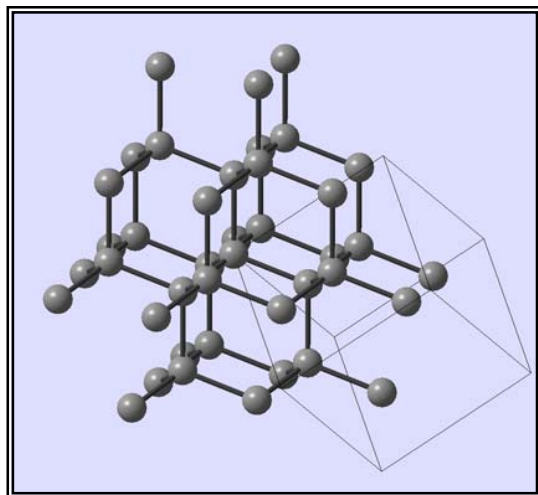
Сплав Cu и Au



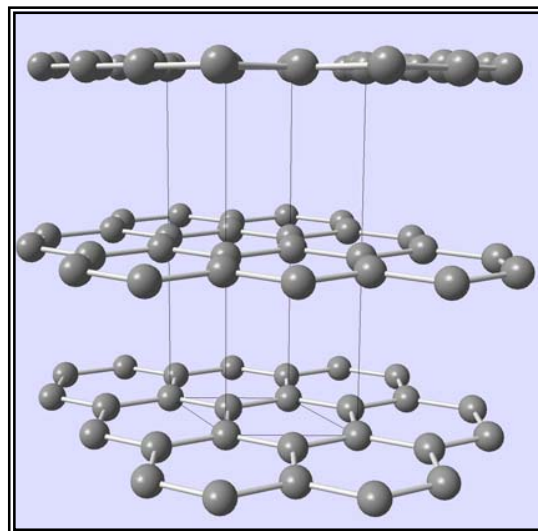
Латунь

Кристаллические структуры углерода

К.Ч. = 4
Кубическая
структура



Алмаз

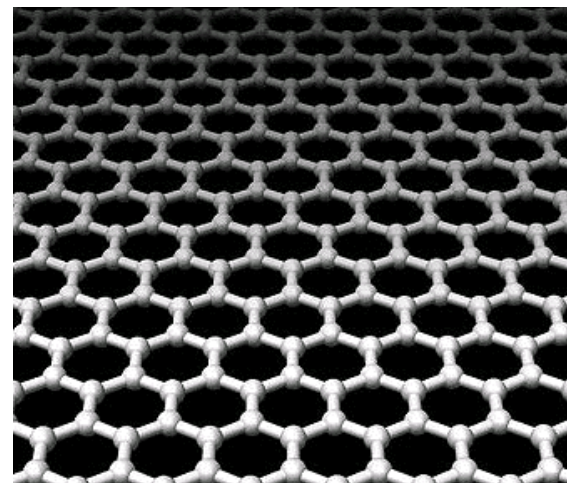


К.Ч. = 3
Гексагональная
структура

Графит



Графит переходит в алмаз
при нагревании под давлением



Графен – один слой
графита

Аналоги – 1



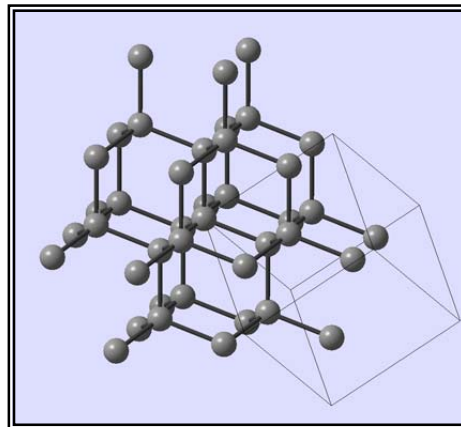
Поликристаллический кремний

Структура алмаза:

Кремний $E_g=1.11$ eV

Германий $E_g=0.66$ eV

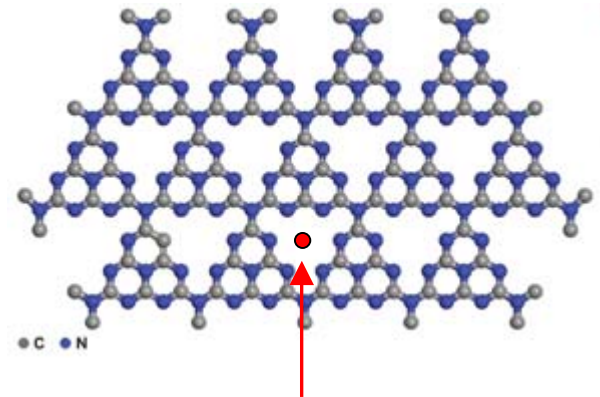
Серое олово



Производные от структуры графита

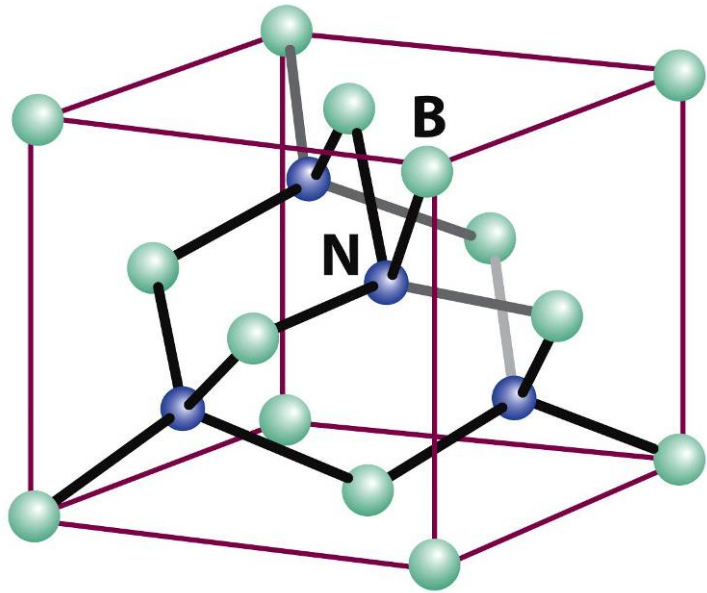


Фотокатализатор
для производства
водорода



Периодический пропуск атома
в структуре графита

Аналоги – 2



BN

Кубический
аналог алмаза

Нитрид бора

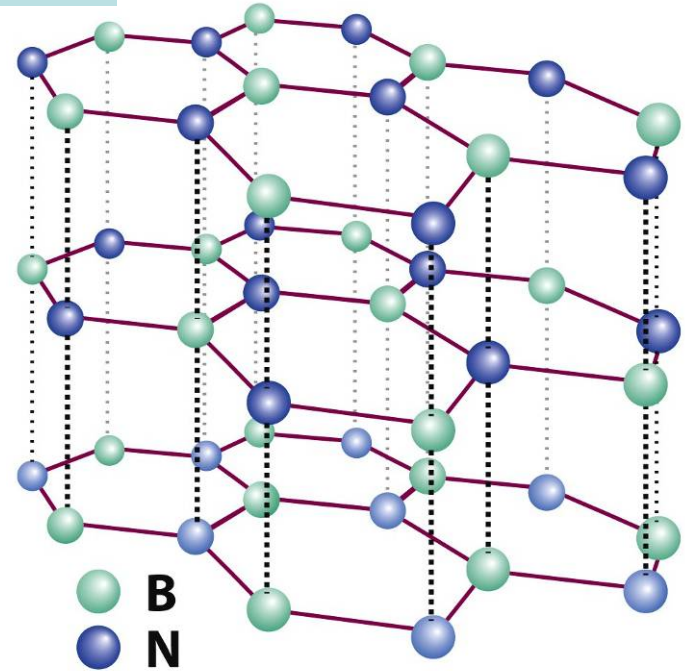
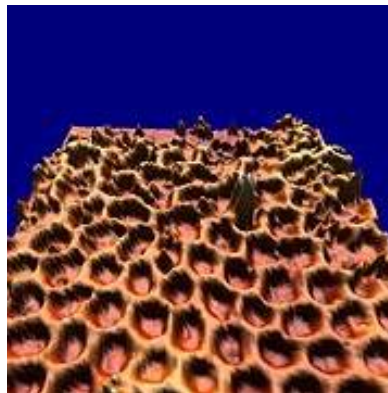


Figure 12-4
Shriver & Atkins Inor
© 2006 by D. F. Shriver

Гексагональный
аналог графита

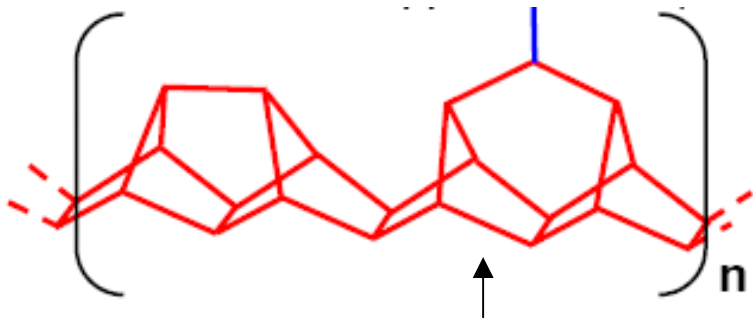
Очень мягкий

Твердый, изолятор,
хорошо проводит тепло



Наноструктура –
слой гексагонального BN
на подложке Ru

Молекулярные структуры неметаллов

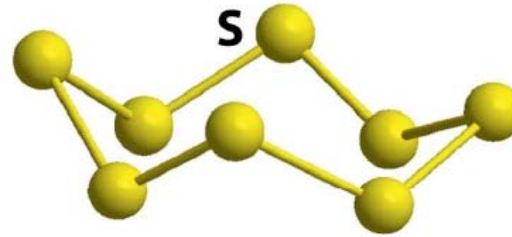


красный

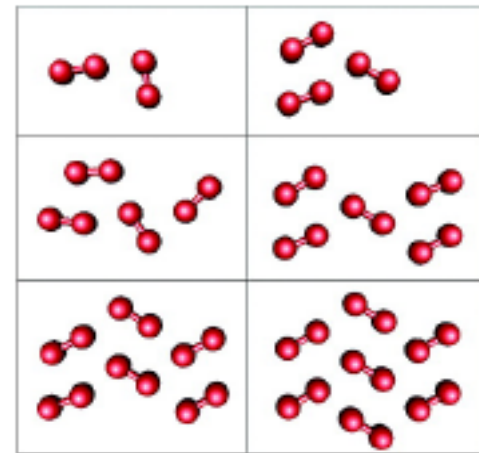


белый

Фрагменты структуры фосфора



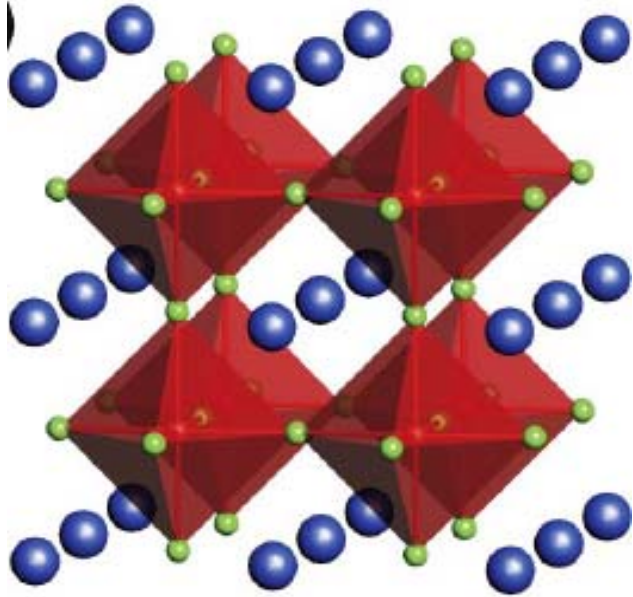
Структура серы



Йод: от молекул к кластерам
и к молекулярной структуре



Структура перовскита



Структура перовскита встречается наиболее часто среди структур сложных соединений

Формула идеальной структуры перовскита
 ABO_3

Исторически перовскит это $CaTiO_3$

$BaTiO_3$ – пьезоэлектрик

$LaCoO_3$ – катализатор

$SrTiO_3$ – сегнетоэлектрик

$YBa_2Cu_3O_{7+x}$ – сверхпроводник

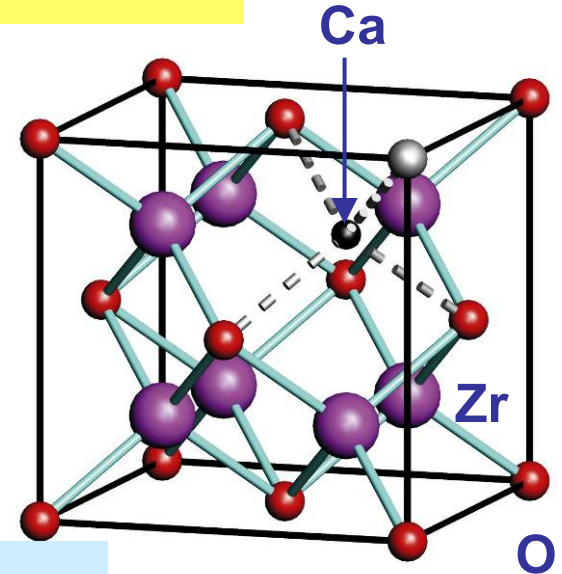
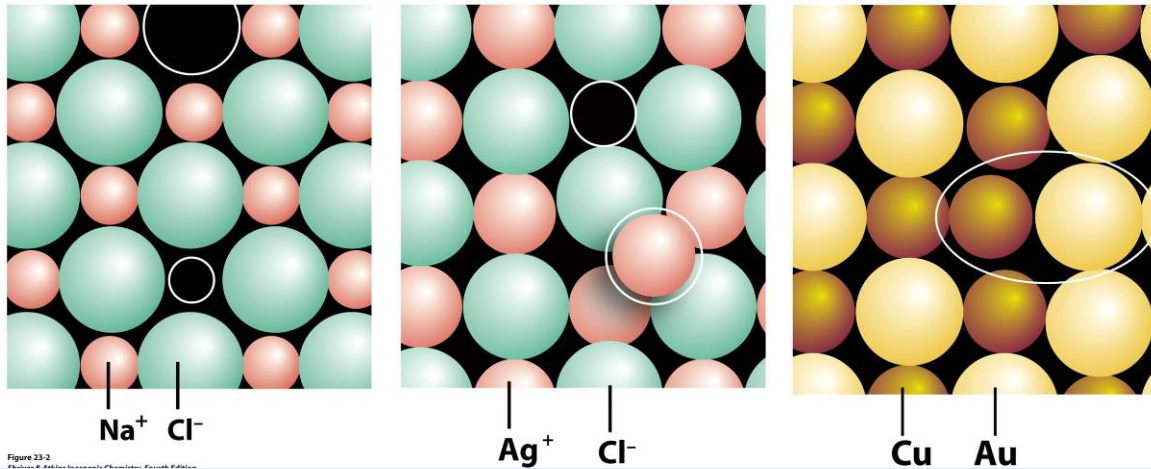
$NaTaO_3$ – фотокатализатор

$Ca(Mn,Nb)O_3$ – термоэлектрик

$(La,Ca)MnO_3$ – гигантский магнеторезистор

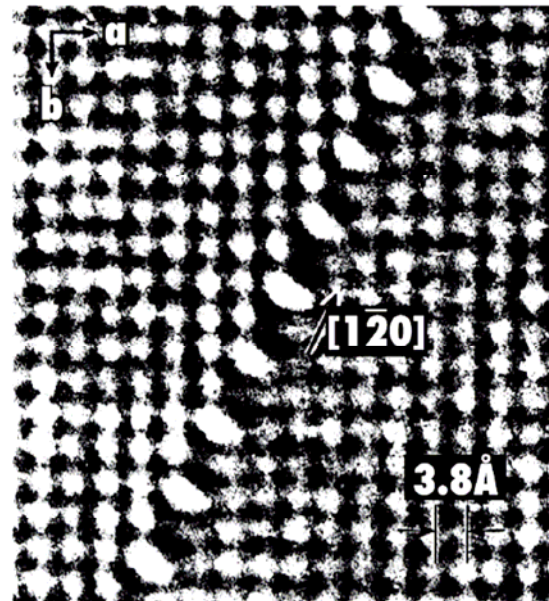
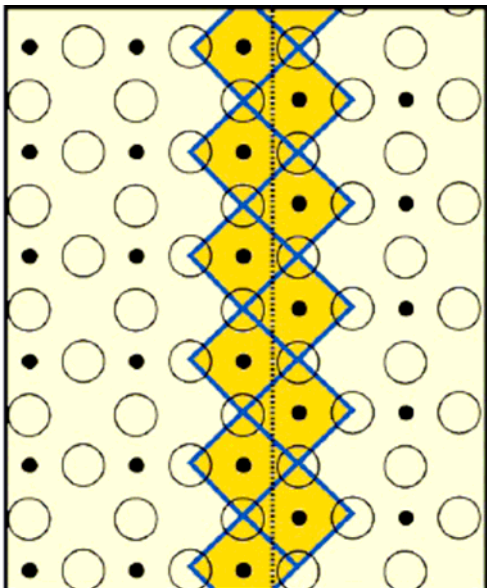


Дефекты и разупорядочение



Точечные дефекты, приводящие к разупорядочению

inorganic Chemistry, Fourth Edition
W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



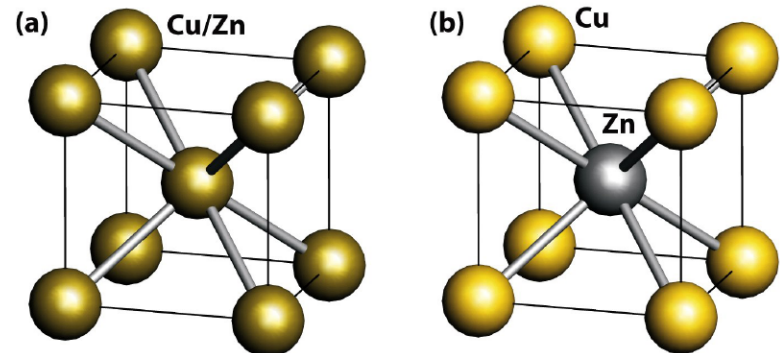
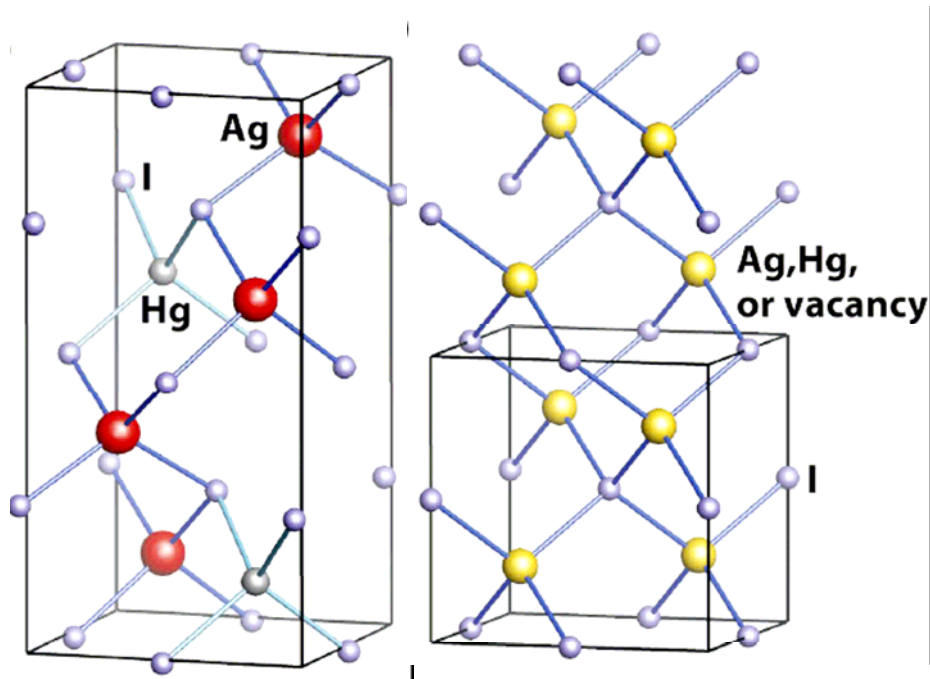
Протяженный дефект:
модель и
микрофотография



Arne Magnéli

Порядок-беспорядок

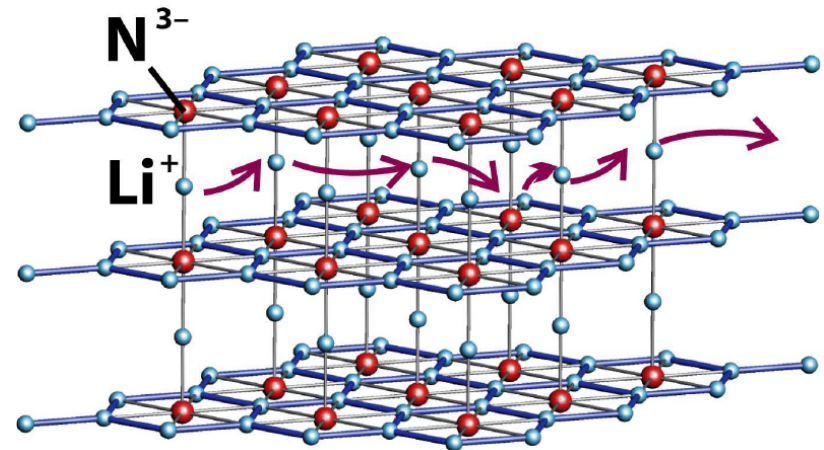
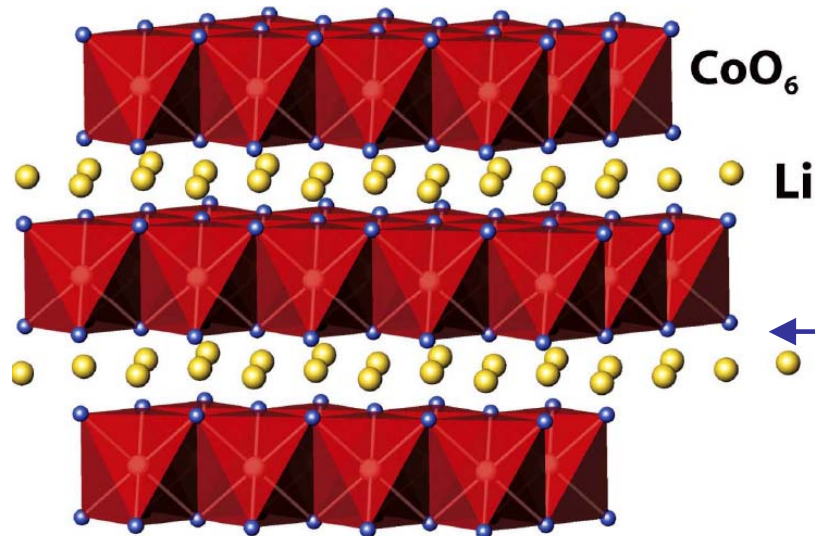
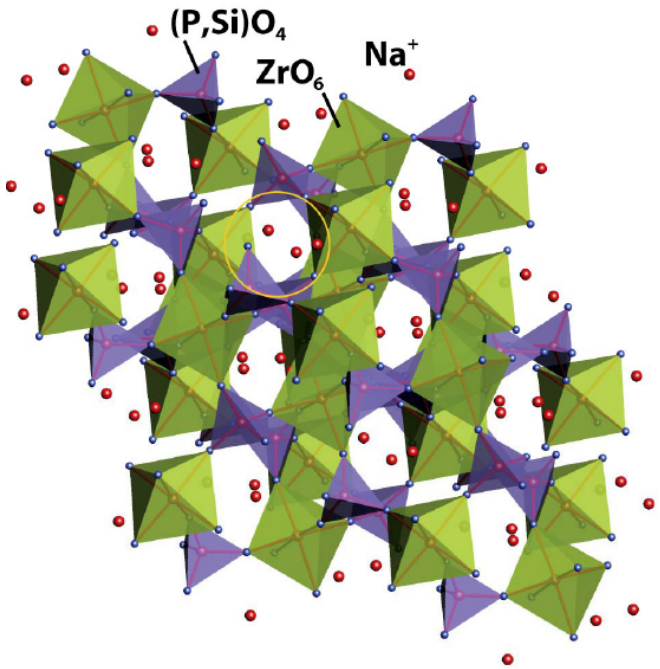
Одно и то же соединение может иметь **упорядоченную** и **разупорядоченную** кристаллическую структуру в зависимости от условий кристаллизации



Упорядоченная и разупорядоченная формы латуни

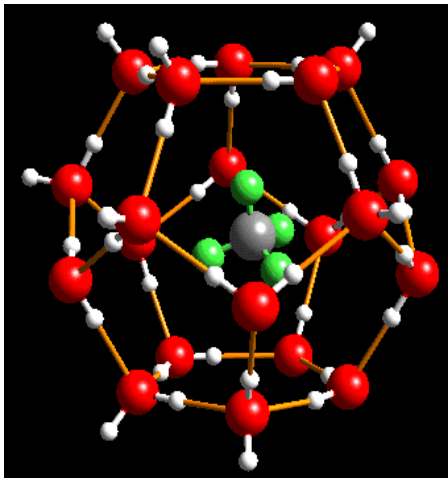
Ионная проводимость в кристалле

В частично разупорядоченных кристаллах возможно перемещение ионов по позициям. Согласованное движение есть **ионная проводимость**

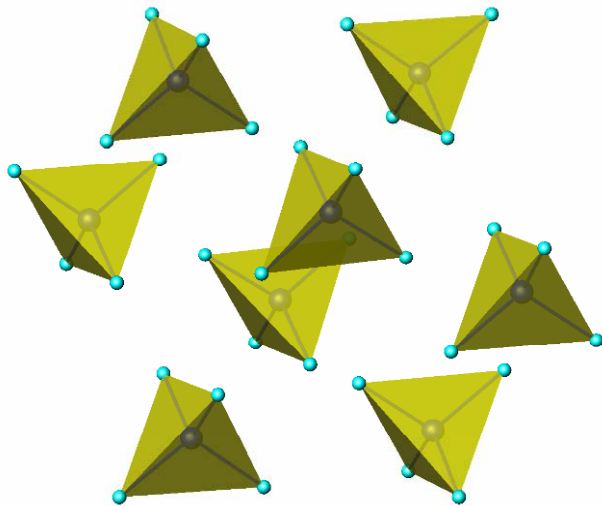


$LiCoO_2$
Электрод для Li-ионных
батареек 2го рода

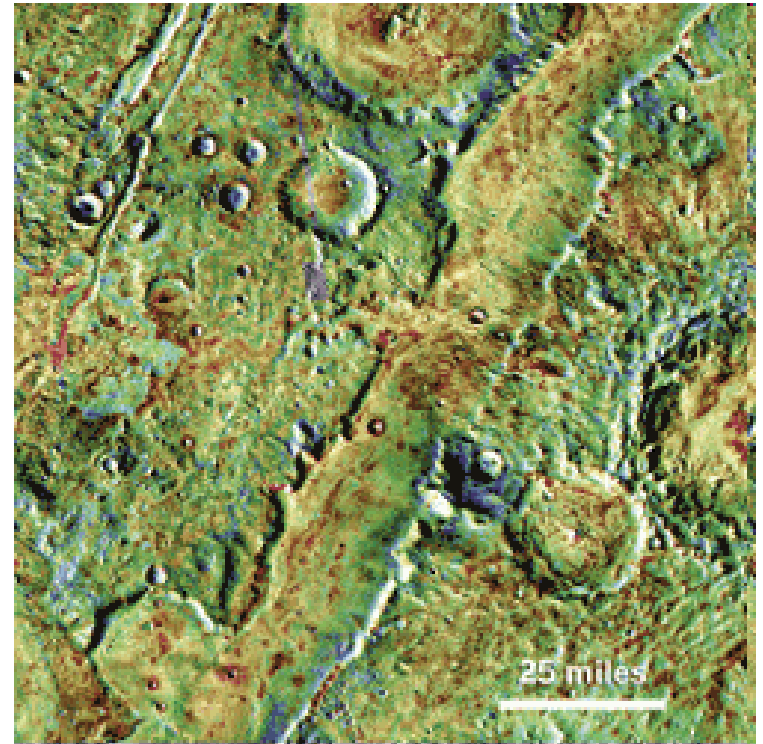
Молекулярные структуры. Метан



Гидрат метана
 $5.75\text{CH}_4@46\text{H}_2\text{O}$

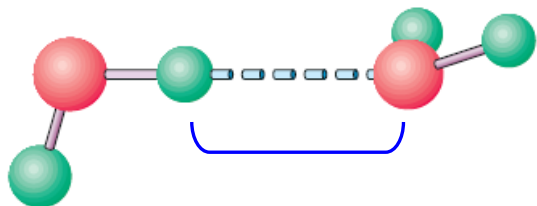


Кристаллическая структура твердого метана CH_4 (модификация)

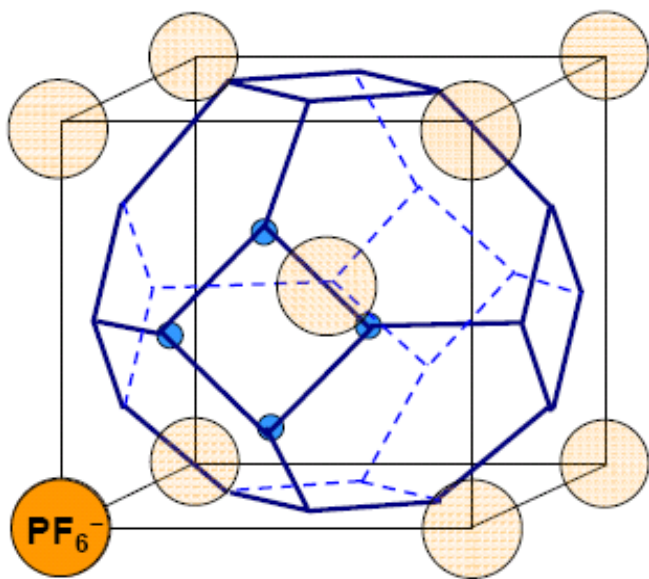


«Метановый снег» на поверхности марса, Nili Fossae, около северного полюса (2003)

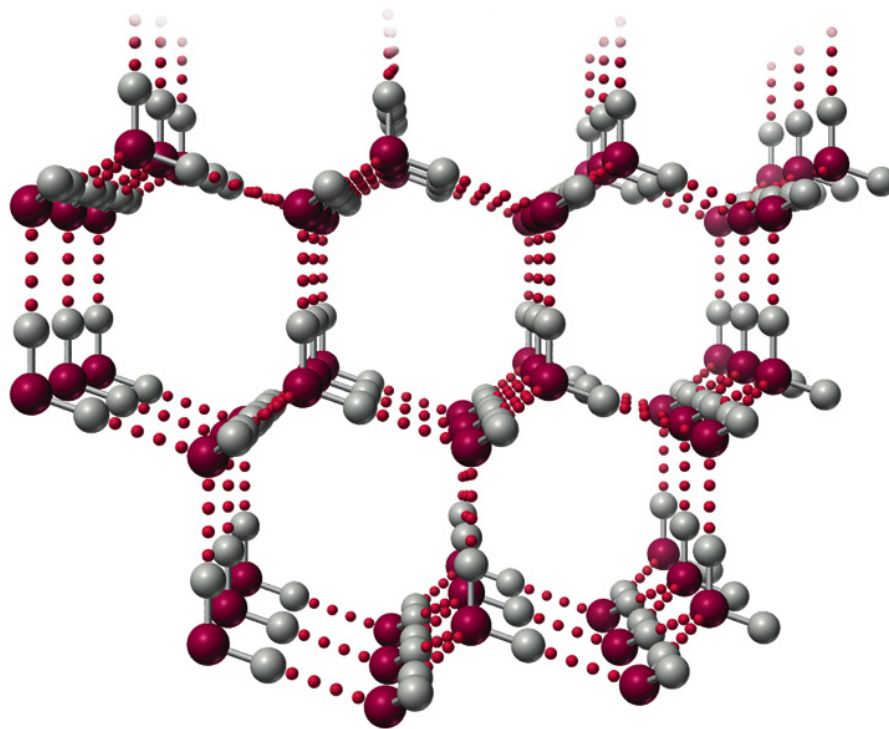
Структуры, основанные на водородных связях



Водородная связь –
относительно непрочная,
но очень важная



Гидратная «клетка»
в структуре $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



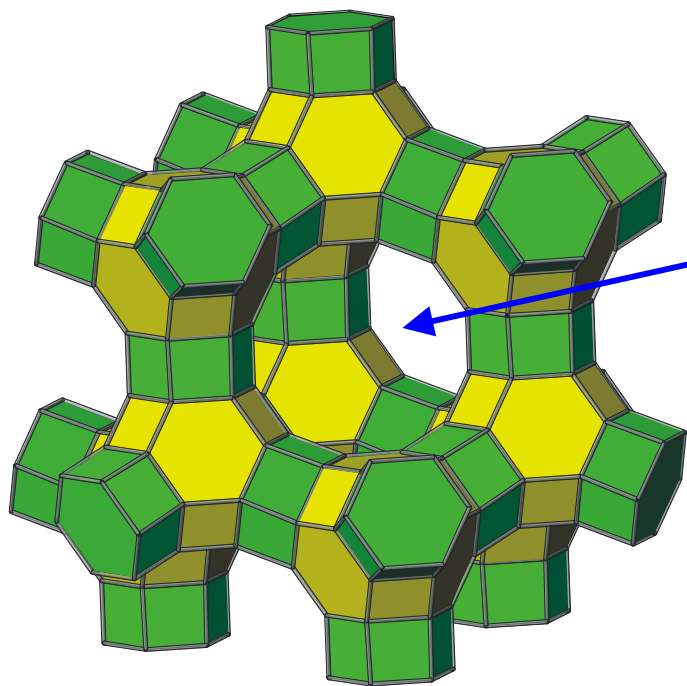
Кристаллическая
структура обычной
модификации льда (лед-I_h)

Цеолиты

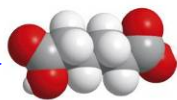
Молекулярные сита

0.4-3 нм

Размер полости определяет
«пропускную способность»



проходит



задерживается

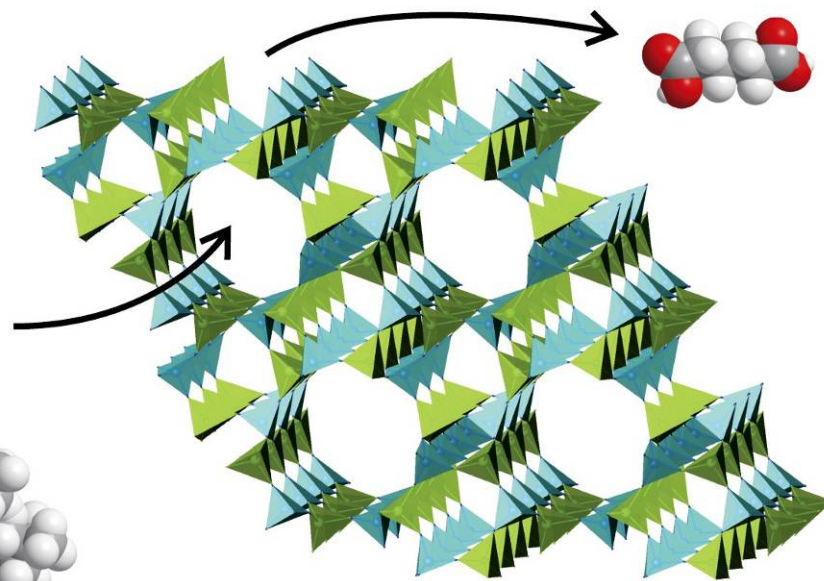
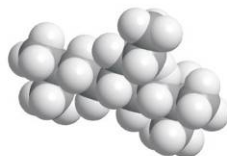
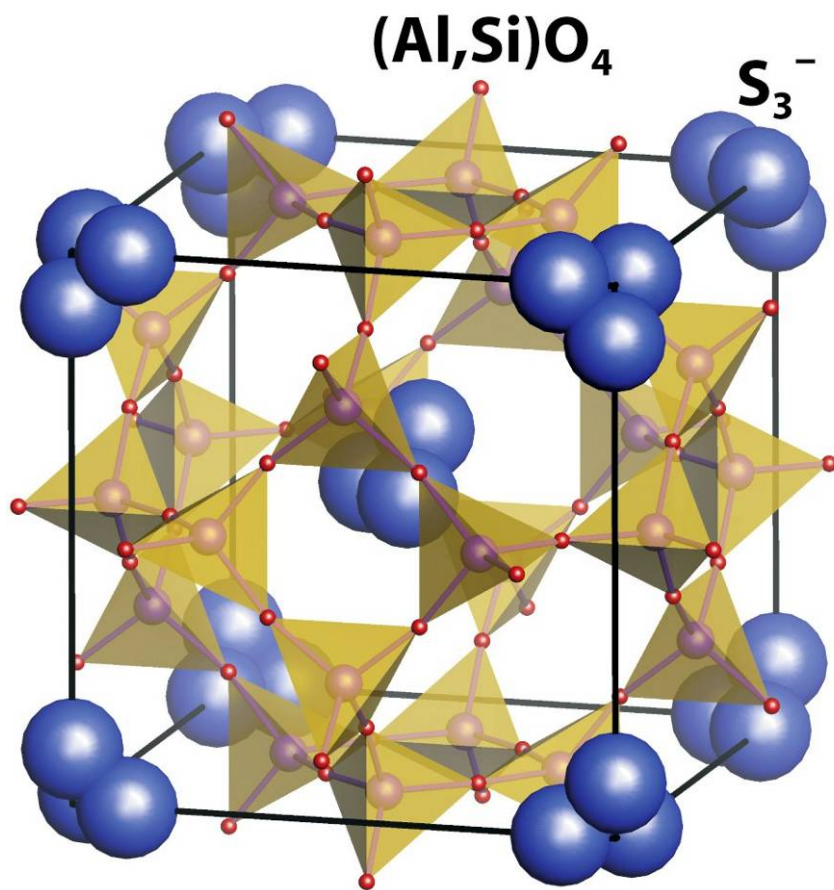


Figure 23-51a
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

Ультрамарин



Статистическое
расположение анионов S_3^-
в пустотах содалитовой
клетки



Другая окраска:

темно-зеленый Se_3^-

темно-коричневый Te_3^-

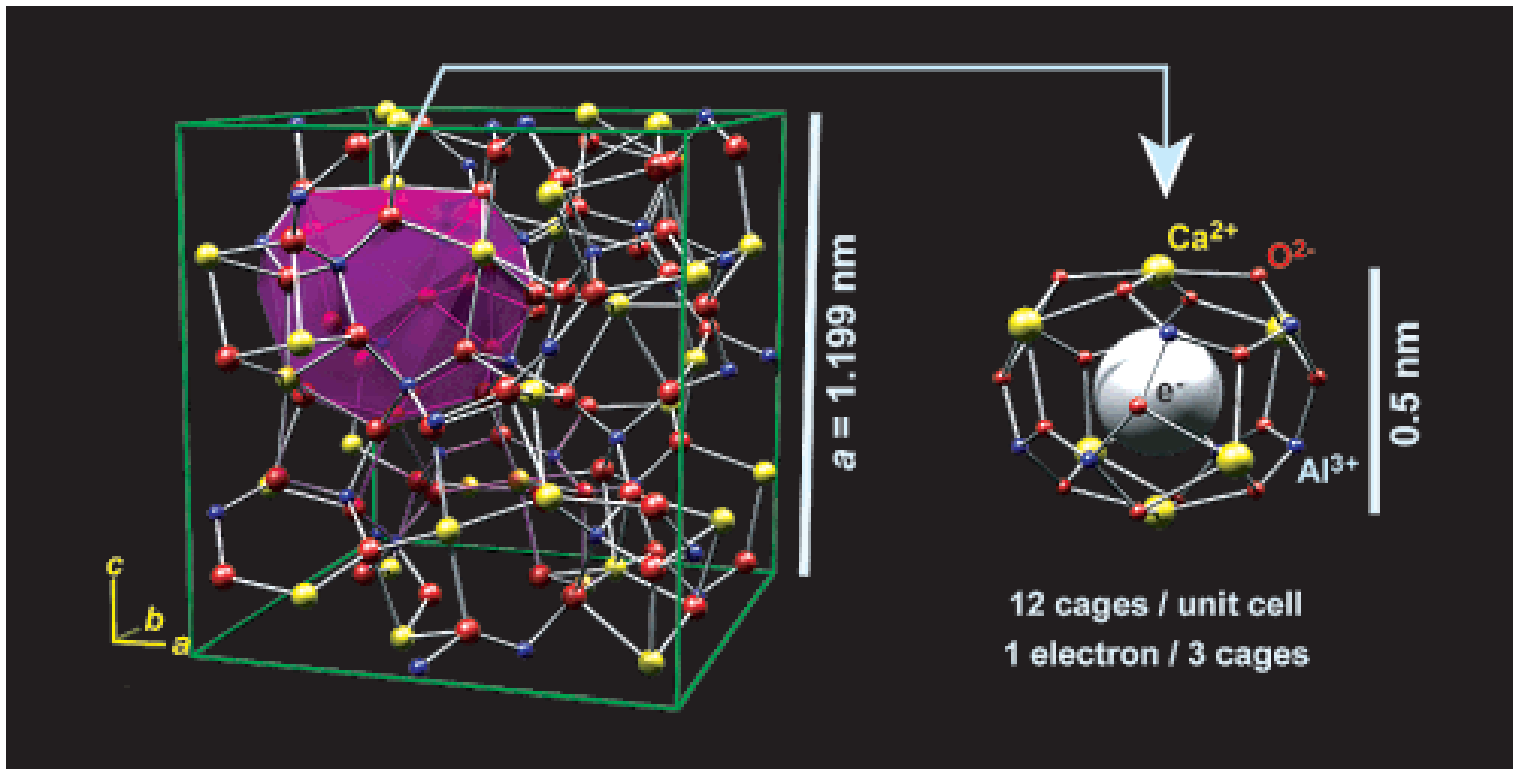
Figure 23-63

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

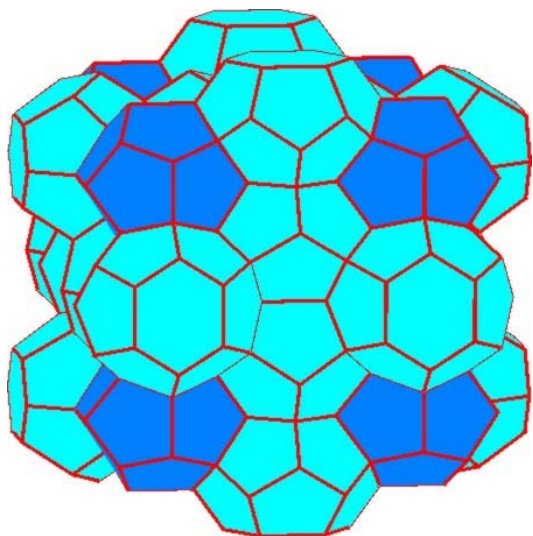
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Электриды

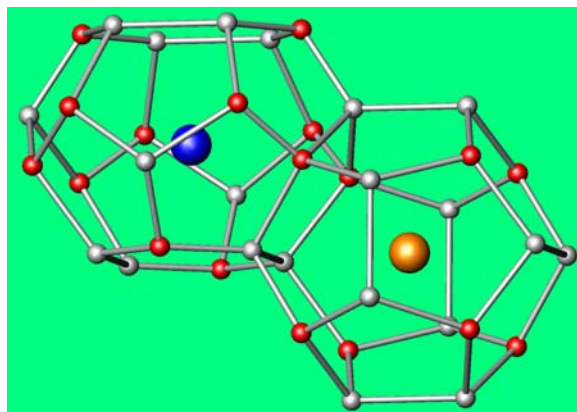
Электриды: электрон – «гость» в 3D цеолитном каркасе хозяина



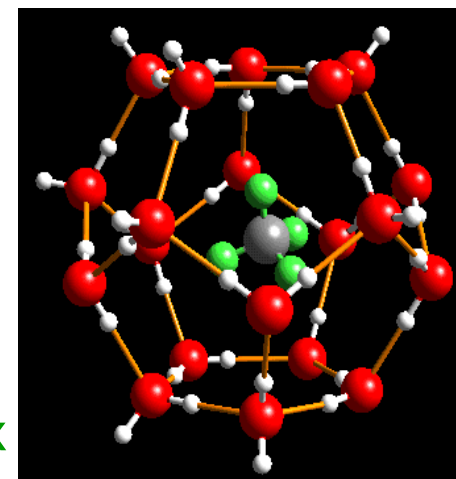
Клатраты – соединения включения



Наноструктурирование,
созданное природой



Движение захваченных
решеткой атомов
– аномально низкая
теплопроводность



Гидрат метана
 $5.75\text{CH}_4@46\text{H}_2\text{O}$

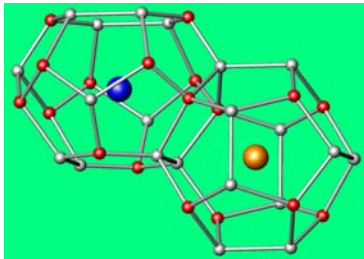
Добыча и
транспортировка газа

Термоэлектрические материалы:

1. Охлаждение без компрессора
2. Конверсия тепла выхлопных газов автомобиля
3. Прямое превращение тепловой энергии солнца в электрическую

Наноструктурированные кристаллы

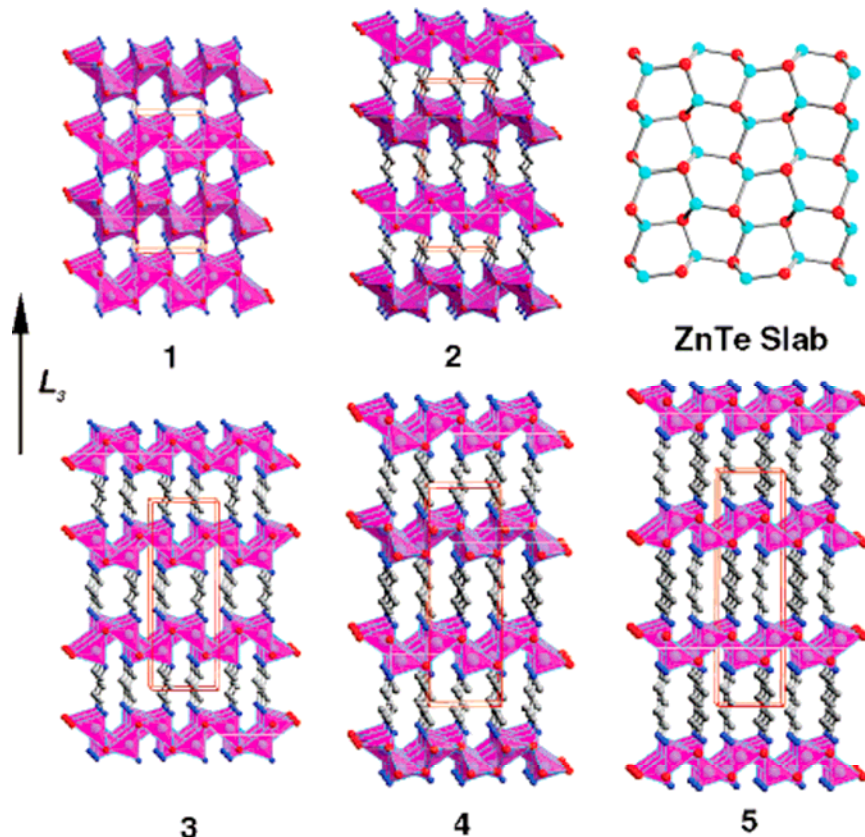
Наноклеточные и наноблочные вещества – Кристаллы!



Клатрат: атом в клетке,
полости порядка 1 нм



Jing Li



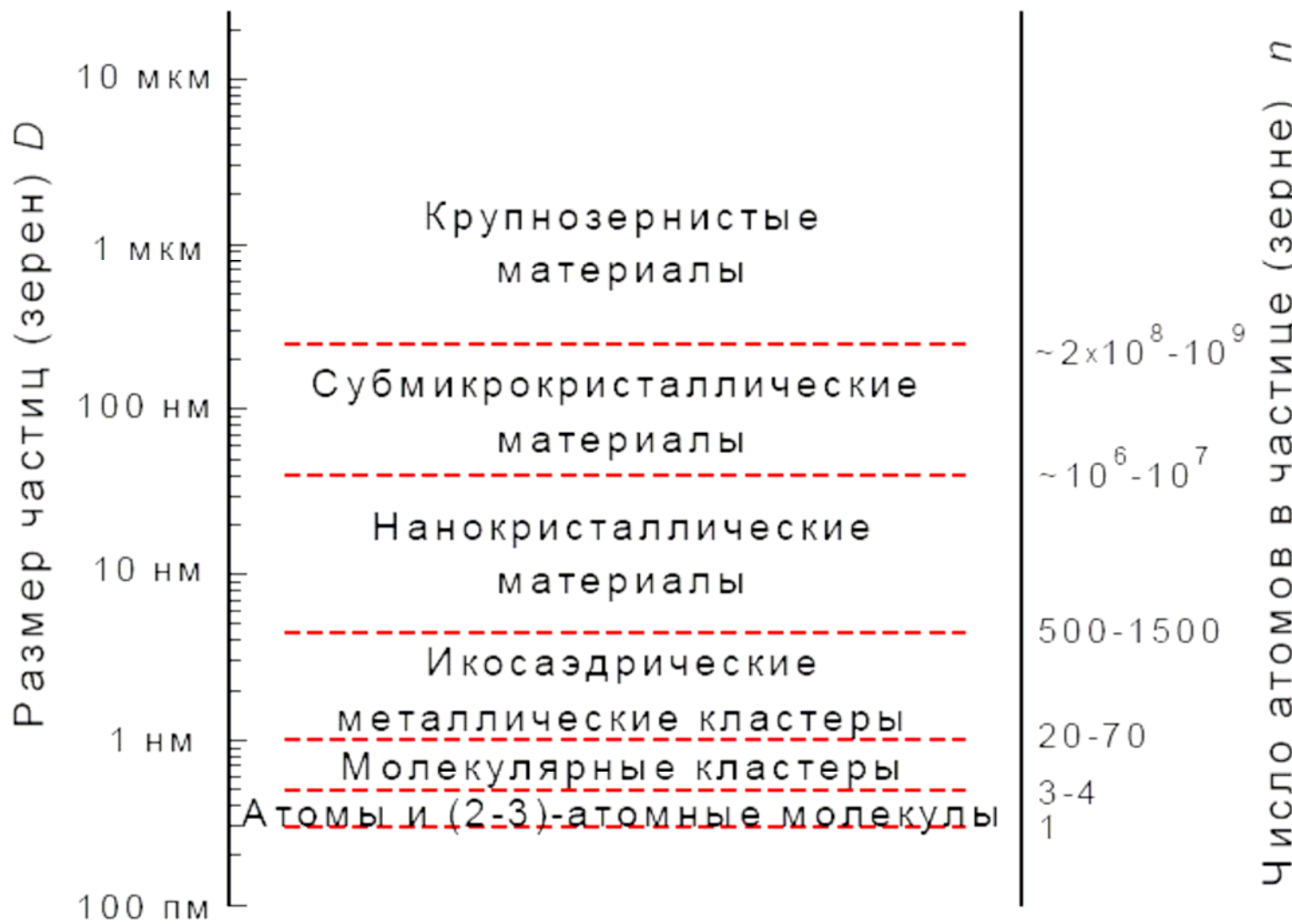
Наноблочные вещества:
Блоки порядка 1 нм

Чередование блоков
ZnTe ~ 0.5 нм и
блоков орг. аминов 1-3 нм

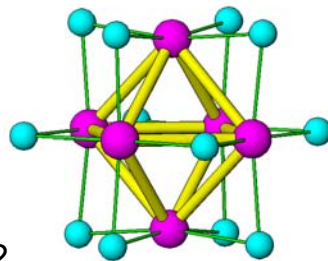
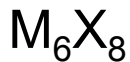
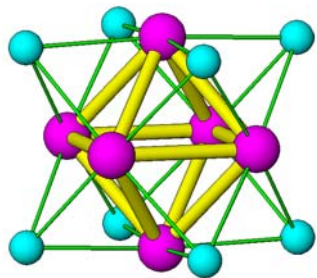


сжатие при нагревании,
изменение длины волны
люминесценции

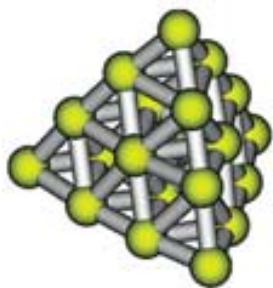
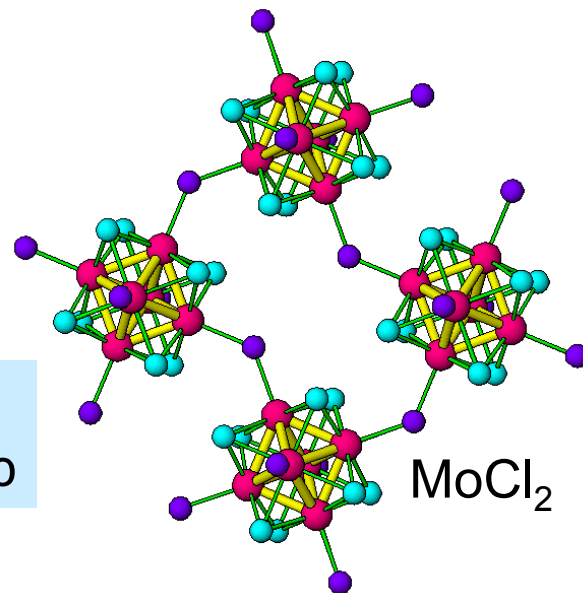
Классификация веществ и материалов по размеру частиц



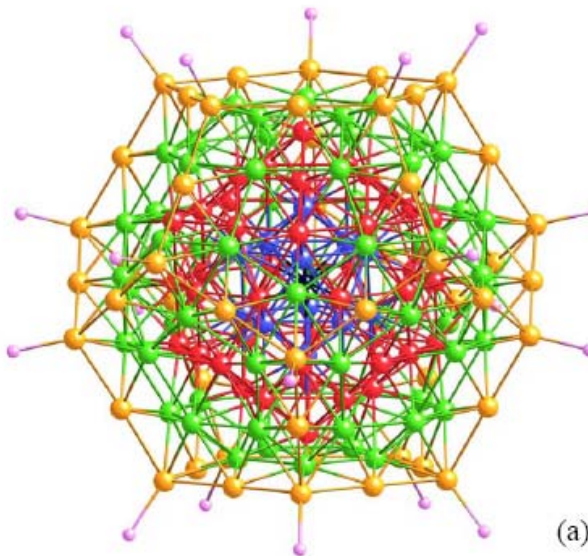
Кластеры



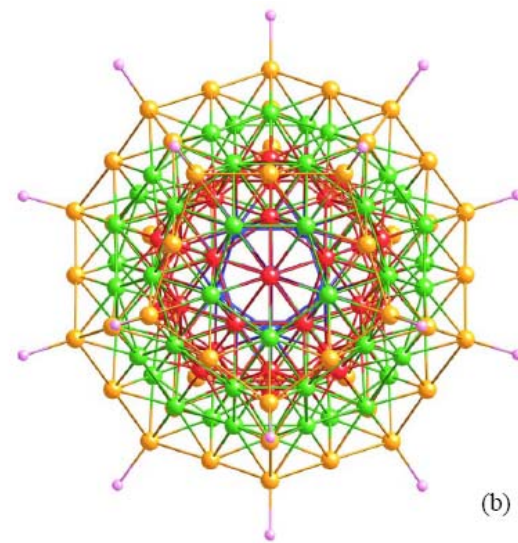
Кластеры – соединения из атомов металла размером 1-5 нм со сложной химической связью



Кластер Au_{20} и
ХИМ.СВЯЗЬ В НЕМ



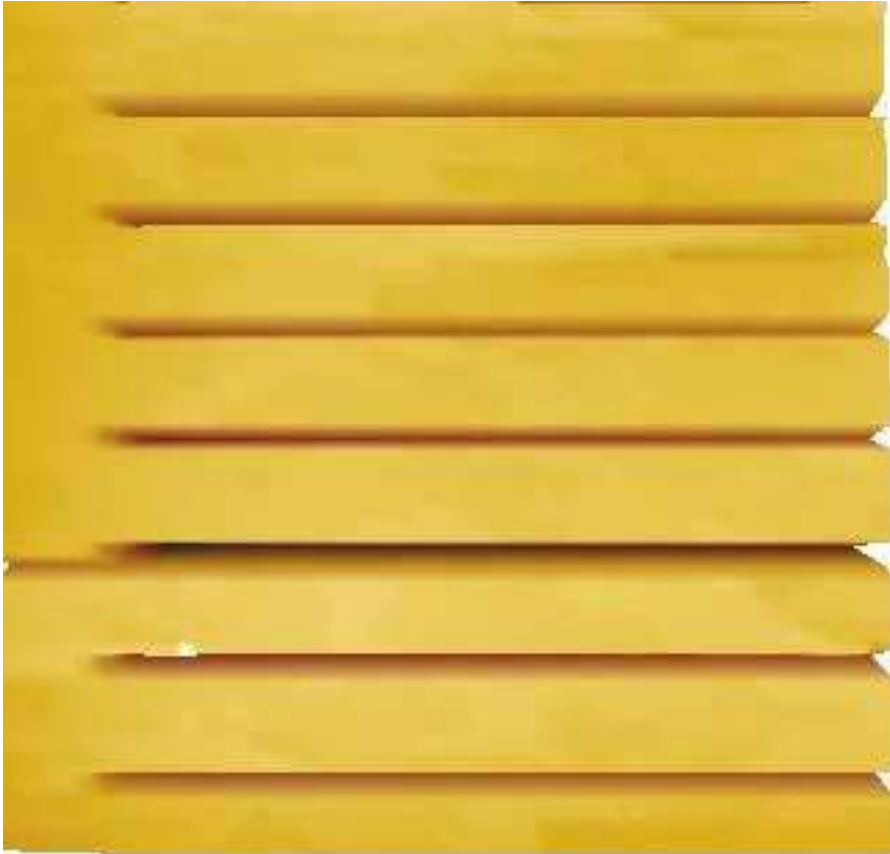
(a)



(b)

Гигантские кластеры Pt

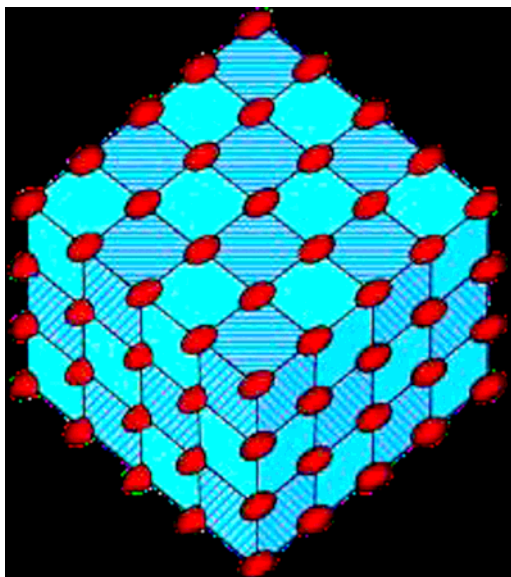
Периодические наноструктуры – квазикристаллы !



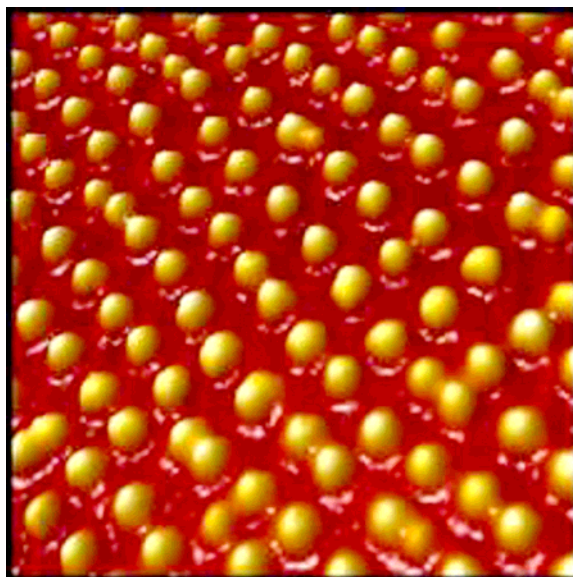
Наноструктура на поверхности золота

Создана на сканирующем туннельном микроскопе: параллельные прорези шириной 0.8 нм расположены на расстоянии 2.4 нм; площадь сканирования 25x25 нм²

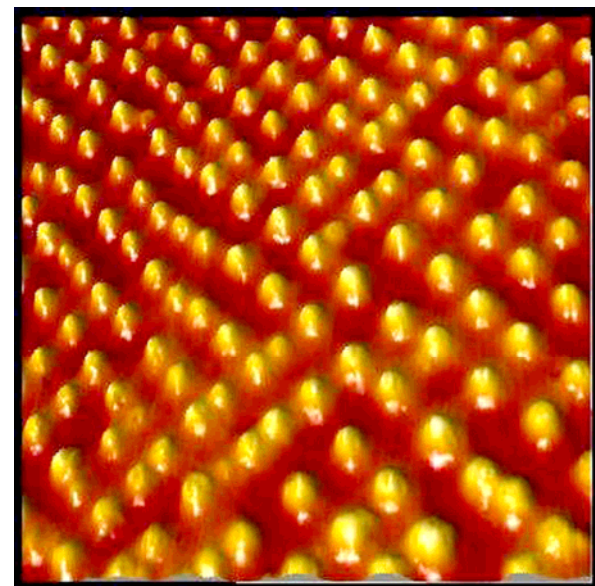
Квазикристаллы – наноуровень



3D система
квантовых точек

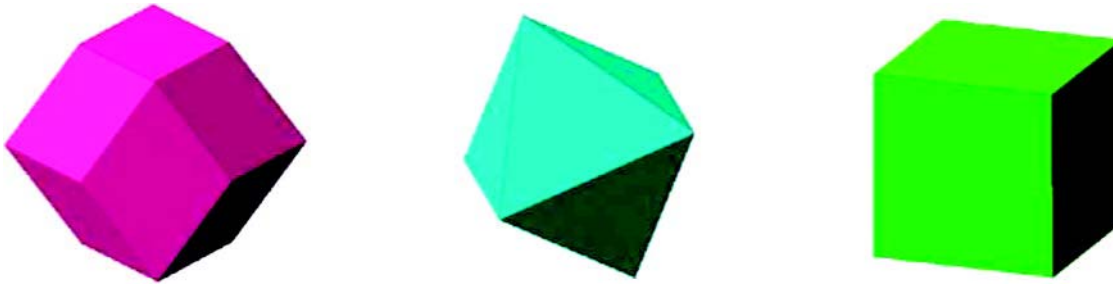


Периодические нанопирамиды

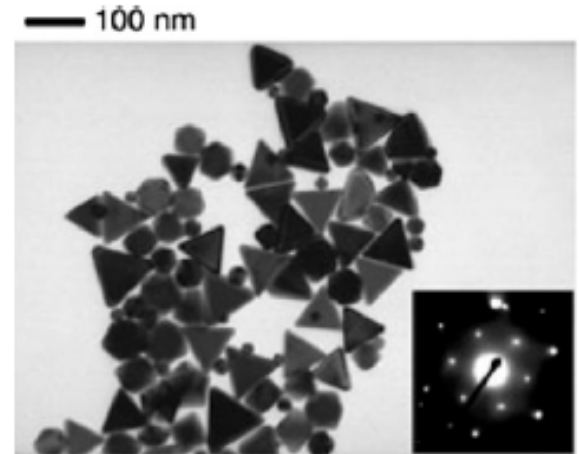


Различные упаковки – разные типы
квазикристаллов

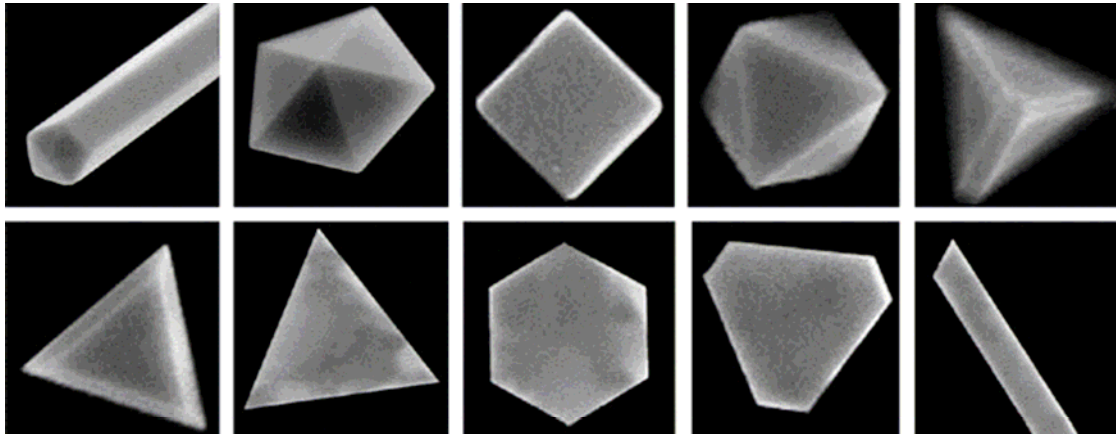
Нанокристаллы – 1



Нанокристалл – кристалл с одним линейным размером 10–100 нм



Нанокристаллы Au

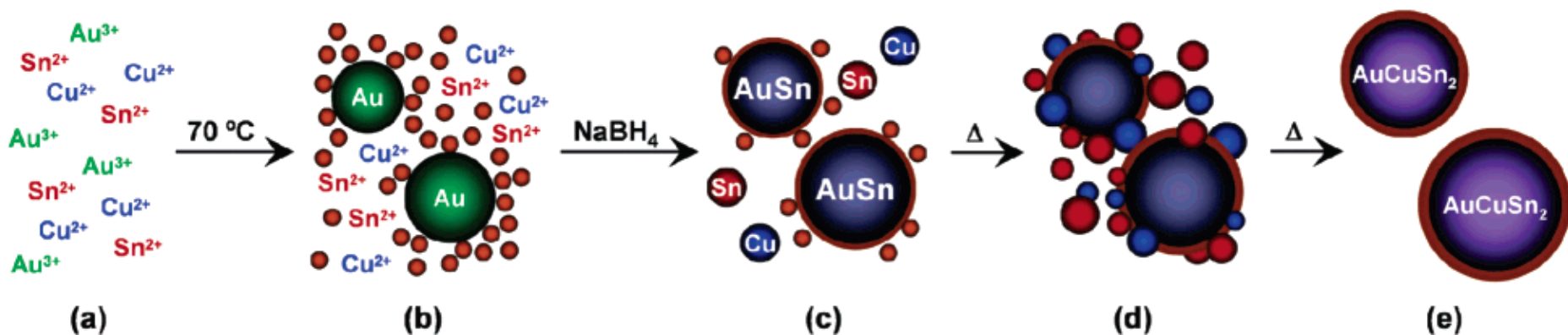


Разнообразие форм нанокристаллов Au и Ag

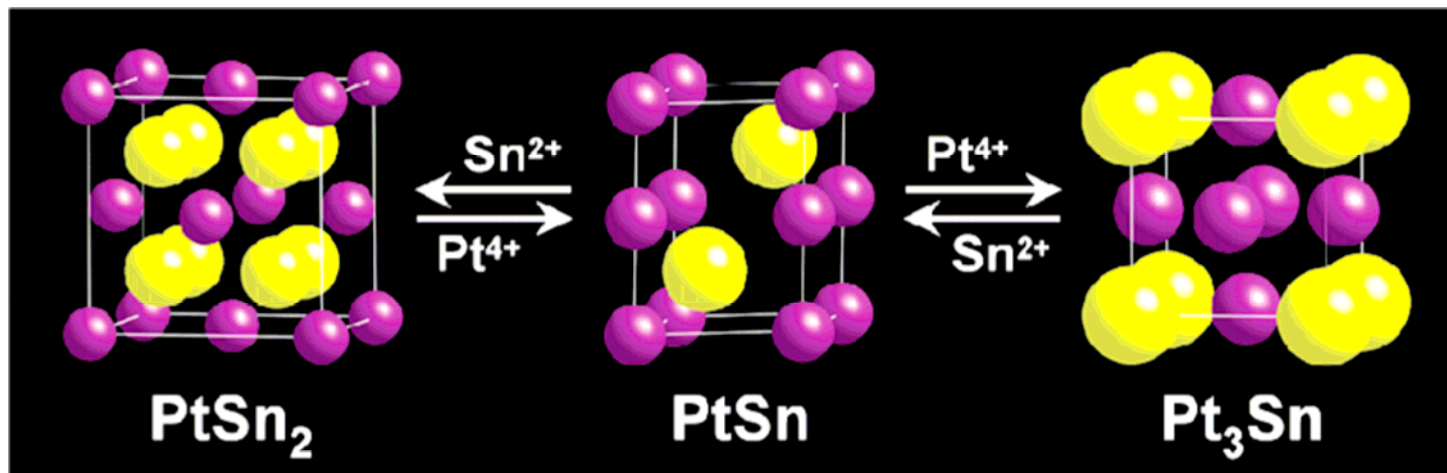


Коллоидные растворы нанокристаллов Ag

Нанокристаллы – 2



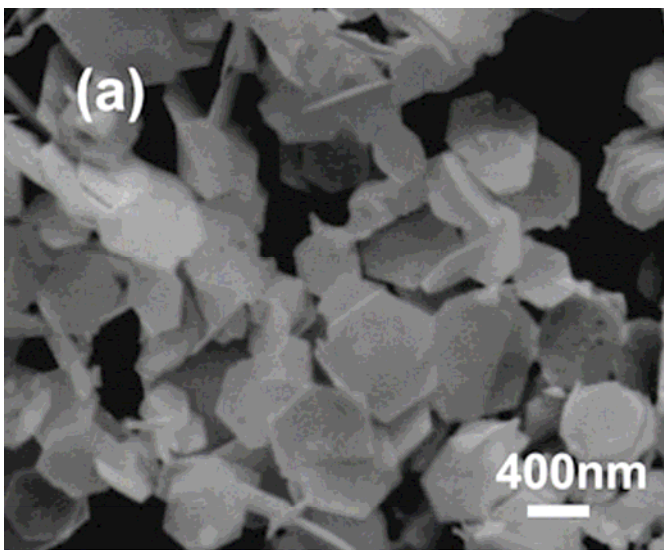
Общий принцип формирования нанокристаллов (на примере AuCuSn_2)



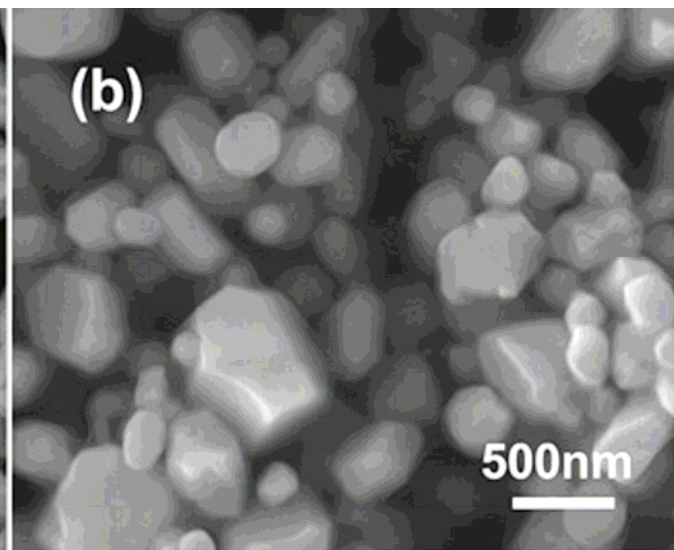
Химические превращения нанокристаллов (на примере Pt-Sn)

Нанокристалличность

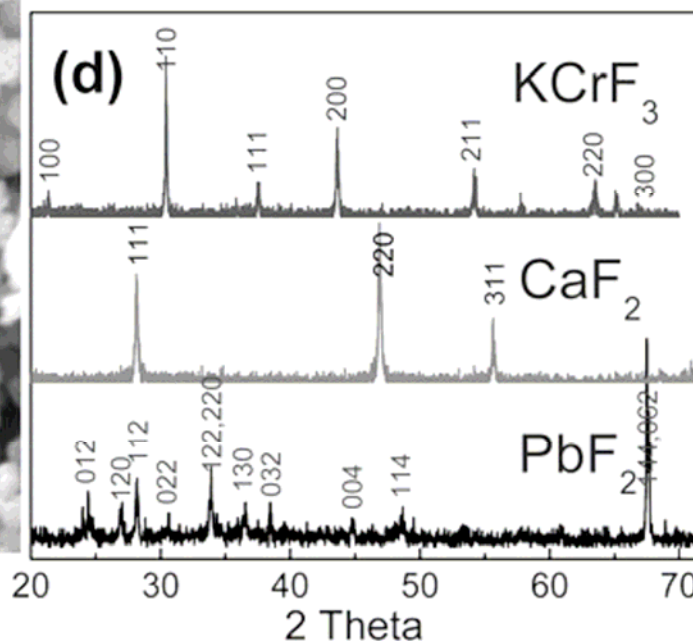
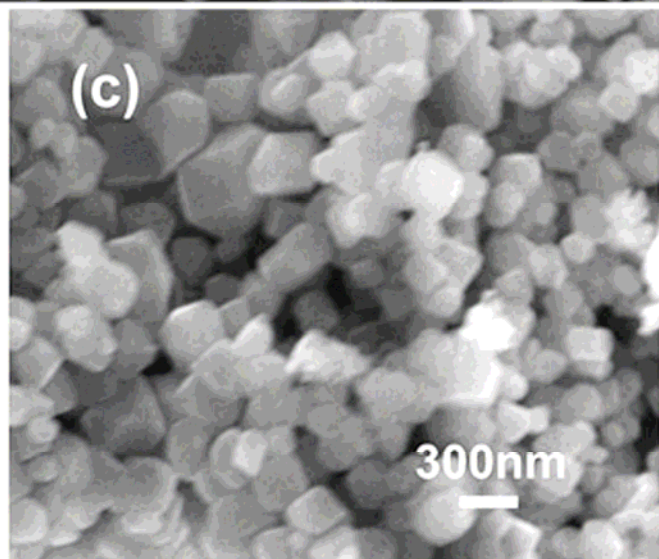
PbF_2



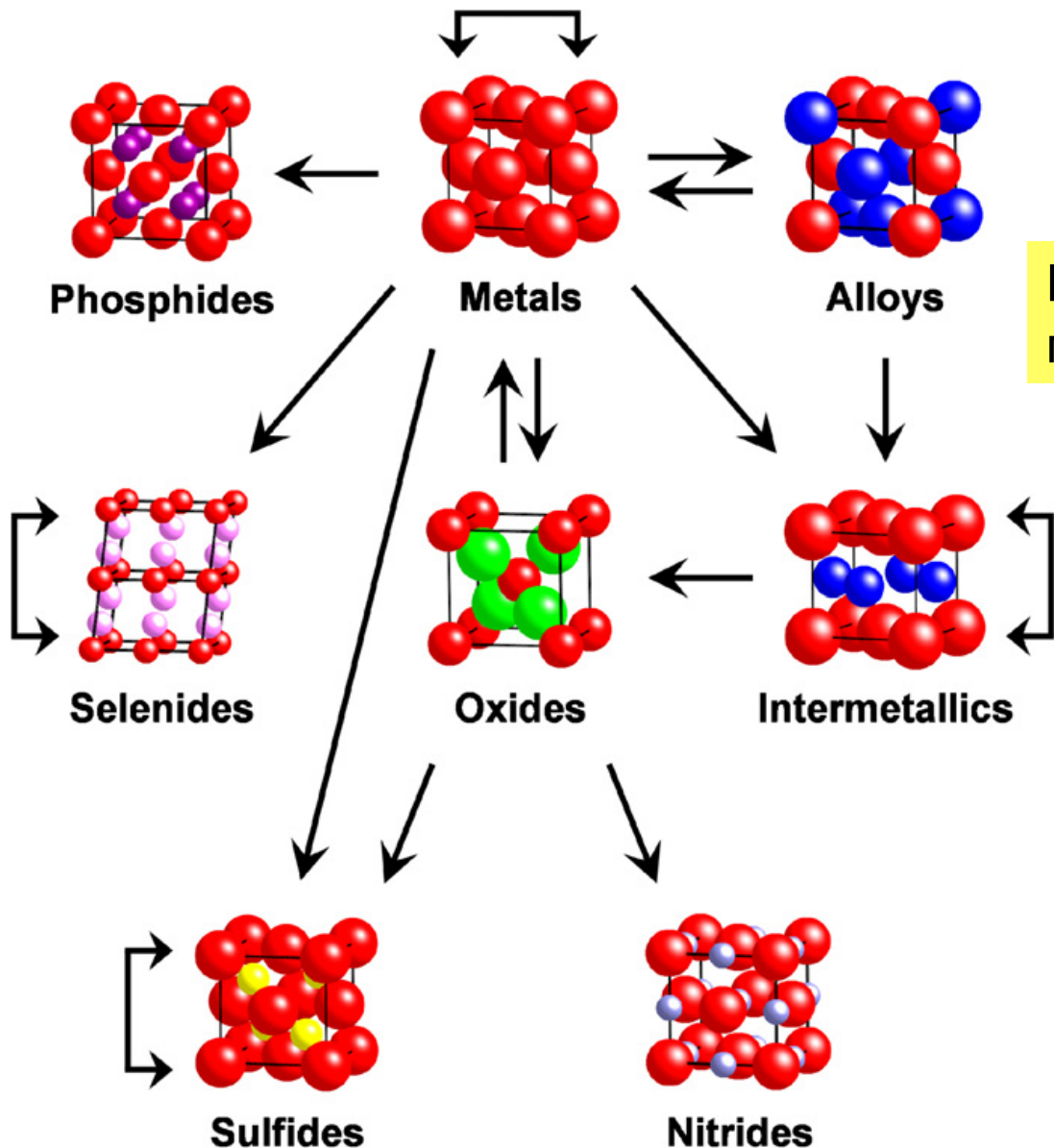
CaF_2



KCrF_3

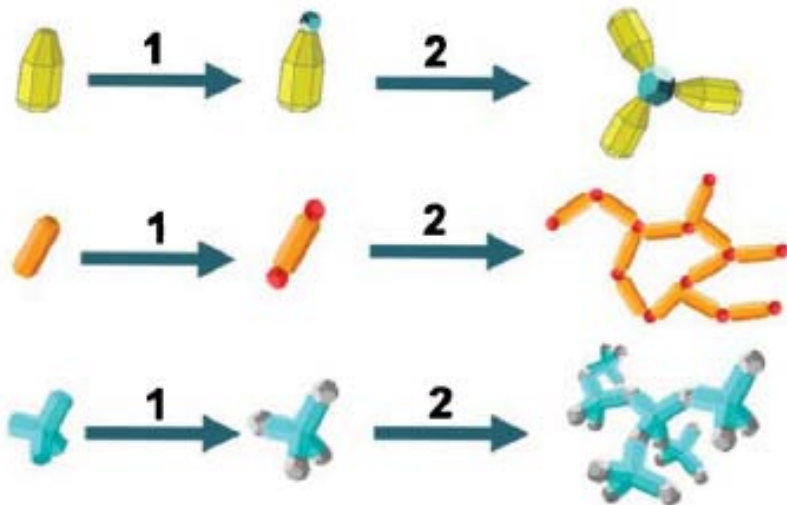


Превращения нанокристаллов



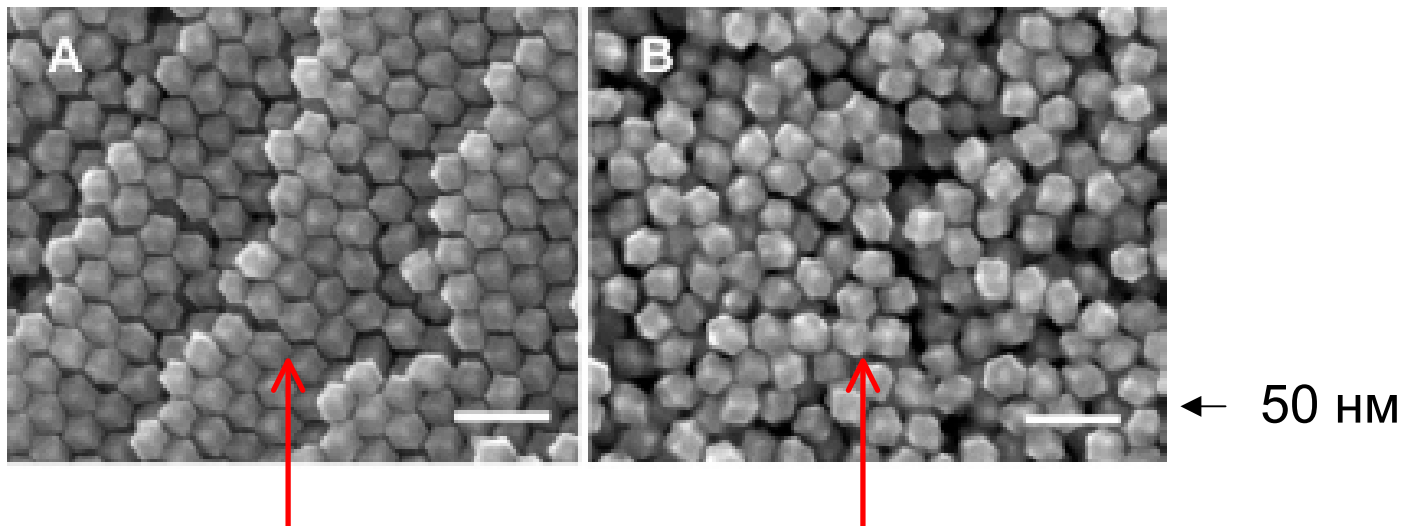
Raymond E. Schaak

Ассемблирование нанокристаллов



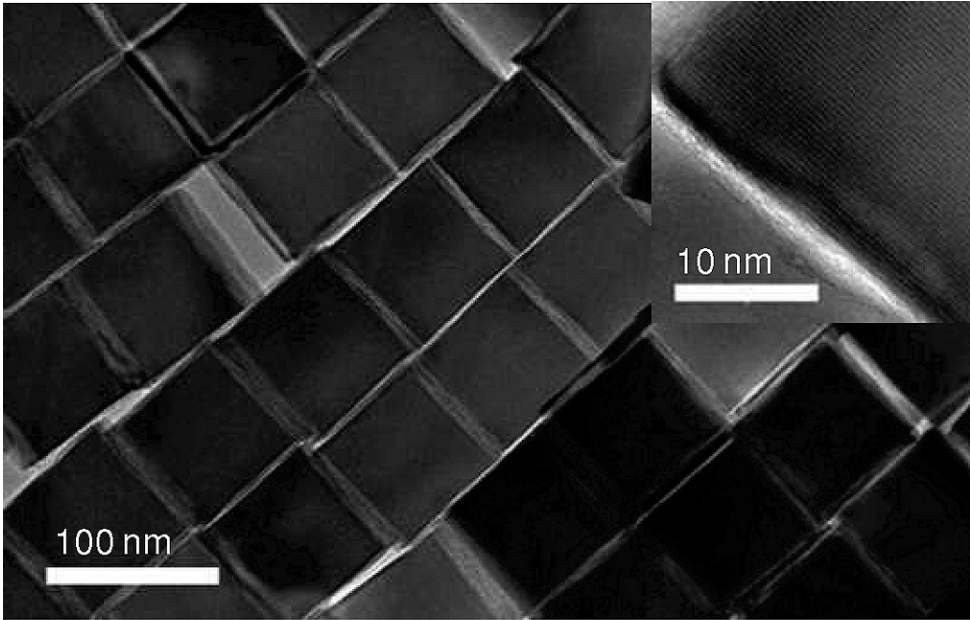
Создание сложных наночастиц
путем химического
«сшивания» нанокристаллов

- 1) Химическая модификация
- 2) Сшивание



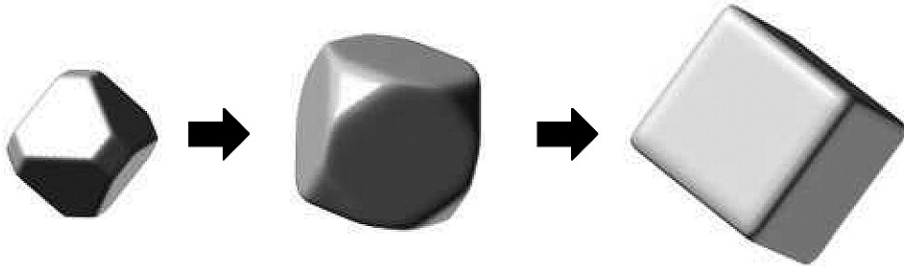
Упорядоченно собранные и случайно ориентированные нанокристаллы золота

Нанопокрyтия и пленки – 1



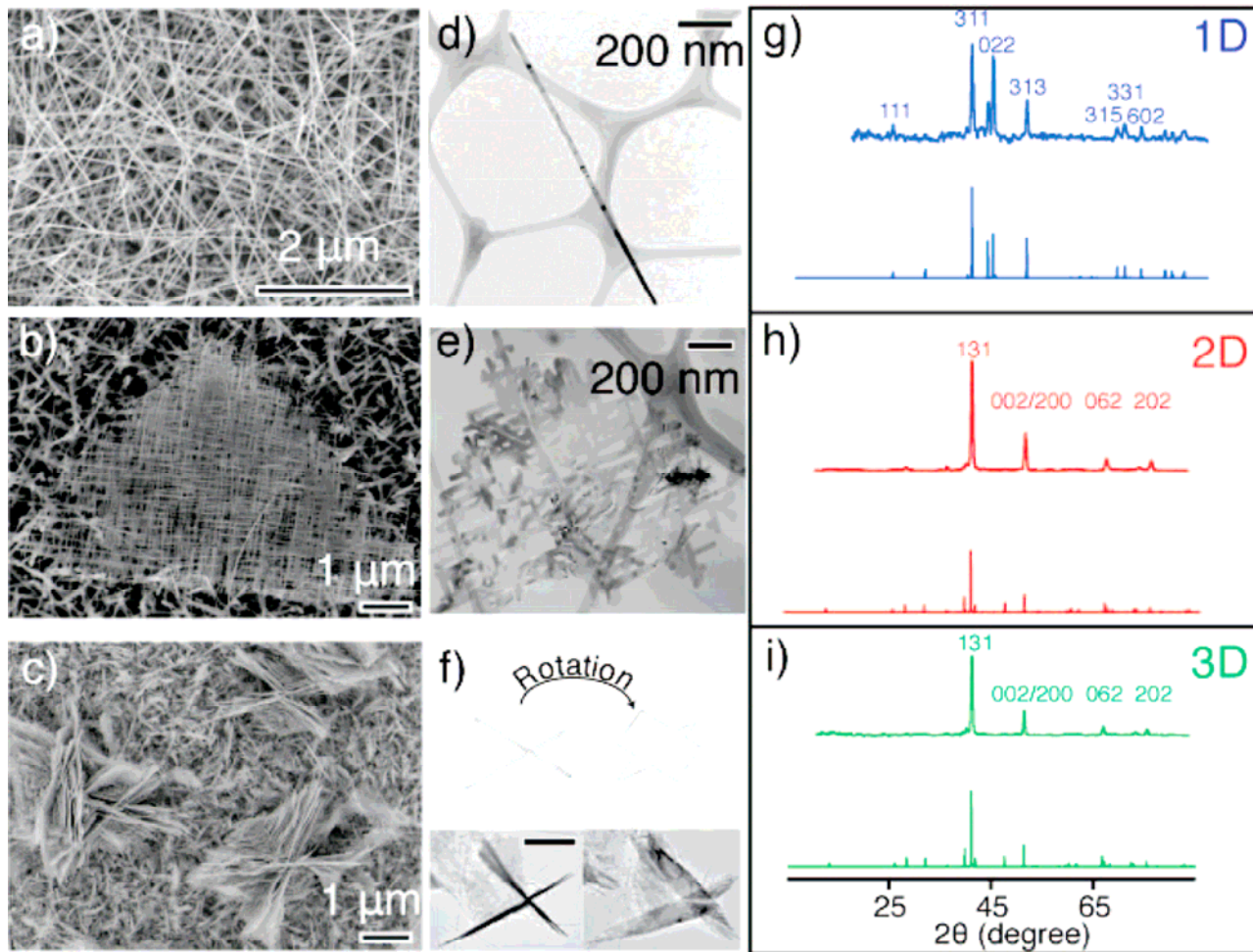
Нанористаллы можно:

- 1) Укрупнить
- 2) Заставить изменить форму
- 3) Собрать в пленку



Поликристаллические наноразмерные Si покрытия для PV ячеек

Кристалличность наноструктур



1D, 2D, 3D наноструктуры TiSi₂

Резюме

1. Кристаллы собираются из атомов, описываются элементарной ячейкой на микроуровне, но представляют собой макрообъект. Кристаллы симметричны и эстетически прекрасны. Большинство твердых тел – это набор кристаллов различного размера.
2. Кристаллическая структура твердых тел определяется набором параметров, которые определяют отнесение кристалла к структурным типам.
3. Строение кристалла – кристаллическая структура – определяет свойства твердого вещества. Свойства можно предсказывать, ими можно управлять на основе знания закономерностей кристаллического строения и взаимосвязи «состав-структура-свойство».
4. Кристаллы могут быть простыми и сложными с возможным структурированием на наноуровне. Создание принципов конструирования наноструктурированных кристаллов – задача фундаментальных исследований.
5. Нанокристаллы получают химическими и физическими методами. В нанокристаллическом состоянии вещества могут приобретать свойства, не реализуемые в макромире, ввиду проявления квантовых эффектов.