

ПРЕДИСЛОВИЕ

Как пользоваться этим сборником?

– Как хорошей энциклопедией, то есть читать с любого места и в любом количестве.

Сборник состоит из 7 разделов:

1. Химия и наука о материалах
2. Физика наносистем, наноустройства, наноинженерия, альтернативная энергетика
3. Математика и моделирование наноустройств
4. Бионанотехнологии и медицина
5. Конструкционные материалы
6. Викторины, тесты, угадки.
7. Начинающие в нано, игры, творческие задания

В каждом разделе задачи представлены в хронологической последовательности, начиная с 2007 года. Уровень сложности каждой задачи можно оценить не только по ее длине, но и по числу баллов, которое за нее можно было получить на олимпиаде. Кроме баллов указана и категория участников – школьники, студенты, научные сотрудники и т.д. На эту запись мы советуем не обращать особого внимания, так как в задачах для студентов есть много интересных вопросов и для школьников, и наоборот. Не огорчайтесь, если многие задачи покажутся вам сложными. Это только на первый взгляд. Учтите, что основная часть материала была предложена для заочного тура, продолжительность которого иногда достигала месяца. Это давало возможность познакомиться с литературой, покопаться в интернете, посоветоваться с друзьями и учителями. Мы рекомендуем Вам почаще обращаться к сайту www.nanometer.ru, где можно найти ответы или подсказки ко многим из поставленных вопросов.

Если вы все же не решили задачу полностью, но хотите узнать, в чем там дело, то в конце каждого задания можно найти авторское решение, из которого вы получите ответы на те вопросы, которые остались непонятными. Разумеется, авторское решение не обязано быть единственно возможным, и если вы придумали другое, поделитесь с нами через указанный выше сайт и мы расскажем о вашем решении всем людям, заинтересованным в нанотехнологиях.

Желаем вам приятного чтения и увлекательного интеллектуального труда!

ОГЛАВЛЕНИЕ

УСЛОВИЯ.....	9
Лунный воздух (2007, задание для тех, кто знает основы химии)	9
Изысканные формы наномира (2007, студенческий уровень).....	10
Платинированная углеродная бумага (2007, студенческий уровень)	11
Очень маленькие магниты (2007, студенческий и аспирантский уровень).....	13
Делаем нанокерамику (2007, студенческий и аспирантский уровень)	15
Органические светодиоды (2007, аспирантский уровень)	17
Происки невнимательного студента (2007, студенческий и аспирантский уровень) ...	19
Пиромания (2008, школьники, разминка).....	21
Платиновое огниво (2008, школьники, разминка)	22
Серебро и галогены (2008, школьники, разминка)	23
Нанолазеры (2008, школьники, химия)	25
Нано«тюрьма» (2008, школьники, материаловедение)	26
Кластерный нанокатализ (2008, школьники, материаловедение)	27
Образование углеродных нанотрубок (2008, школьники, химия)	29
Нанотрубки для водородной энергетики (2008, школьники, химия).....	30
Фуллерен в медицине (2008, школьники, химия)	32
Таинственный объект (2008, школьники, творческий конкурс).....	34
«Нано» и Менделеев (2008, школьники, творческий конкурс)	36
Батарейки (2008, химия / материаловедение).....	37
Цепочка умозаключений (2008, химия / материаловедение).....	39
Нанофибриллы (2008, химия / материаловедение).....	40
Энергоустановка (2008, химия / материаловедение)	43
Экспертиза документов (2008, химия / материаловедение).....	45
Кольца Лизеганга (2008, химия / материаловедение).....	46
Наноалмазы (2008, химия / материаловедение)	47
Самоорганизующийся яд (2008, химия / материаловедение)	49
Нанореактор (2008, химия / материаловедение)	52
Усики (2008, химия / материаловедение)	53
Нанотехнологии в истории человечества (2009, школьники, химия).....	55
О золоте Фарадея за чашкой кофе (2009, школьники, химия).....	57
Кто сказал, что «вечные ценности» не стареют?.. (2009, школьники, химия).....	59
Металл победоносной богини (2009, школьники, химия)	61
Мыльная опера (2009, школьники, химия)	63

Вот в чем загвоздка! (2009, школьники, химия)	64
Радикальное решение (2009, школьники, химия)	66
Он сделал это SAM! (2009, школьники, химия).....	69
Свет + катализ + нано (2009, школьники, химия).....	70
Старая как мир фотография (2009, школьники, химия)	72
Металлическая пыль (2009, простые задачи)	74
Химический супрамолекулярный конструктор (2009, простые задачи)	75
Происки Ивана Горшкова (2009, простые задачи).....	76
Цеолитный «нанокатализатор» (2009, нанохимия).....	77
Вечная память (2009, нанохимия).....	79
Телевизор в трубочку (2009, нанохимия)	80
Ядовитый кислород и полезный магний (2009, нанохимия)	82
Демоническая работа (2009, нанохимия).....	83
Эмбриокристаллы (2009, нанохимия)	84
Забавные матрешки (2009, нанохимия).....	86
Состав, объем... главное – поверхность! (2009, нанохимия).....	88
Наноалмаз детонационного синтеза (2009, нанохимия).....	90
ОКР (2009, наноматериалы)	91
Наноклеточные термоэлектрики (2009, наноматериалы).....	92
Дисперсные системы (2009, наноматериалы)	94
Поры бывают разные – длинные, узкие, частые... (2009, наноматериалы)	98
Капельки (2009, наноматериалы).....	99
Редкие земли (2009, наноматериалы)	100
Вихри враждебные... (2009, наноматериалы)	101
Да будет свет! (2009, наноматериалы)	102
Ну просто вылитый ... магнит (2009, наноматериалы)	103
Ванна и нежные пленки (2009, нанобиотехнология).....	105
О пользе хрена для нанотехнологий (2009, нанобиотехнология)	109
Нанопунктуация (2010, школьники, физика)	111
Зеркала наномира (2010, школьники, химия).....	113
Золотце мое (2010, школьники, химия).....	115
Нанотехнологии яблочководства (2010, школьники, химия)	117
Стабилизация (2010, школьники, химия).....	118
Матрешки (2010, школьники, химия).....	119
Литий или дрова? (2010, школьники, химия)	120

Боевой наноалмаз (2010, школьники, химия).....	122
Клинок Саландина (2010, школьники, химия)	123
Биомиметические сенсоры (2010, школьники, химия).....	124
Бионанокатализаторы в каждом из нас (2010, школьники, химия)	125
Шпионская история (2010, конструкционные материалы).....	127
Юный нанотехнолог (2010, конструкционные материалы).....	129
Двуликый Янус (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	130
Молекулярные переключатели (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	132
Нанометаллы в полиэтиленовой бутылке (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	135
Теплица (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	140
Вредоносность нано (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы).....	142
Странный материал (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы).....	143
Удивительная химия наномира (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	144
Нанореакторы (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	146
Дендримеры (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	150
Неорганические мембраны» (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, химико-материаловедческая)	152
Металлические фотонные кристаллы (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, структурно-электрохимическая)	154
Сказка – ложь, да в ней намек... (2010, задачи для начинающих).....	157
Секрет фараонов (2010, задачи для начинающих)	158
Нано вокруг и вокруг нано (2010, задачи для начинающих)	159
Сказки для незнаек (2010, задачи для начинающих)	160
Красим сами! (2010, задачи для начинающих).....	162
Слоновий питомник (2010, школьники, региональный тур)	163
Мучаем углерод (2010, школьники, региональный тур)	165
Волосы нанорусалки (2010, школьники, региональный тур)	166
Жертва во имя нанoeлектроники (2010, школьники, региональный тур)	168
В пух и прах! (2010, школьники, региональный тур)	169
Магнитные палочки (2010, школьники, региональный тур).....	170
Очный тур (2010, школьники, химия)	172
Очный тур (2011, школьники, химия)	180

РЕШЕНИЯ.....	189
Лунный воздух (2007, задание для тех, кто знает основы химии)	189
Изысканные формы наномира (2007, студенческий уровень).....	194
Платинированная углеродная бумага (2007, студенческий уровень)	198
Очень маленькие магниты (2007, студенческий и аспирантский уровень).....	201
Делаем нанокерамику (2007, студенческий и аспирантский уровень)	207
Органические светодиоды (2007, аспирантский уровень)	209
Происки невнимательного студента (2007, студенческий и аспирантский уровень) ..	220
Пиромания (2008, школьники, разминка).....	228
Платиновое огниво (2008, школьники, разминка)	232
Серебро и галогены (2008, школьники, разминка)	236
Нанолазеры (2008, школьники, химия).....	241
Нанотюрма (2008, школьники, материаловедение)	247
Кластерный нанокатализ (2008, школьники, материаловедение)	250
Образование углеродных нанотрубок (2008, школьники, химия)	257
Нанотрубки для водородной энергетики (2008, школьники, химия).....	260
Фуллерен в медицине (2008, школьники, химия)	270
Таинственный объект (2008, школьники, творческий конкурс).....	273
«Нано» и Менделеев (2008, школьники, творческий конкурс)	276
Батарейки (2008, химия / материаловедение).....	277
Цепочка умозаключений (2008, химия / материаловедение).....	284
Нанофибриллы (2008, химия / материаловедение).....	292
Энергоустановка (2008, химия / материаловедение)	300
Экспертиза документов (2008, химия / материаловедение).....	314
Кольца Лизеганга (2008, химия / материаловедение).....	318
Наноалмазы (2008, химия / материаловедение)	325
Самоорганизующийся яд (2008, химия / материаловедение)	337
Нанореактор (2008, химия / материаловедение)	359
Усики (2008, химия / материаловедение)	375
Нанотехнологии в истории человечества (2009, школьники, химия).....	381
О золоте Фарадея за чашкой кофе (2009, школьники, химия).....	384
Кто сказал, что «вечные ценности» не стареют?.. (2009, школьники, химия).....	387
Металл победоносной богини (2009, школьники, химия)	389
Мыльная опера (2009, школьники, химия)	391
Вот в чем загвоздка! (2009, школьники, химия)	395

Радикальное решение (2009, школьники, химия)	397
Он сделал это SAM! (2009, химия).....	399
Свет + катализ + нано (2009, химия)	401
Старая как мир фотография (2009, школьники, химия)	404
Химический супрамолекулярный конструктор (2009, простые задачи)	409
Происки Ивана Горшкова (2009, простые задачи).....	410
Цеолитный «нанокатализатор» (2009, нанохимия).....	411
Вечная память (2009, нанохимия).....	416
Телевизор в трубочку (2009, нанохимия)	421
Ядовитый кислород и полезный магний (2009, нанохимия)	423
Эмбриокристаллы (2009, нанохимия)	428
Забавные матрешки (2009, нанохимия).....	431
Наноалмаз детонационного синтеза (2009, нанохимия).....	434
ОКР (2009, наноматериалы)	436
Наноклеточные термоэлектрики (2009, наноматериалы).....	438
Дисперсные системы (2009, наноматериалы)	440
Капельки (2009, наноматериалы).....	442
Редкие земли (2009, наноматериалы)	443
Да будет свет! (2009, наноматериалы)	444
Ну просто вылитый ... магнит (2009, наноматериалы)	447
Нанопунктуация (2010, школьники, физика)	449
Зеркала наномира (2010, школьники, химия).....	451
Золотце мое (2010, школьники, химия).....	454
Нанотехнологии яблочководства (2010, школьники, химия)	457
Стабилизация (2010, школьники, химия).....	459
Матрешки (2010, школьники, химия).....	462
Литий или дрова? (2010, школьники, химия).....	465
Боевой наноалмаз (2010, школьники, химия).....	467
Клинок Саландина (2010, школьники, химия)	470
Биомиметические сенсоры (2010, школьники, химия).....	472
Бионанокатализаторы в каждом из нас (2010, школьники, химия)	474
Шпионская история (2010, конструкционные материалы)	478
Юный нанотехнолог (2010, конструкционные материалы)	482
Двуликий Янус (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	483

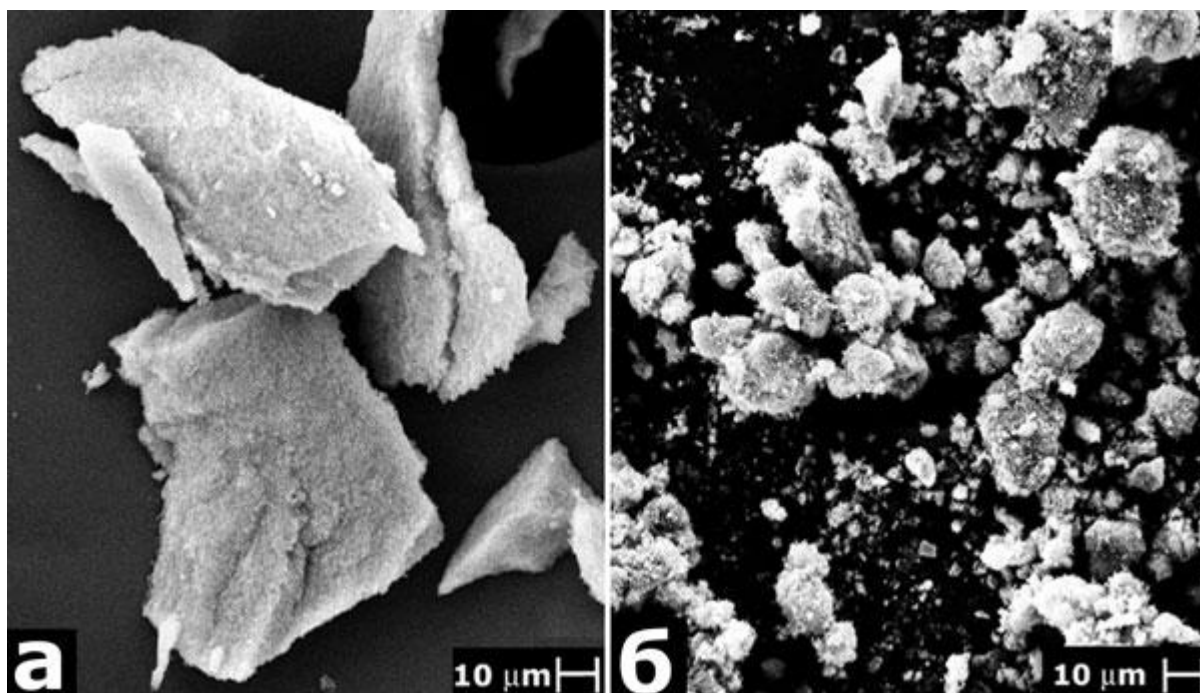
Молекулярные переключатели (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	488
Странный материал (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	491
Удивительная химия наномира (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)	494
Неорганические мембраны» (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, химико - материаловедческая)	497
Сказка – ложь, да в ней намек... (2010, задачи для начинающих)	500
Секрет фараонов (2010, задачи для начинающих)	502
Нано вокруг и вокруг нано (2010, задачи для начинающих)	504
Сказки для незнаек (2010, задачи для начинающих)	506
Красим сами! (2010, задачи для начинающих)	508
Слоновый питомник (2010, школьники, региональный тур)	510
Мучаем углерод (2010, школьники, региональный тур)	512
Волосы нанорусалки (2010, школьники, региональный тур)	513
Жертва во имя нанoeлектроники (2010, школьники, региональный тур)	514
В пух и прах! (2010, школьники, региональный тур)	515
Магнитные палочки (2010, школьники, региональный тур)	517

УСЛОВИЯ

Лунный воздух (2007, задание для тех, кто знает основы химии)

Аэрогели – удивительный класс нанопористых материалов, которые на 99% состоят из воздуха (99% пористости, площадь поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность около $0.05 \text{ г}/\text{см}^3$). Они очень красивы внешне – похожи на «лунный камень». Традиционным способом получения аэрогелей является использование приема так называемой сверхкритической сушки.

1. В чем сущность и практическая значимость этого приема? (2 балла)
2. Как с помощью сверхкритической сушки получить аэрогели SiO_2 , BaTiO_3 , V_2O_5 ? (3 балла)
3. Для чего можно использовать полученные материалы? (2 балла) Почему такие материалы на ощупь кажутся «горячими»? (1 балл) В чем отличие структуры аэрогелей от структуры «обычных» гелей? (2 балла)



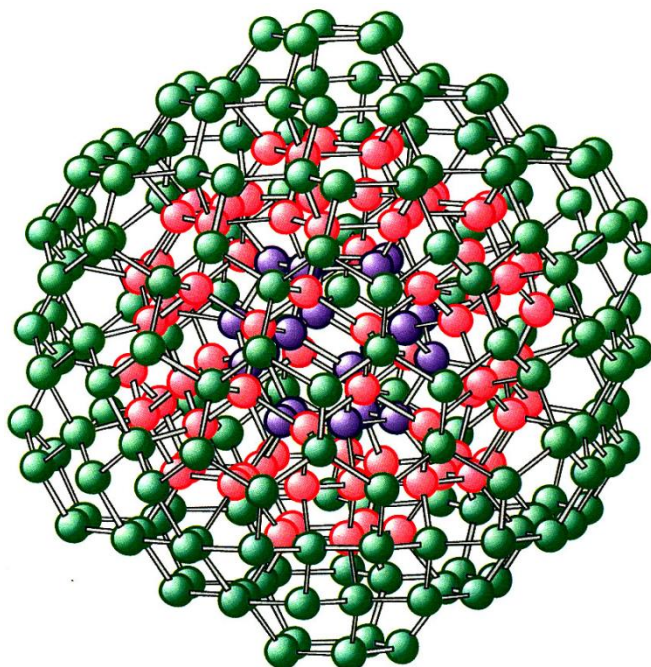
Внешний вид кусочков аэрогеля под электронным микроскопом

(фото – Химический факультет МГУ)

Изысканные формы наномира (2007, студенческий уровень)

Кубическая структура алмаза (одного из самых твердых веществ в мире, твердость 10 по шкале Мооса) – один из самых известных структурных типов. Тем не менее, оказывается, что при переходе к «наноалмазу» атомы углерода с легкостью изменяют своей обычной упаковке, в результате чего наночастицы приобретают икосаэдрическую форму.

1. Опишите, как устроена кристаллическая решетка алмаза в объемном состоянии? (1 балл)
2. Опишите, как может быть устроена «кристаллическая решетка» икосаэдрического наноалмаза? (2 балла)
3. Какая из решеток стабильнее и почему? (3 балла)
4. Как изменятся химические, механические и электрофизические свойства наноалмаза по сравнению с объемным кристаллом? (4 балла)

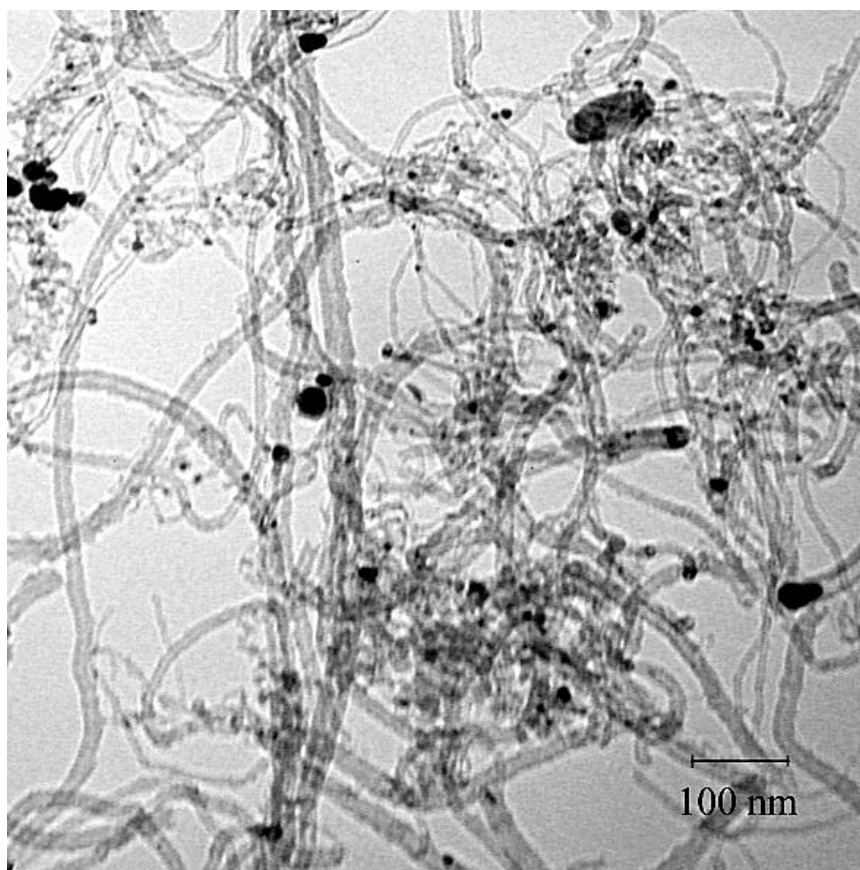


Строение нанокластера (из работ академика РАН В.Я.Шевченко)

Платинированная углеродная бумага (2007, студенческий уровень)

Для создания каталитического слоя низкотемпературного топливного элемента обычно используют газопроницаемую углеродную бумагу, состоящую из углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы платины. Предположим, что платину наносили электроосаждением из электролита состава $0.1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ (площадь электрода $A_g = 1 \text{ cm}^2$, потенциал 0.1 В относительно стандартного водородного электрода) в течение $t = 4 \text{ мин}$.

1. Рассчитайте удельную массу осажденного металла (W , в $\mu\text{г}$ на 1 cm^2 подложки), если средняя сила тока I при электролизе составила 0.09 mA . (2 балла)
2. Реальная поверхность полученного платинового покрытия A_r , определенная электрохимически, составила 1.9 cm^2 . Рассчитайте его удельную поверхность S ($\text{m}^2/\text{г}$). (1 балл)
3. Предполагая, что частицы платины имеют сферическую форму и образуют монослой на подложке, рассчитайте их средний диаметр d (нм) и плотность N (cm^{-2}). (1 балл)
4. Крайне важной характеристикой каталитической активности является отношение активной поверхности катализатора A_r к занимаемому им объёму (cm^2/cm^3). Рассчитайте его: (а) для данного случая, (б) для монослоя атомов платины на поверхности подложки, (в) для платинового шара объемом 1 cm^3 . Как Вы считаете, почему именно электроосаждение широко применяется для получения покрытий металлов платиновой группы? (2 балла)
5. Для чего, помимо основного компонента H_2PtCl_6 , в электролите присутствует и HClO_4 ? (1 балл)
6. Как, на Ваш взгляд, изменится плотность частиц платины N при уменьшении потенциала электроосаждения? (1 балл)
7. Как на размере частиц платины d отразится увеличение концентрации H_2PtCl_6 в электролите (при отсутствии перемешивания во время электроосаждения)? (1 балл)
8. Зачем «углеродную бумагу» для каталитического слоя топливных элементов платинируют? (1 балл) Предложите способы платинирования и напишите уравнения реакции. (1 балл) Опишите детально с помощью химических реакций работу метанольного топливного элемента – события, происходящие на различных границах раздела (частях топливного элемента). (4 балла)



"Нано"кластеры платины на углеродных волокнах по данным просвечивающей электронной микроскопии (фото института проблем химической физики Российской Академии Наук, г. Черноголовка)

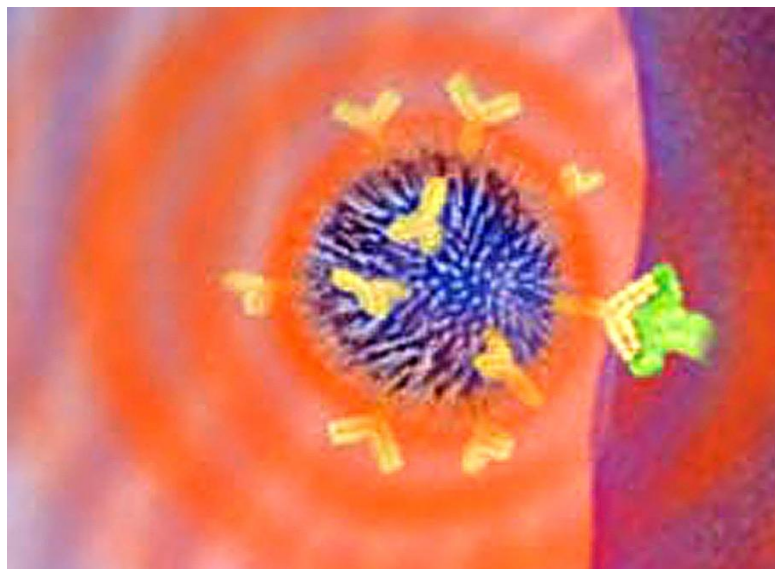
Справочные данные: молярная масса платины $M = 195.1$ г/моль, плотность платины $\rho = 21.4$ г/см³, постоянная Фарадея $F = 96485$ Кл/моль, ковалентный радиус атома платины $r = 0,13$ нм.

Очень маленькие магниты (2007, студенческий и аспирантский уровень)

Вы, конечно, знаете, что ферромагнитные материалы ниже температуры Кюри имеют определенную доменную структуру (приставка «ферро» означает именно это, а не часть латинского названия железа «феррум»). Если мы начнем уменьшать размер ферромагнитных кристаллов, то в диапазоне микрометров-нанометров происходят определенные качественные изменения магнитных свойств материала.

1. Опишите изменения магнитных свойств, происходящие при уменьшении размера частиц ферромагнетика. (2 балла)
2. Какие параметры и как определяют эти эффекты? (3 балла)
3. Нарисуйте схематически зависимость коэрцитивной силы от размера частицы для ансамбля неупорядоченных и фиксированных в пространстве частиц, объяснив основные участки кривых в координатах «размер – индукция магнитного поля». (5 баллов)
4. Нарисуйте схематически кривую гистерезиса намагниченности от магнитного поля для подобного ансамбля частиц с размерами а) в единицы нанометров, б) десятки-сотни нанометров и в) десятки микрон. (3 балла) Нарисуйте схематически кривую магнитного гистерезиса для наночастицы никеля, покрытой оболочкой из оксида никеля. (1 балл)
5. Оцените время релаксации t до термодинамически стабильного состояния находящейся при $T = 300$ К системы сферических наночастиц после отключения внешнего магнитного поля. (1 балл) Средний диаметр частиц принять равным $R = 30$ нм, а константу магнитной анизотропии $K_{300} = 1 \cdot 10^4$ Дж/м³. Определите критический размер наночастицы такого материала $D_{кр}$, при котором он перейдет в суперпарамагнитное состояние при температуре $T = 300$ К, полагая время релаксации t равным 100 с. (1 балл) Время релаксации описывается следующей формулой: $t = t_0 \exp(E/(k_B T))$, где E – величина энергетического барьера, T – температура, k_B – постоянная Больцмана, t_0 – предэкспоненциальный множитель, принимаемый равным 10^{-9} с. Энергетический барьер представляет собой произведение объема частицы V на константу магнитной анизотропии K (разность энергий, затрачиваемых на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания).
6. При одинаковом диаметре частиц, превышающем суперпарамагнитный предел, и прочих равных условиях, какие из магнитных жидкостей будут лучше разогреваться переменным магнитным полем – содержащие частицы литий-марганцевой шпинели, ортоферрита иттрия, магнетита, маггемита, гематита,

альнико, гексаферрита бария, платины или меди? (2 балла) Объясните, каковы могут быть причины разогрева таких магнитных наночастиц в адиабатических условиях. (1 балл) Какие из этих частиц будут обладать наименьшей цитотоксичностью при использовании в гипертермии раковых опухолей? (1 балл)



Художественное изображение наночастицы, разогревающейся переменным магнитным полем

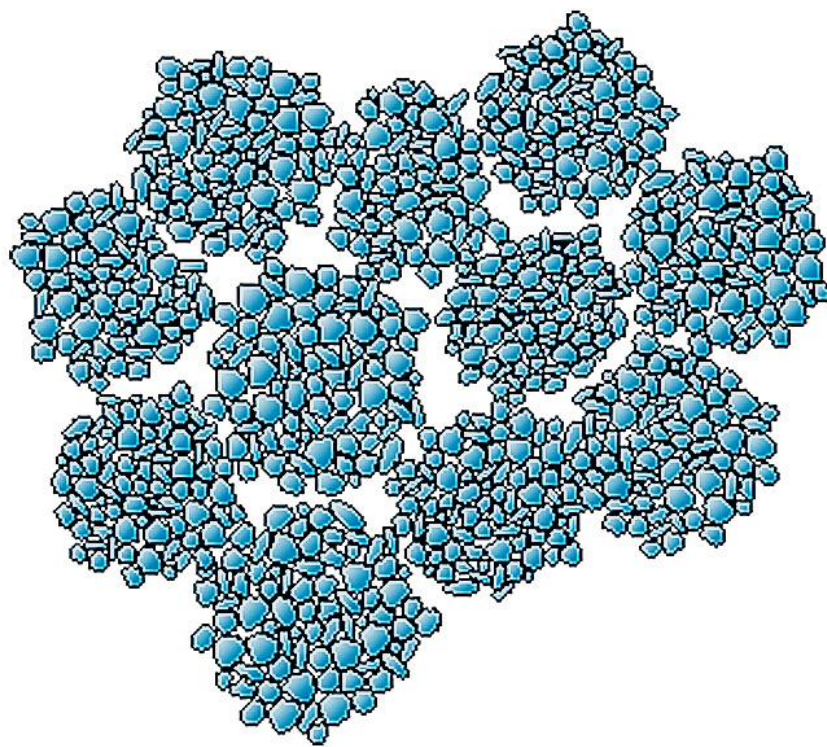
Делаем нанокерамику (2007, студенческий и аспирантский уровень)

Усилия многих исследователей-материаловедов сосредоточены на разработке топливных ячеек, которые превращают энергию химической реакции непосредственно в электрическую энергию. В топливной ячейке реагенты разделены многослойной мембраной, внешние поверхности которой играют роль анода и катода, а пространство между ними заполняет твердый электролит, способный переносить катионы или анионы.

1. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах топливной ячейки в случае реакции между кислородом и водородом, если электролит является переносчиком ионов кислорода O^{2-} или ионов H^+ . (3 балла) Что изменится, если вместо водорода использовать CO ? (1 балл)

В разработке эффективных топливных ячеек свое весомое слово призвана сказать нанотехнология. Ниже описана методика получения материала анода для топливной ячейки, представляющей собой наноструктурированный композит металлический $Ni - ZrO_2(Y_2O_3)$, т.е. оксид циркония, легированный оксидом иттрия.

2. Какие функции выполняют компоненты композита при работе топливной ячейки? Напишите уравнения химических реакций, отвечающих разным стадиям синтеза и объясните, как поэтапно формируется структура нанокompозита. (3 балла)
3. $Zr(OC_2H_5)_4$ и 2-х кратное количество $NaOH$ растворяют совместно в избытке этиленгликоля $(CH_2OH)_2$, затем этиленгликоль отгоняют в вакууме. Какая реакция происходит? Какова роль этиленгликоля? (2 балла)
4. Полученный продукт прибавляют к избытку воды с добавками бромида N -цетил- N,N,N -триметиламмония $[(CH_3)_3N(CH_2)_{14}CH_3]Br$ (3 весовых %) и эквивалента $NaOH$. Все перемешивают длительное время. Что происходит? (2 балла)
5. Туда же добавляют раствор нитрата никеля в этиленгликоле. Все перемешивают при комнатной температуре. Запишите уравнение реакции. (2 балла) Где выделяется продукт реакции? (1 балл)
6. Далее смесь перемешивают при $80^\circ C$. Что происходит? (1 балл)
7. Продукт отделяют фильтрованием и нагревают на воздухе до $450^\circ C$. Что происходит? (1 балл)
8. Полученный материал выдерживают в токе водорода при $400^\circ C$. Что происходит? (1 балл)
9. В результате мы получаем нанокompозит, содержащий упаковку ажурных горизонтальных трубок из оксида циркония с внутренним диаметром и толщиной стенок 3–5 нм, свободно пропускающих газообразный водород, и начиненных нанокластерами металлического никеля. Объясните, как это получилось? (3 балла)



Агрегатная структура керамики

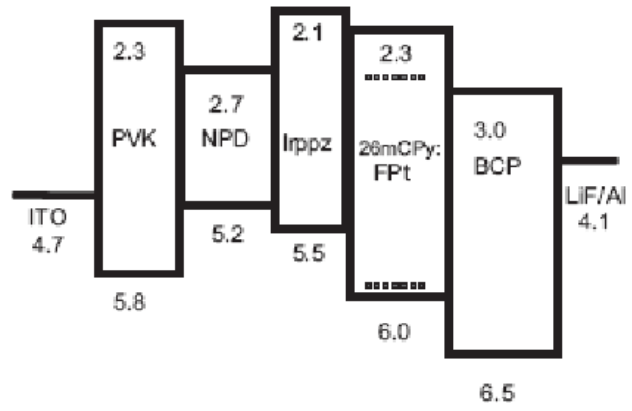
Органические светодиоды (2007, аспирантский уровень)

Недавно ученые из университета Аризоны объявили о создании «белого» органического светодиода (OLED) (Adv. Mater. 2007, 19, 197–202) с высокой квантовой эффективностью.

1. Почему именно при использовании фосфоресцентных молекулярных материалов существует принципиальная возможность добиться 100% внутренней квантовой эффективности в OLED? (1 балл) Какие существуют альтернативы электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) и платины(II), для которых также теоретически возможно достижение 100% внутренней квантовой эффективности? (3 балла)
2. Можно ли создать «белые» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия? (2 балла) Предложите методы их получения. (2 балла)
3. Каковы основные ограничения на внешнюю квантовую эффективность OLED? (2 балла) Можно ли добиться ее увеличения в предложенных авторами OLED без изменения общей структуры и состава слоев? (2 балла)
4. Предложите материалы, которые могут заменить наиболее широко используемый в настоящее время материал анода – «индий-оловянный оксид» (ITO)? (3 балла) Какой технологической стадии это позволит избежать? (1 балл)
5. Почему в OLED необходимо использовать тонкие, «наноразмерные» пленки? (4 балла)



Картинка из будущего (фото сайта Трансгуманизм)



Гетероструктура OLED

Происки невнимательного студента (2007, студенческий и аспирантский уровень)

На английском языке:

A graduate student attempted to prepare highly luminescent CdSe nanoparticles. He heated TOPO and dissolved the required amount of trioctylphosphine and dimethylcadmium in it but accidentally added trioctylphosphine sulfide instead of trioctylphosphine selenide as the source of selenium. After nanoparticles grew to approximately 2 nm in diameter, he noticed the mistake and immediately stopped the reaction. In attempt to save the experiment he redispersed the nanoparticles in TOPO, added trioctylphosphine selenide, and continued heating the reaction mixture. After nanoparticles grew to approximately 4 nm in diameter, he stopped the synthesis and attempted to measure the quantum yield of their luminescence; however, no luminescence has been detected. (14 points)

1. How the student stopped the reactions?
2. Why luminescence has not been observed for nanoparticles grown by the student?
3. If you were the student's advisor, what would you suggest him to do to obtain luminescent nanoparticles with high quantum yield from the nanoparticles he has already made?
4. How would you covalently attach a protein molecule to the latter nanoparticles? Describe steps of the attachment and give a brief rationale for each of the steps.

На русском языке:

Студент попытался приготовить квантовые точки состава CdSe с высоким выходом люминесценции. Он нагрел ТОРО («триоктил-фосфин-оксид») и растворил требуемое количество триоктилфосфина и диметилкадмия, однако совершенно случайно добавил сульфид триоктилфосфина вместо селенида триоктилфосфина. После того, как наночастицы выросли до ~ 2 нм в диаметре, студент осознал свою ошибку и попытался немедленно остановить реакцию. В попытке это сделать и спасти эксперимент он перенес наночастицы в ТОРО, добавил на этот раз правильный реагент – селенид триоктилфосфина и со спокойной совестью продолжил нагревание реакционной смеси. После того, как наночастицы доросли до ~ 4 нм в диаметре, он окончательно остановил синтез и попытался измерить квантовый выход люминесценции полученных квантовых точек. К его глубочайшему сожалению, люминесценция у полученных наночастиц отсутствовала.

1. Каков механизм формирования квантовых точек в указанных превращениях?
(5 баллов)
2. За счет чего наблюдается люминесценция в квантовых точках? (3 баллов)

3. Как студент останавливал реакции и почему это ему удалось сделать? (2 балла)
4. Почему у полученных наночастиц отсутствовала люминесценция? (5 баллов)
5. Что бы Вы посоветовали студенту, чтобы все-таки получить люминесцирующие наночастицы с высоким квантовым выходом из уже полученных им наночастиц, чтобы исправить ситуацию и получить зачет у профессора по спецпрактикуму? (5 баллов)
6. Как можно было бы ковалентно привязать молекулу белка к таким наночастицам – маркерам (объясните коротко основные стадии предложенной Вами методики)? (5 баллов)



Люминесценция правильно полученных квантовых точек селенида кадмия

Пиромания (2008, школьники, разминка)

Пирофорность – свойство дисперсных материалов самопроизвольно воспламеняться при контакте с воздухом, при этом, скажем, пирофорное железо дает сноп красивых искр (это известный школьный опыт).

1. Как получить пирофорное железо? (2 балла)
2. Почему оно пирофорно? (2 балла)
3. Что образуется при его окислении в различных условиях? (2 балла)
4. Что такое вюстит и что с ним происходит при охлаждении до 500 °С и выдерживании при этой температуре? (3 балла)
5. Где могут использоваться магнитные наночастицы оксидов железа? (3 балла)



Искры

Платиновое огниво (2008, школьники, разминка)

В смесь водорода с кислородом, находившуюся при комнатной температуре (2:1 по объему), внесли асбест с наночастицами платины, в результате чего произошел взрыв.

1. Почему смесь водорода и кислорода называют гремучим газом и почему эта смесь сама по себе не взрывается при комнатной температуре? (2 балла)
2. Какова роль платины в этом процессе? (2 балла)
3. Каковы основные стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом (за что академик Н.Н.Семенов получил Нобелевскую премию)? (2 балла) Как этот механизм может измениться, если реакцию проводить в присутствии платины? (1 балл)
4. Как получить такое «платиновое огниво»? (1 балл за каждый обоснованный способ)
5. Что будет, если платину заменить на палладий, железо или оксид хрома (III)? (2 балла)

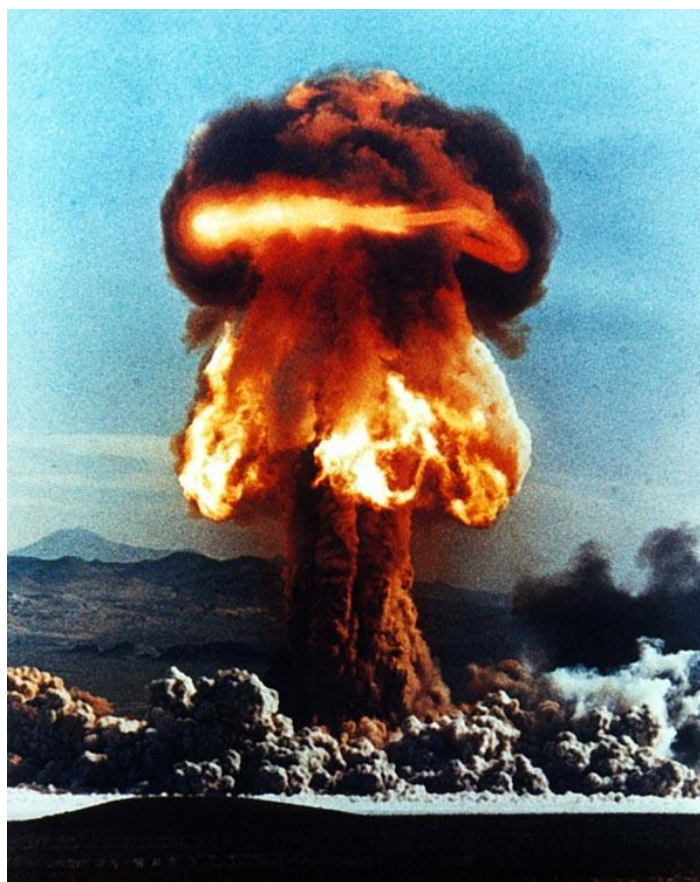


Иллюстрация (просто взрыв)

Серебро и галогены (2008, школьники, разминка)

Чтобы в праздники разогнать облака над столицей Российской Федерации, Правительство Москвы направляет самолеты, распыляющие микроскопические частицы иодида серебра, на которых конденсируются капли дождя...

1. Возможен ли такой же эффект при использовании нанокристаллического иодида серебра? (2 балла) Каковы будут особенности конденсации и роста капель в последнем случае? (3 балла)
2. При экспозиции светочувствительного слоя фотографической пленки образуются нанокристаллы серебра (скрытое изображение). Как это происходит? (1 балл)
3. Почему гидрохинон проявляет это изображение (2 балла) и зачем нужен «замедлитель»? Какие при этом происходят физические и физико-химические процессы? (3 балла)

При нагревании иодида серебра – еще до температуры макроскопического плавления - в нем разупорядочивается одна из кристаллических подрешеток, при этом существенно изменяется энтропия системы.

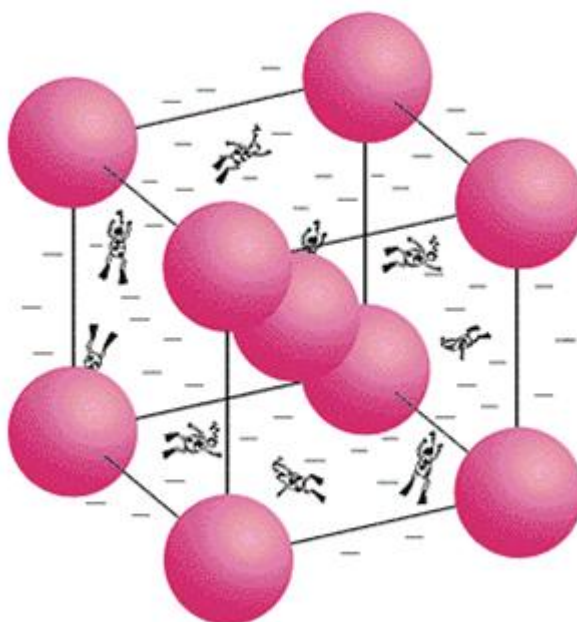
4. Какая из подрешеток разупорядочивается? (1 балл) Почему изменяется энтропия системы? (2 балла) К каким последствиям в отношении практически важных (функциональных) свойств иодида серебра приводит обсуждаемое явление? (1 балл)
5. Изменяется ли температура разупорядочения и функциональные свойства, если мы возьмем нанокристаллический иодид серебра, поясните Ваш ответ? (3 балла)
6. Изменяются ли свойства иодида серебра (и почему), если его нанести на нанокристаллический оксид кремния или алюминия? (2 балла) Как называются такие композитные материалы? (1 балл)



Облака



Свет

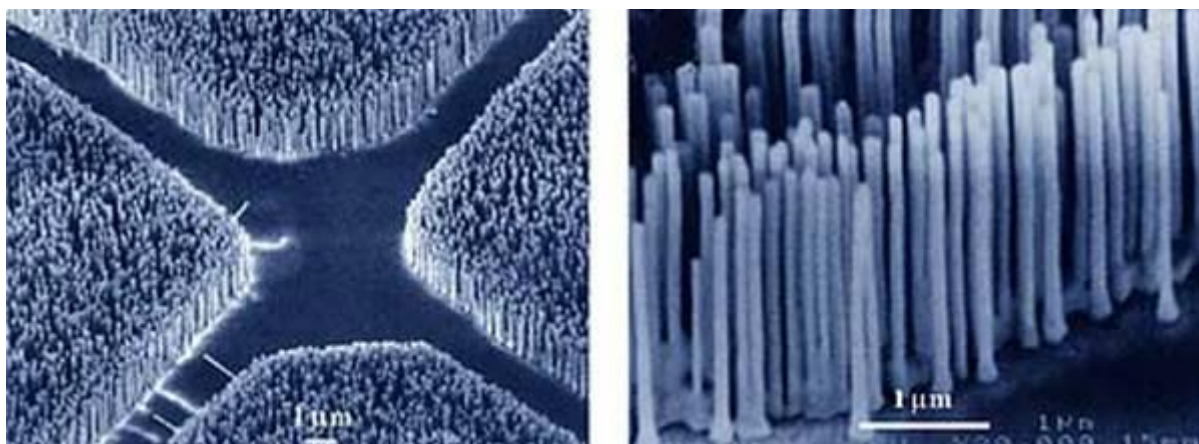


Кристаллическая решетка иодида серебра

Нанолазеры (2008, школьники, химия)

Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром 20 – 150 нм, способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Эффективность работы такого устройства в целом зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки – основы, на которой происходит рост кристаллов. Добиться параллельного расположения наностержней оксида цинка удается, используя метод газофазного химического транспорта паров оксида цинка на подложку из нитрида галлия, покрытую тонким слоем золота.

1. Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мкм, если известно, что плотность оксида цинка равна $5,75 \text{ г/см}^3$? (1 балл)
2. Предложите не менее 4 методов получения оксида цинка. (2 балла)
3. Оксид цинка – очень тугоплавок ($t_{\text{пл}} \sim 2000^\circ\text{C}$). Как можно получить пары этого вещества? Предложите минимум два способа. (1 балл)
4. На чем основан принцип действия полупроводникового лазера? (2 балла)
5. Какие применения может найти нанолазер? (1 балл)



Микрофотографии наностержней оксида цинка при различном увеличении

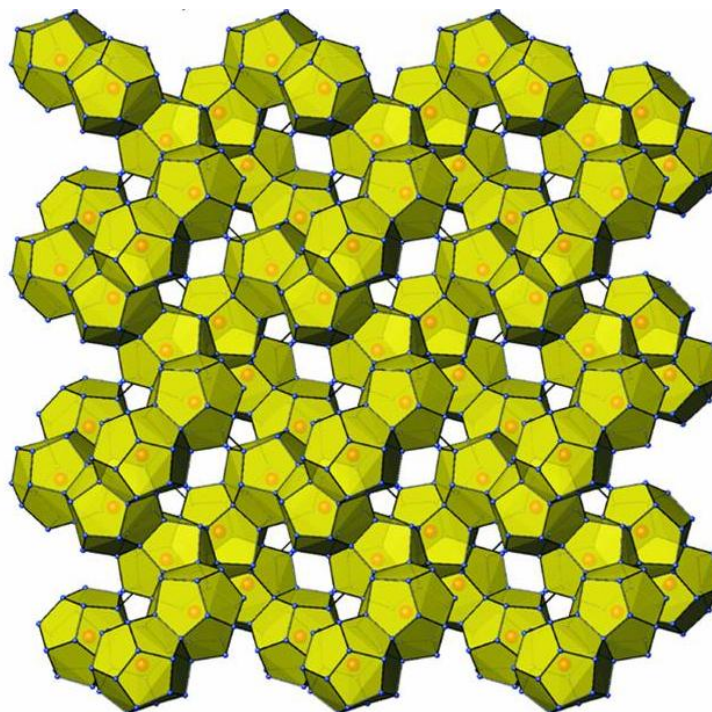
Нано«тюрьма» (2008, школьники, материаловедение)

Воздух – это то, что нас постоянно окружает, это то, чем мы дышим, без чего мы не можем жить...

1. Каково среднее расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях?
(2 балла) Каково будет расстояние между молекулами метана при этих же условиях? (1 балл)
2. Сравните это расстояние с типичными расстояниями между атомами (ионами, молекулами) в твердом теле, например, оцените эту величину для обычного льда?
(1 балл)

Лед может поглощать метан, например, при транспортировке влажного природного газа в зимних условиях (такой лед при поджигании может гореть и плавиться одновременно).

3. Какого типа вещество при этом образуется, как выглядит его кристаллическая решетка, какая химическая связь присутствует между молекулами воды и метана?
(2 балла)
4. Каково примерно расстояние между молекулами метана в таком «горючем льде»? (1 балл) Можно ли такое вещество назвать «наноклеточным» («nanocell»)? (1 балл)
5. Где в технике могут применяться аналоги указанных соединений на основе полупроводников? Поясните принцип действия таких материалов. (3 балла)




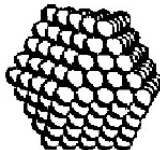
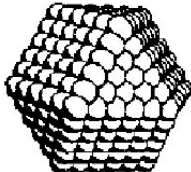


Структура одного из таких "соединений"

Кластерный нанокатализ (2008, школьники, материаловедение)

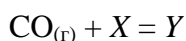
Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом. У наночастиц отношение поверхность/объем значительно больше, чем у объемной фазы, поэтому они могут сильно ускорять реакции, протекающие на поверхности. Кроме того, многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью и селективностью катализатора.

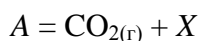
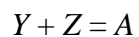
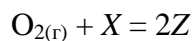
В последнее десятилетие большой интерес вызывают нанокластеры, которые представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм (100 Å). Кластеры металлов создаются путем последовательной упаковки слоев или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с законченной, регулярной внешней геометрией называют «магическими», или кластерами с заполненной оболочкой.

«Магические кластеры»					
Число оболочек	1	2	3	4	5

«Магические» кластеры с заполненной оболочкой при гексагональной плотнейшей упаковке

1. Определите число атомов в n -ой оболочке и общее число атомов металла в «магическом кластере», содержащем n заполненных оболочек. (3 балла) При каком максимальном n доля атомов на поверхности превышает 30%? (1 балл)
2. Нанокластеры палладия получают восстановлением комплекса Pd(II)-полимер газообразным водородом: $n\text{Pd}^{2+} + n\text{H}_2 = \text{Pd}_n + 2n\text{H}^+$. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что изолированные нанокластеры Pd_n представляют собой почти сферические частицы, защищенные полимером, со средним диаметром 2.05 нм. Рассчитайте число атомов палладия в кластере. (2 балла) Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку? (1 балл) Рассчитайте число оболочек (n) в нанокластерах. Плотность палладия $r = 12.02 \text{ г/см}^3$. (1 балл)
3. Нанокластеры палладия служат катализаторами разнообразных реакций, включая гидрирование алкенов, окисление CO, тримеризацию ацетилена. Ниже зашифрован стандартный механизм гетерогенного окисления CO кислородом (механизм Лэнгмюра-Гиншельвуда):





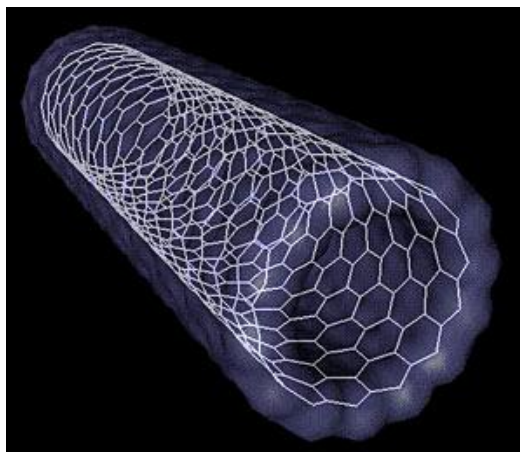
Определите, что собой представляют X, Y, Z и A (2 балла).

4. Напишите уравнение реакции окисления CO с помощью оксида азота (II), катализируемого нанокластерами палладия (1 балл). Предложите возможный механизм этой реакции (2 балла). Почему реакция тормозится при больших количествах NO (1 балл)?
5. Реакция CO + NO в присутствии нанокластеров палладия Pd₂₀₋₃₀ протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса не зависят от размера частиц Pd). (2 балла)

Образование углеродных нанотрубок (2008, школьники, химия)

Углеродные нанотрубки – один из самых популярных объектов нанохимии. Потенциально они имеют множество применений – в катализе, энергетике, электронике. Для реализации этих возможностей необходимо знать различные свойства нанотрубок, в том числе физико-химические свойства одностенных углеродных нанотрубок (далее «ОТ»).

1. Что такое энтальпия образования (ЭО) одностенной углеродной нанотрубки? (1 балл) Напишите уравнение реакции, энтальпия которой равна ЭО. (1 балл) В каких единицах можно измерить ЭО? (1 балл) Какой знак будет иметь эта величина, положительный или отрицательный? (1 балл)
2. Предложите самый простой, по Вашему мнению, экспериментальный метод определения ЭО углеродной нанотрубки. (2 балла)
3. При определении величины энтальпии образования химического вещества необходимо точно охарактеризовать его с помощью физических параметров, иначе приводимое значение энтальпии не будет иметь смысла. Выберите из приводимого ниже списка минимальный набор параметров, однозначно описывающий состояние одностенной углеродной нанотрубки: (1) Температура, (2) плотность, (3) внешнее давление, (4) электропроводность, (5) длина нанотрубки, (6) диаметр нанотрубки, (7) растворимость в бензоле, (8) растворимость в воде, (9) площадь поверхности в расчете на грамм веса, (10) константа скорости реакции окисления, (11) хиральность нанотрубки. (2 балла)



Одностенная углеродная нанотрубка

$$\Delta_f H^\circ (\text{ОТ})$$

Именно об этой величине идет речь. Каждый "знак" в ней имеет определяющее значение!

Нанотрубки для водородной энергетики (2008, школьники, химия)

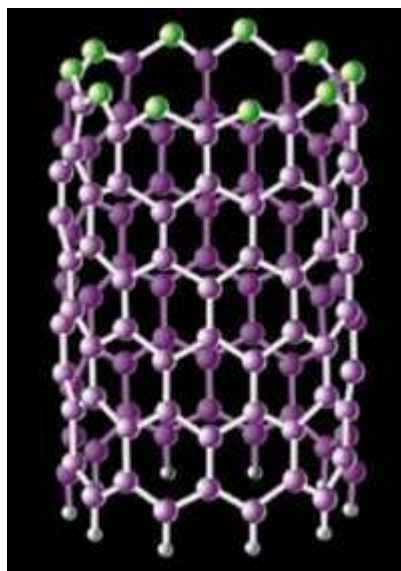
Водород считают самым перспективным синтетическим топливом: он – легкий, энергоемкий, достаточно доступный и экологический чистый: продуктом его окисления является чистая вода.

1. Сравните удельные теплоты сгорания (кДж/г) водорода, углерода и углеводородов – метана и бензина (C_8H_{18}). (3 балла) Продуктами сгорания считайте углекислый газ и жидкую воду. Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Какое топливо наиболее энергоемко? (1 балл)
2. Максимальная полезная работа, совершаемая с помощью химической реакции, равна уменьшению энергии Гиббса реакции. Вычислите максимальную работу, совершаемую при сгорании 1 кг водорода электродвигателем, связанным с водородным топливным элементом. (3 балла) Какое расстояние может проехать за счет этой энергии автомобиль массой 1000 кг, если КПД электродвигателя равен 50%? (1 балл) Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Коэффициент трения примите равным 0.1.

На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд глобальных технических проблем, главная из которых – компактное и безопасное хранение водорода. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулирующей способности углерода $63 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ (6.5 мас.% H_2). С тех пор началась и сейчас достигла апогея гонка за процентами водорода. На сегодня рекордный материал содержит 18 мас.% H.

3. В каком химическом соединении массовая доля водорода максимальна? (2 балла) Чему она равна? (1 балл) Рассматриваются только наиболее распространенные изотопы элементов.
4. Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, то есть адсорбция водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Чему равна максимально возможная массовая доля водорода в нанотрубках при хемосорбции? (3 балла) Чему равна доля связанных с водородом атомов углерода, если массовая доля водорода составляет 6.5%? (2 балла)

5. Хемосорбция не очень удобна для связывания водорода, так как трудно извлечь связанный водород: связи С–Н полностью разрываются лишь при 600°C. Гораздо более удобным механизмом для связывания является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Используя геометрические представления, оцените, какова массовая доля водорода Н₂, плотно заполнившего внутреннюю полость длинной углеродной нанотрубки диаметром d нм и длиной l нм ($l \gg d \gg 1$). (5 баллов)
Поверхность нанотрубки образована правильными шестиугольниками со стороной 0.142 нм. Молекулу водорода считайте шаром диаметром 0.3 нм.
6. Назовите другие, не связанные с углеродом, способы хранения водорода, и укажите по одному их главному, на ваш взгляд, преимуществу и недостатку. (2 балла)



Модель углеродной нанотрубки

Справочные материалы: 1) база данных ИВТАН: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/welcome.html>,
2) база данных NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Фуллерен в медицине (2008, школьники, химия)

Фуллерен C_{60} проявляет биологическую активность. Уже сегодня можно говорить о реальном использовании фуллеренов в медицине. Возможно, в ближайшие годы в аптеках появятся лекарства, в состав которых войдут фуллерены.

1. Ниже перечислены физические и химические свойства C_{60} . Выберите из списка свойства фуллерена, на которых могут быть основаны его применения в медицине. (2 балла) Коротко объясните, как данное свойство способствует медицинскому действию. (1 балл)

Список свойств:

- высокая температура плавления;
 - внешний размер молекулы (диаметр - около 1 нм);
 - высокая (по сравнению с графитом!) летучесть;
 - фотофизические свойства;
 - особое строение молекулы: высокая симметричность, наличие внутренней полости;
 - растворимость в ароматических соединениях;
 - наличие в структуре пятичленных колец из атомов углерода;
 - наличие в структуре шестичленных колец из атомов углерода;
 - склонность к реакциям нуклеофильного присоединения;
 - адсорбционные свойства;
 - гидрофобность;
 - каталитическая активность;
 - кислотно-основные свойства;
 - электрохимические свойства.
2. Растворимость фуллерена C_{60} в воде практически равна нулю (10^{-13} М, согласно оценкам). Это свойство фуллерена служит серьезным препятствием для медико-биологических исследований. Предложено несколько способов перевода C_{60} в водную среду. Ниже приводится список из двенадцати химических веществ. Четыре из них способствуют переходу фуллерена в воду. Назовите эти вещества и поясните коротко, каким образом они способствуют солюбилизации (переводу в водорастворимое состояние) C_{60} в H_2O . (2 балла)

Список веществ:

- ацетонитрил,
- диметилсульфат,
- уксусная кислота,

- малоновая кислота,
- толуол,
- перманганат калия,
- хлорид натрия,
- γ – циклодекстрин, ($C_{12}H_{25}SO_4Na$),
- C_6H_5CHO ,
- циклогексан,
- этанол.

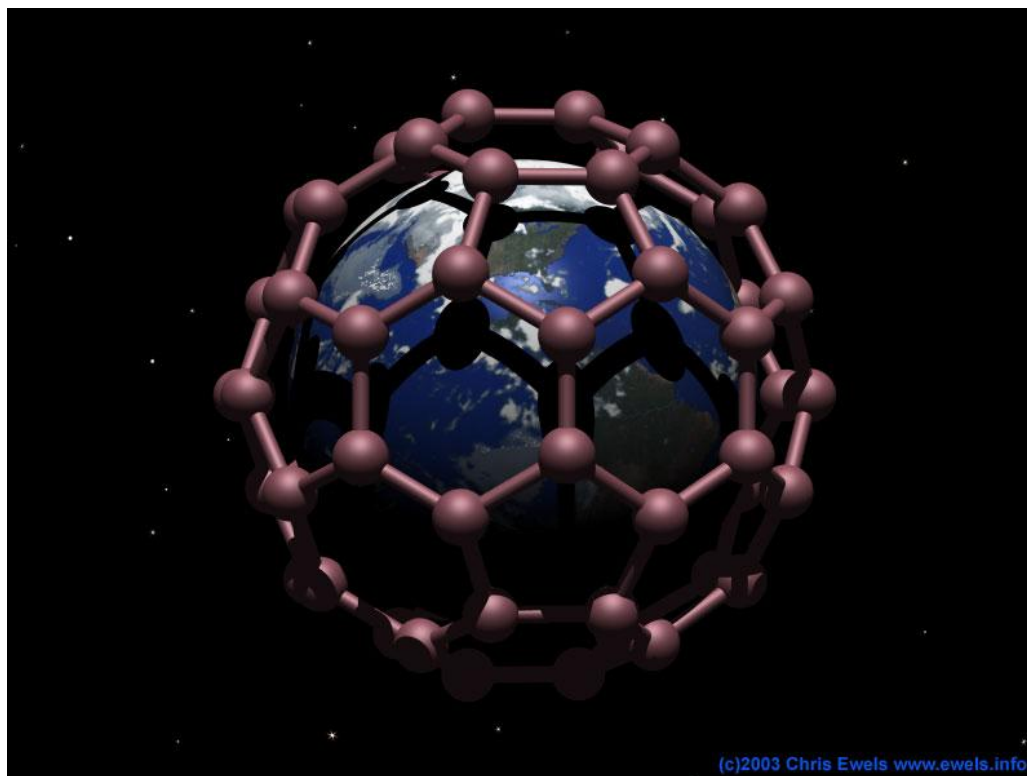


Иллюстрация (аллегория)

Таинственный объект (2008, школьники, творческий конкурс)

Известные с середины прошлого столетия, эти нанообъекты были впервые структурно охарактеризованы в 1991 году. До сих пор их килограммами удаляют из химических реакторов, причем стоимость одного грамма такого продукта может достигать 250 долларов. В лаборатории их можно получить различными методами, но для количественного синтеза, как правило, нужен катализатор – переходный металл подгруппы железа. Их температура горения на воздухе редко опускаются ниже 550°C, а после обработки смесью сильных минеральных кислот в течение 6 часов их суспензия в воде приобретает лишь слабо кислую реакцию. Распределение их по размеру невозможно определить методом лазерного светорассеяния, однако это можно сделать математической обработкой микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Интересующий нас продукт - самый прочный из известных: его модуль Юнга достигает величин порядка 10^{12} Па, что намного превышает этот показатель для сталей.

1. О чем идет речь, поясните? (2 балла)
2. Почему в задаче упоминается именно 1991 год? (1 балл) Были ли известны эти объекты до 1991 года? (1 балл)
3. Из каких реакторов эти объекты удаляют килограммами (в результате протекания каких технологических процессов эти объекты в этих реакторах образуются)? (2 балла)
4. Почему цена этих объектов при одном и том же составе сильно варьируется (1 балл)?
5. Какие методы можно использовать для получения данных объектов, кратко перечислите и поясните? (2 балла)
6. Какова роль катализатора? (2 балла)
7. Почему этот материал так устойчив к окислению? (2 балла)
8. Из-за чего при обработке минеральными кислотами суспензия приобретает лишь слабо кислую реакцию? Напишите возможные уравнения реакций? (2 балла)
9. Что такое метод светорассеяния (2 балла) и почему этим методом нельзя определить размер этих объектов? (2 балла)
10. Какое увеличение нужно использовать на электронном микроскопе, чтобы появилась возможность определить размер этих объектов? (1 балл) Не лучше ли будет для этой цели использовать просвечивающий электронный микроскоп, поясните? (1 балл)
11. Почему прочность этого материала превышает прочность стали? (2 балла)

12. Где может применяться данный материал (кратко перечислите и кратко поясните почему)? (3 балла)



Авторы рисунка: Семеновы Ирина Александровна и Анна Александровна

«Нано» и Менделеев (2008, школьники, творческий конкурс)

Одна из ведущих передачи «От первого лица» (радио «Россия») задала как-то вопрос, был бы сейчас первооткрыватель Периодического закона Д.И.Менделеев «на уровне» с теми, кто исследует наночастицы и «наноматерию». Пусть этими исследователями будете Вы, причем Вам, наоборот, следует доказать, что это Вы «на уровне», поэтому в этой задаче Вам предлагается использовать гениальное открытие Д.И.Менделеева – периодическую систему элементов (ПСЭ).

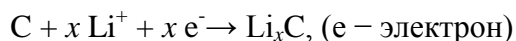
1. Что такое, по-Вашему, наночастицы? (1 балл) Какой они могут быть формы и размера? (1 балл)
2. Будут ли свойства наночастиц отличаться от общеизвестных свойств простых веществ такого же состава и если будут, то почему? (2 балла)
3. Какие из элементов в форме простых веществ могут быть получены в принципе (1 балл) и уже получены на практике (3 балла) в виде наночастиц, а какие получены быть не могут и почему? (1 балл)
4. Каковы могут быть практические применения полученных наночастиц? (3 балла)
5. Какие методы получения наночастиц Вы можете предложить? (4 балла)



Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Батарейки (2008, химия / материаловедение)

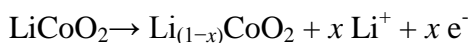
В современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготавливают из графита. При заряде в такой электрод внедряются (интеркалируют) ионы лития:



Максимальное количество внедренного лития соответствует $x = 1/6$, т.е. формуле LiC_6 . Высказывались предположения, что если для этих целей использовать углеродные нанотрубки, то можно получить материал с более высокой емкостью по литию ($x > 1/6$). Литературные данные по экспериментам с углеродными нанотрубками противоречивы, но, в общем, не удается получить $x > 1/6$, а в большинстве случаев интеркаляционная емкость нанотрубок оказывается меньше, чем емкость графита. Часто препараты с углеродными нанотрубками содержат определенное количество других углеродных материалов (сажи и т.п.). Есть данные, что с повышением степени очистки препарата от посторонних углеродных материалов интеркаляционная емкость по литию снижается.

1. Как можно объяснить эти экспериментальные результаты? (2 балла)
2. Чем процесс интеркаляции лития в одностенные углеродные нанотрубки принципиально отличается от процесса интеркаляции в многостенные нанотрубки? (1 балл)

Положительный электрод литий-ионного аккумулятора изготавливают из литированных оксидов переходных металлов. Чаще всего используют кобальтит лития $LiCoO_2$. При заряде такого электрода ионы лития извлекаются из литированного оксида, а степень окисления металла увеличивается:

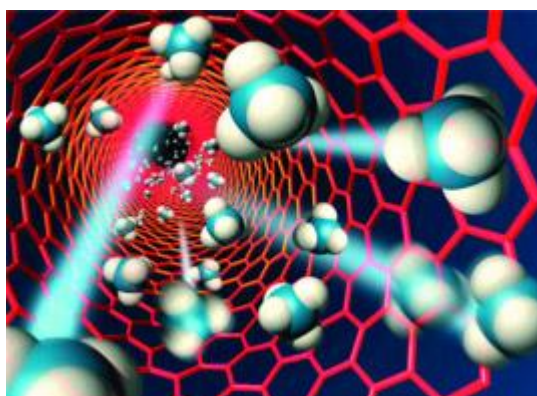


Оксиды имеют очень низкую электронную проводимость, поэтому в состав положительного электрода всегда вводят «электропроводящую добавку» – сажу или другой углеродный материал. Описаны примеры применения углеродных нанотрубок в качестве «электропроводящей добавки».

3. Почему именно нанотрубки являются очень удачной «электропроводящей добавкой»? (2 балла)
4. Можно ли углеродные нанотрубки полноценно заменить на неуглеродные – на основе дисульфида молибдена, оксида титана, оксида ванадия? Объясните Ваши выводы. (2 балла)



Типичный аккумулятор

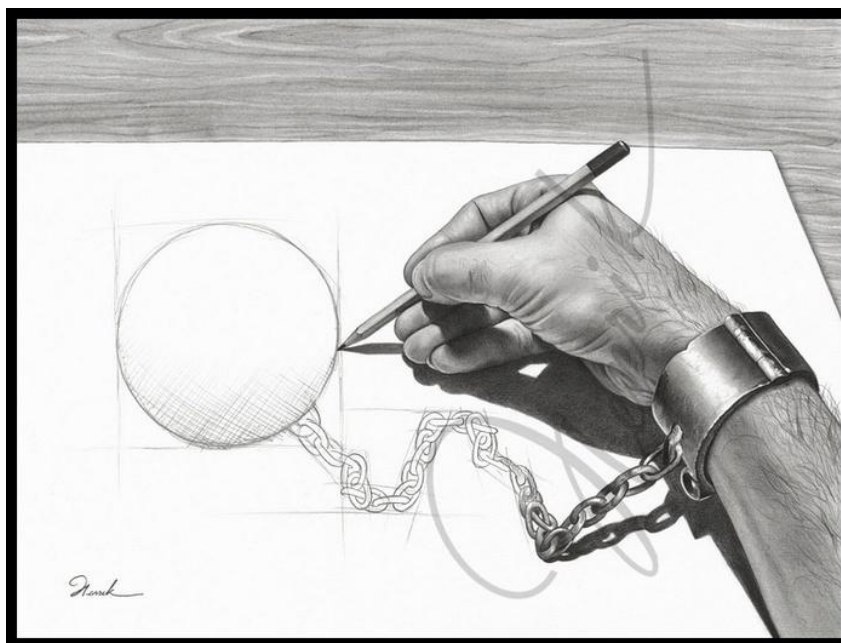


Типичная нанотрубка

Цепочка умозаключений (2008, химия / материаловедение)

Вещество X – наноматериал черного цвета, флотирует в воде, причем размер его частиц практически невозможно определить классическими методами измерения электрофоретической подвижности или светорассеяния. При его обработке концентрированной азотной кислотой в течение 6 часов при нагревании и перемешивании материал образует устойчивые коллоидные растворы, демонстрирующие слабокислую реакцию. При добавлении к нему алюмогидрида лития в диоксане с последующей промывкой этанолом и слабой соляной кислотой образуется черное вещество K , при его обработке тионилхлоридом в пиридине образуется вещество L , взаимодействующее с дитилином. При этом, согласно спектру ПМР, цепочечная структура дитилина не изменяется. Если же само вещество X обработать хлористым тионилом, то продукт (Y) вступает в реакцию конденсации с изаэдрином с образованием гетероцикла. При взаимодействии Y с алифатическими неразветвленными первичными аминами происходит образование вторичного амина, а при реакции с разветвленными вторичными аминами – третичного амина. Образование же аммониевой соли с разветвленными третичными аминами происходит лишь с участием вещества L .

1. Сделайте предположение о структуре упомянутых веществ (напишите «цепочку превращений»), при условии, что X – устойчиво на воздухе до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начинает заметно флуоресцировать при облучении лазером с длиной волны 735 нм и выше. (7 баллов)
2. Зачем производят химическую модификацию данных объектов? (3 балла)

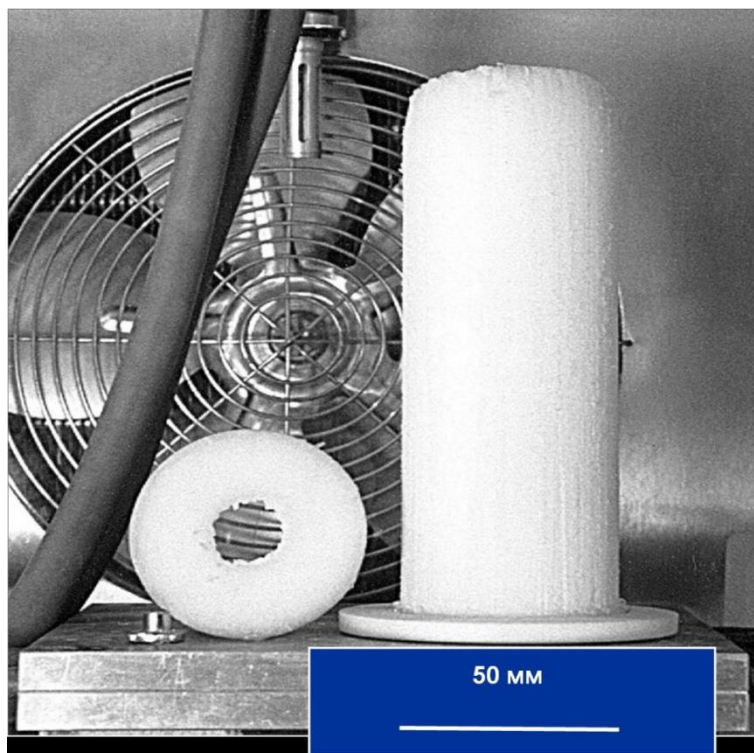


Аллегория...

Наноприбриллы (2008, химия / материаловедение)

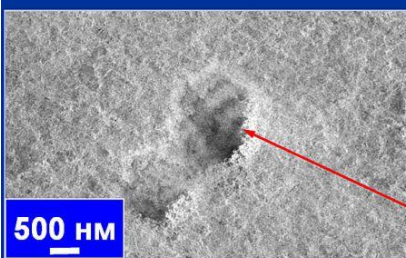
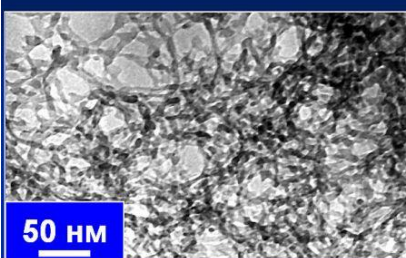
При окислении в атмосфере влажного воздуха при температуре 25 – 35 °С на поверхности жидкометаллических сплавов (Hg, Ga, In, Pb или Bi), содержащих Al, образуются нановолокна (прибриллы) диаметром ≈ 5 нм. Состав этих волокнистых продуктов близок к $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, где n снижается от ~ 4 до ~ 1 при увеличении температуры взаимодействия. Несмотря на малую плотность, от 0,02 до 0,04 г/см³, и большую открытую пористость, более 98 %, эти наноматериалы можно получить в виде отдельных однородных монолитов (блоков) объемом до нескольких литров.

1. Каков возможный механизм формирования рентгеноаморфных наноприбрилл $Al_2O_3 \cdot nH_2O$? (3 балла)
2. Какова роль ртути, галлия и других перечисленных выше компонентов в процессах формирования наноприбрилл? (2 балла)
3. Можно ли аналогичным образом получить наноприбриллы оксида цинка, оксида индия, оксида меди, сульфида цинка? (2 балла)
4. Чем обусловлена структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость морфологической особенности наноприбрилл - практически постоянного диаметра ≈ 5 нм? (2 балла)
5. Чем может предопределяться структурная самоорганизация продуктов реакции, имеющих на поверхности жидкометаллической фазы аморфное априодическое строение, в наноприбриллы? (2 балла) Из каких структурных компонент, нанокластеров, либо "модулей", могут быть сформированы наноприбриллы оксигидроксидов алюминия с определенным диаметром? (1 балл)
6. Где такие материалы могут найти свое практическое использование? (1 балл)
7. Объясните морфологические изменения, происходящие с наноприбриллами, после отжига при температурах 1000 и 1650 °С. (3 балла)



Макроблок из наночибрилл гидратированного оксида алюминия

Микроструктура и состав ПМОА.



Состав: $\approx \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

или $[\text{Al}(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Плотность: $0,02 \div 0,04 \text{ Г/см}^3$

Удельная поверхность:

$\approx 300 - 800 \text{ м}^2/\text{Г}$

Структура: рентгеноаморфная

Микроструктура:

Фибриллы диаметром $\sim 5 \text{ нм}$.

Тип пористости:

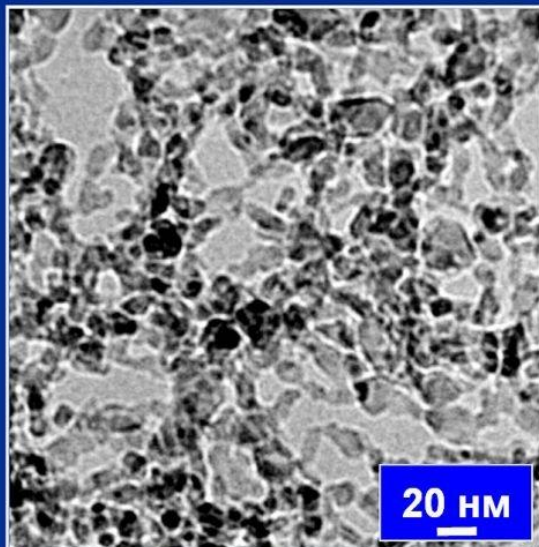
микро-, мезо-, и макропоры и

каналы, ориентированные в направлении роста

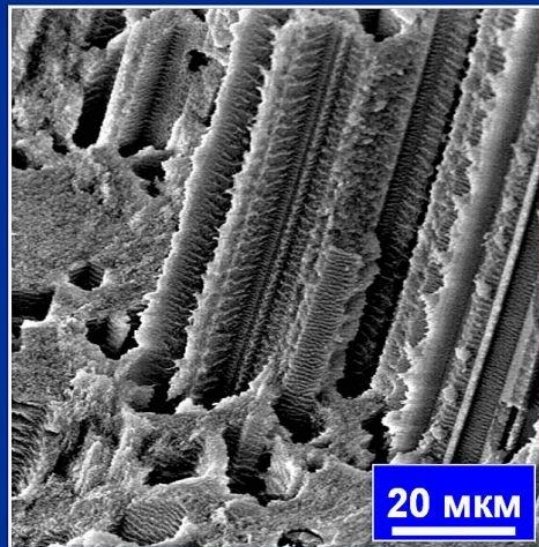
Наночибриллы под электронным микроскопом

Микроструктура ПМОА после отжига при 1000 °С

При отжиге в течение 4-х часов при 870 °С аморфная структура ПМОА превращается в кристаллическую γ - Al_2O_3 (средний размер зерен ~ 10 нм), при этом плотность возрастает в 2 раза, от $\sim 0,025$ Г/см³ до $\sim 0,05$ Г/см³



Изображение ПЭМ



Изображение СЭМ

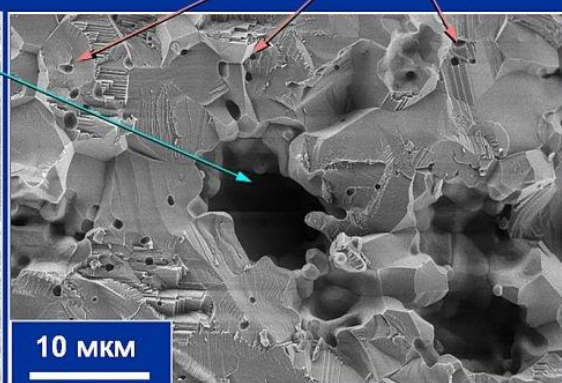
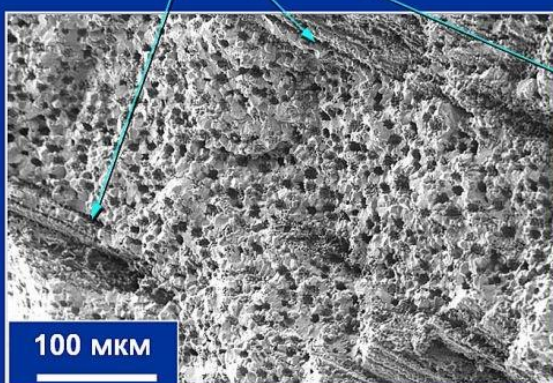
Микроструктура после отжига при 1000 °С

Изменение структуры ПМОА в процессе высокотемпературного отжига

Отжиг при 1650 °С 4 часа

Каналы

Закрытые поры



Изображения СЭМ

Микроструктура после отжига при 1650 °С

Энергоустановка (2008, химия / материаловедение)

Энергоустановка состоит из 50 водородо-воздушных топливных ячеек, соединенных последовательно. В таблице представлены величины напряжения и тока единичной топливной ячейки. В качестве топлива и окислителя используется, соответственно, водород и кислород воздуха.

Величины напряжения и тока единичной топливной ячейки.

Напряжение, мВ	Ток, мА
1017	0
906	13
884	25
869	40
860	50
852	63
841	75
828	100
816	125
807	150
796	175
787	200
779	225
772	250
755	300
742	350
727	400
717	450
706	500
695	550
685	600
676	650
670	700
659	750
631	875
600	1000
564	1125
532	1250
491	1375
410	1500
298	1625

1. Нарисуйте принципиальную схему ячейки, опишите принцип работы и укажите, в каких элементах ячейки используются наночастицы или наноструктурированные материалы (обсудите их роль). (5 баллов) Какие компоненты газовой среды могут привести к снижению эффективности работы ячейки и почему? (2 балла)
2. Постройте зависимости напряжения и мощности энергоустановки от тока и определите максимальную мощность, а также величины тока и напряжения, при которой она достигается. (2 балла) Рассчитайте максимально возможную величину

- напряжения водородно-воздушной топливной ячейки при стандартных условиях ($\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} = -237,3$ кДж/моль). (1 балл)
3. Рассчитайте КПД единичной ячейки при максимальной мощности энергоустановки ($\Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} = -241,8$ кДж/моль). (1 балл) При каком напряжении на единичной ячейке будет достигаться КПД = 56%? (1 балл)
4. Рассчитайте требуемые потоки водорода и воздуха (л/мин), а также скорость генерации воды (г/час) в энергоустановке при работе в условиях достижения максимума электрической мощности. (3 балла) Утилизация водорода на аноде составляет 70 %, а кислорода воздуха – 30%. Считать, что газы находятся при нормальных условиях.



Игрушечный электропоезд, движение которого питается водородно-воздушным топливным элементом (фотография со второго Фестиваля Науки г. Москвы в МГУ)

Экспертиза документов (2008, химия / материаловедение)

В судебной экспертизе документов нередко возникает проблема подмены листов в договорах. Причина подобных подмен понятна: преступники вводят дополнительные пункты в договора или удаляют существующие, меняют состав форс-мажорных обстоятельств и т.д.

Большинство документов печатают на лазерных принтерах. На первом этапе, как правило, эксперты пытаются определить подмену по морфологическим отличиям текстов, которые видны под оптическим микроскопом. Изучают характер неровностей букв, плотность нанесения тонера, количество и размер частиц тонера на свободной от текста части листа. Однако надо отдавать себе отчет, что за такими подлогами стоят огромные деньги. Поэтому подмену стараются осуществить так, чтобы ее не обнаружили: подбирают такую же бумагу, выбирают принтер, который выдает похожие на оригинал изображения.

1. Как, используя нанотехнологии и методы анализа нанообъектов, обнаружить подмену листов в тексте договора? (3 балла) Поясните Ваши предположения и объясните, почему этой цели нельзя (или гораздо сложнее) достигнуть обычными методами? (3 балла)
2. Какие существуют (или могут существовать) способы защиты документов и ценных бумаг от подделки, осуществляемые с помощью наноматериалов и нанотехнологий? (3 балла)
3. Предложите примерный состав тонера для печати документов, которые нельзя подделать. (3 балла)

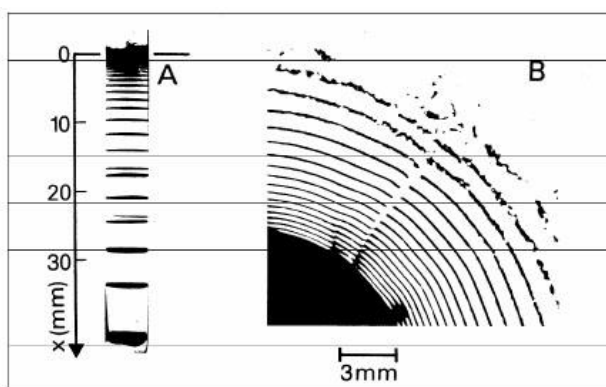


Аллегория...

Кольца Лизеганга (2008, химия / материаловедение)

Важнейшая черта эволюционных процессов в наносистемах состоит в том, что они часто приводят к возникновению самоорганизованных структур с различным масштабом упорядочения (нано-, мезо-, микро- и макроуровень). Одно из центральных положений неравновесной термодинамики заключается в том, что при больших степенях отклонения от равновесия эволюция системы может при определенных условиях приводить к образованию самоорганизованных диссипативных структур. Коллоидные системы (и системы, содержащие ансамбли наночастиц) можно считать открытыми, так как между дисперсной системой и окружающей средой могут протекать различные процессы энерго- и массообмена. В ряде случаев в ходе эволюции системы самопроизвольно образуются разнообразные периодические структуры. В частности, к периодическим коллоидным структурам относятся открытые в 1897 г. кольца Лизеганга. Их получают обычно при диффузии концентрированного раствора соли через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией. В результате химической реакции образуются наночастицы труднорастворимого соединения, которые могут располагаться в виде концентрических колец, сегментов, радиальных образований.

1. Предложите механизм формирования колец Лизеганга. (3 балла)
2. Какие еще Вы можете назвать примеры самоорганизации наносистем? (3 баллов)
3. Назовите минералы, в которых встречаются структуры колец Лизеганга. (3 балла)
4. Какие выводы об условиях (предыстории) формирования природных объектов можно сделать, анализируя кольца Лизеганга в минералах, поясните. (5 баллов)



Кольца Лизеганга (один из вариантов)

(А) Полосы осадка иодистого свинца в 1%-ном агаровом геле, наблюдаемые в пробирке. Начальные концентрации реагентов: $[KI] = 0,17 \text{ M}$, $[Pb(NO_3)_2] = 0,009 \text{ M}$. (В) Фрагмент концентрических колец осадка дихромата серебра в 5%-ном желатиновом геле в чашке Петри. Начальные концентрации: $[AgNO_3] = 0,9 \text{ M}$, $[K_2Cr_2O_7] = 0,007 \text{ M}$.

Наноалмазы (2008, химия / материаловедение)

Экспериментальные исследования последних лет подтверждают, что наноалмазы могут быть синтезированы в областях диаграммы состояния углерода, где равновесной фазой является графит. Причину подобного явления авторы публикаций видят в том, что энтальпия образования алмаза наноразмеров меньше, чем у массивных образцов. В Таблице 1 собраны результаты некоторых успешных синтезов наноалмазов.

Таблица 1. Условия и результаты синтеза наноалмазов с помощью различных методов.

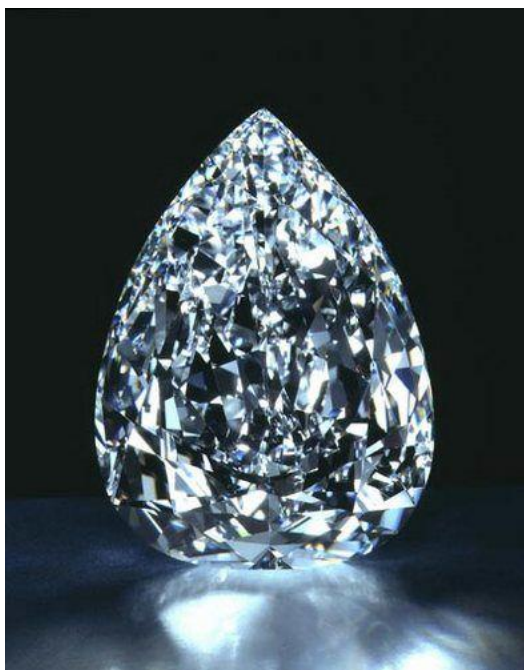
Метод	Давление, ГПа	Температура, К	Время, сек	Размер алмаза, нм
Детонационный синтез	15	3000	$0.5 \cdot 10^{-6}$	5
Нагрев при статическом давлении	8	1600	60	11
Метод CVD (химическое осаждение из паровой фазы)	$5 \cdot 10^{-3}$	1000		5

Таблица 2. Термодинамические свойства графита и алмаза

	Графит	Алмаз
Объем, м ³ /моль	5.29×10^{-6}	3.41×10^{-6}
$\Delta_f H^\circ (298 K)$, кДж/моль	0	1.850
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1000K)$, Дж/(моль·К)	12.662	8.607
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1600K)$, Дж/(моль·К)	19.236	15.064
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (2500K)$, Дж/(моль·К)	27.146	23.002
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (3000K)$, Дж/(моль·К)	30.771	

1. Объясните суть методов получения наноалмазов, приведенных в Таблице 1. (3 балла)
2. Что принимается за стандартное состояние углерода при термодинамических расчетах – алмаз или графит, почему? (1 балл) Что такое стандартное состояние? (1 балл)
3. Можно ли синтезы, описанные в Таблице 1, объяснить с помощью термодинамических данных, приводимых в Таблице 2, или требуются дополнительные допущения? (5 баллов) Для ответа на этот вопрос рассчитайте энергию Гиббса образования алмаза в каждом из процессов, приведенных в Таблице 1.
4. Оцените энтальпию образования нанокристалла алмаза диаметром 5 нм. (3 балла)
5. Рассчитайте эффективную константу скорости процесса образования частиц наноалмаза (реакция нулевого порядка, размерность константы – нм³/с) по данным методов детонационного синтеза и нагрева при статическом давлении. (3 балла)

Соответствуют ли эти константы эффективной энергии активации процесса $E_A = 112$ кДж/моль, опубликованной в литературе, и почему? (1 балл)

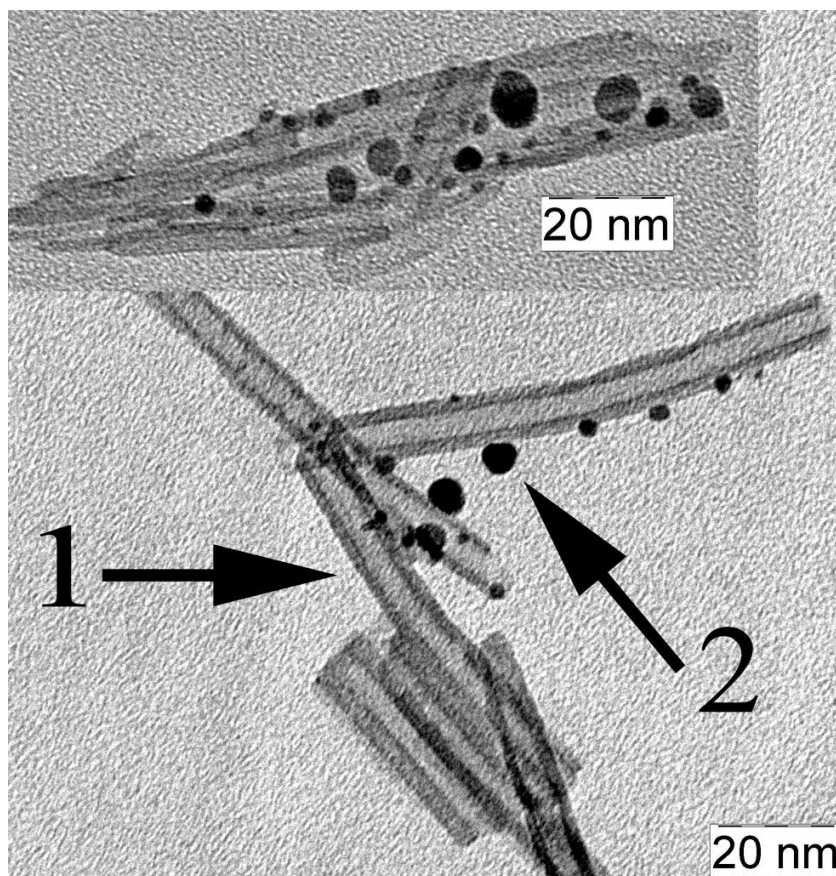


Бриллиант...

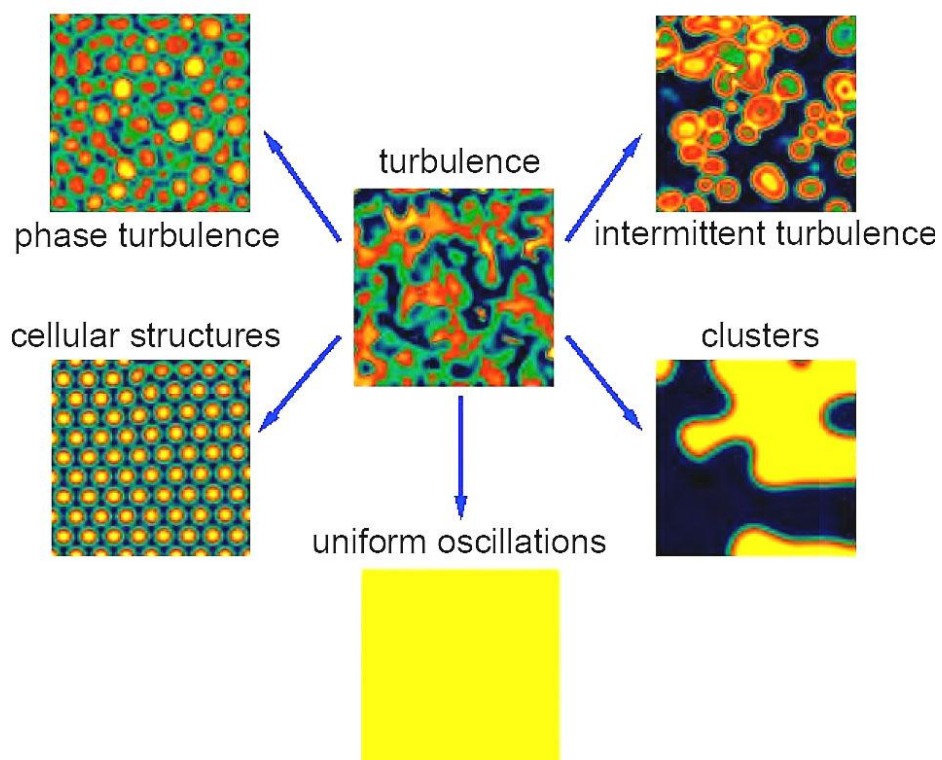
Самоорганизующийся яд (2008, химия / материаловедение)

Нанокристаллическая платина (в общем случае нанокластеры платиноидов) является пока что незаменимым материалом при реализации целой гаммы важнейших каталитических реакций. В частности, платиновые катализаторы используются для дожигания автомобильного топлива, а также, что еще более важно, для разработки эффективных топливных элементов. И в том, и в другом случае в реакционной смеси возможно присутствие монооксида углерода, с которым платина весьма специфически взаимодействует и формирует в ряде каталитических реакций на своей поверхности огромное количество разнообразных упорядоченных структур (см. рисунки ниже). Кстати, формирование таких структур является одним из классических примеров самоорганизации в материаловедении.

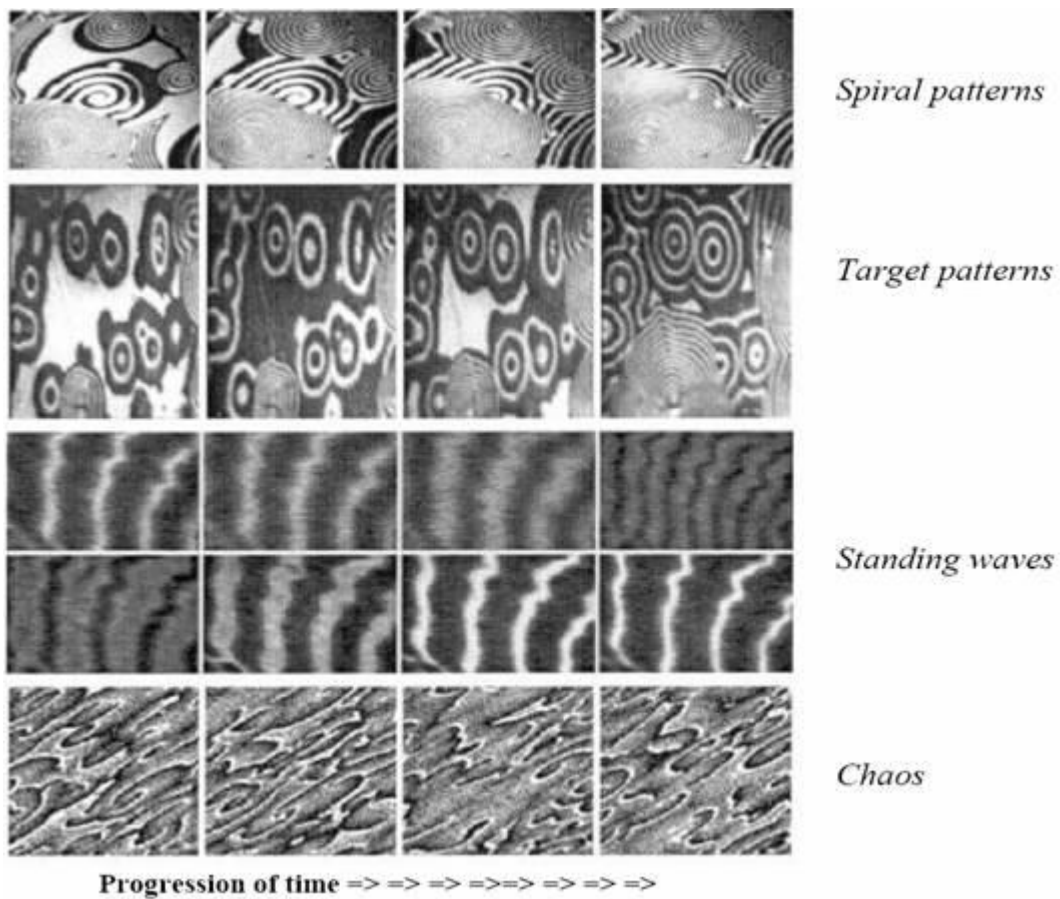
1. В каких узлах автомобиля и с какой целью используется нанодисперсная платина, в каких типах топливных элементов она применяется? Напишите уравнения реакций и дайте описание происходящих процессов. (3 балла)
2. Предложите молекулярный (элементарный) механизм формирования упорядоченных структур на поверхности платины при окислении монооксида углерода, объясните механизм действия платинового катализатора и роль поверхностной диффузии в этом процессе? (5 баллов) Какие типы химических связей образует платина с монооксидом углерода, с кислородом, диоксидом углерода, какие из них прочнее и почему (рассмотрите явление с точки зрения теории поля лигандов)? (3 балла) Почему монооксид углерода является «ядом» для платиновых катализаторов? (2 балла)
3. К какому из типов самоорганизации относится формирование указанных структур – консервативной или диссипативной, поясните? (3 балла)
4. Каковы могут быть последствия образования таких структур для кинетики окисления монооксида углерода (наблюдаемых изменений общей концентрации компонентов газовой смеси на выходе из реактора)? (5 баллов)



Нанотрубки диоксида титана с нанокластерами платины (фото ФНМ МГУ)



Варианты самоорганизующихся структур на поверхности платинового катализатора

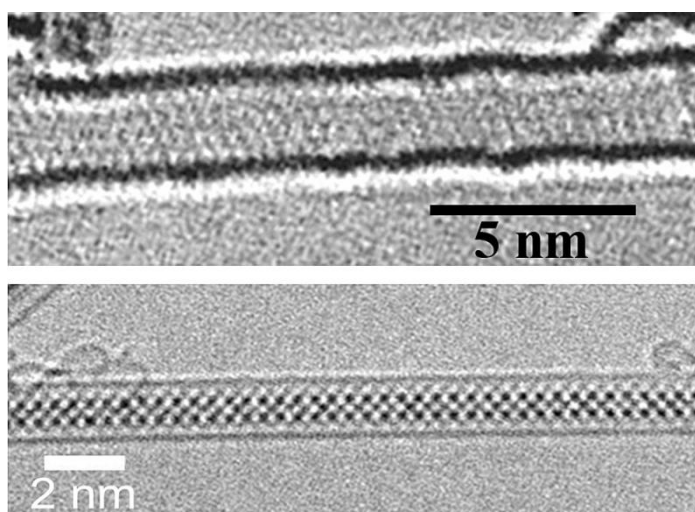


Автоволны на поверхности платинового катализатора

Нанореактор (2008, химия / материаловедение)

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) на сегодняшний день являются одним из наиболее прочных материалов; согласно теоретическим оценкам их прочность на разрыв может достигать прочности графитового листа, т.е. ~ 1 ТПа. Такие выдающиеся механические свойства делают ОСНТ привлекательной армирующей добавкой для создания композитных конструкционных материалов нового поколения. К сожалению, достигнутые на настоящий момент значения реальной прочности одностенных нанотрубок на разрыв не превышают 100 ГПа, что делает особенно важной разработку методов направленной модификации ОСНТ для улучшения их характеристик. Одним из возможных подходов модификации ОСНТ является их заполнение ионными или ковалентными химическими соединениями. В этом случае в ОСНТ формируется «одномерный кристалл», который связывается со стенками ОСНТ посредством Ван-дер-Ваальсовых или ковалентных взаимодействий. Согласно данным РФЭС и КР-спектроскопии энергия этой связи составляет ~ 1 эВ/атом.

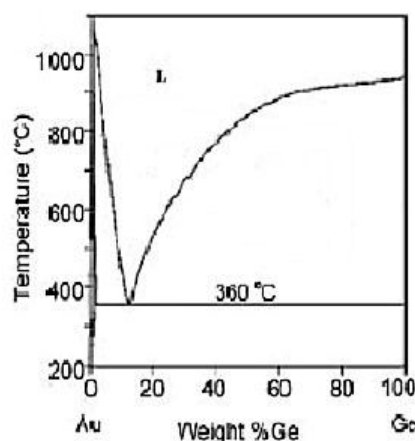
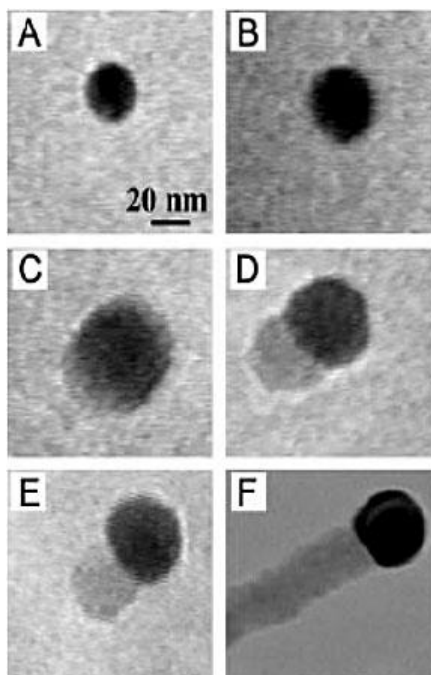
1. Объясните, почему реальная прочность ОСНТ настолько сильно отличается от теоретической. (2 балла)
2. Используя энергии связи в объемных веществах и графите, оцените предел прочности на разрыв композитов KI@ОСНТ, CuI@ОСНТ, Te@ОСНТ, приняв хиральность ОСНТ как (10,10) и (19, 0). (5 баллов)
3. Обсудите, как изменятся электронные свойства ОСНТ при формировании во внутреннем канале нанотрубки одномерного кристалла KI, CuI, Te. (3 балла)
4. Предложите методы синтеза нанокompозитов на основе ОСНТ, заполненных (а) ионными соединениями, (б) ковалентными соединениями. (3 балла)



Нанокompозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок (ФНМ МГУ,
фотография ИК РАН)

Усики (2008, химия / материаловедение)

Известно, что получить нанопроволоки (нановискеры) германия и многих других полупроводниковых материалов можно при использовании наночастиц золота, осажденных на соответствующую подложку (например, кремниевую). При этом золото выступает в качестве своеобразного «катализатора». Для получения нанопроволок газообразный прекурсор (GeI_2) разлагают при 800°C в камере низкого давления в присутствии 20 нм – частиц золота. Рисунки А-Ф показывают наблюдение *in situ* процесса формирования нанопроволоки в поле зрения просвечивающего электронного микроскопа.



1. Используя фазовую диаграмму системы Ge-Au, объясните процессы, происходящие при формировании нанопроволоки на Рис. В-Ф (Рис. А – исходная наночастица золота). (2 балла) Почему наблюдается рост вискерев и как контролировать их диаметр? (2 балла) В чем заключается механизм «каталитического» и «темплатного» влияния золота? (2 балла) Каково должно быть соотношение поверхностных энергий на границах раздела «вискер-газовая фаза»,

- «вискер-золото», «золото-газовая фаза» и почему? (2 балла) Как называется этот способ роста кристаллов? (1 балл)
2. При использовании частицы золота значительно большего размера (>100 нм) происходит образование большого количества дефектных структур и «пучков» нанопроволок. Почему? (1 балл)
 3. Являются ли полученные нанопроволоки поликристаллическими или монокристаллическими и почему? (2 балла) Какова обычно кристаллографическая ориентация нанопроволок и почему? (3 балла)
 4. Где могут использоваться на практике полученные нанопроволоки? (2 балла)

Нанотехнологии в истории человечества (2009, школьники, химия)

21 век называют веком нанотехнологий. Однако еще много веков назад человечество активно использовало нанотехнологии, часто не отдавая себе отчет в том, открытия какой важности были тогда сделаны.

Малоизвестным, хотя научно доказанным фактом является то, что электрическую батарейку впервые придумали не Луиджи Гальвани и не Алессандро Вольты, а за 22 века до них древние жители парфянского царства. Их изобретение представляло собой залитый смолой глиняный сосуд, внутри которого находились погруженные в винный уксус медный цилиндр и железный стержень. С помощью такого нехитрого устройства, позволявшего получать напряжение 0.5 В, парфяне осаждали золотые покрытия нанометровой толщины.

1. Сколько часов требовалось парфянам, чтобы при помощи системы из 10 последовательно соединенных батареек осадить слой золота толщиной 50 нм на статуэтку бога Осириса с площадью поверхности 0.5 м^2 ? Сопротивление системы примите равным 0.1 Ом, золото в исходном растворе находится в степени окисления +3, радиус атома золота 0.1 нм. (2 балла)

В 325 году до н.э. великий полководец Александр Македонский привел свои войска в Индию. В лагере войск на берегу реки Инд внезапно разразилась эпидемия желудочно-кишечных заболеваний, которая, как ни странно, не затронула ни одного военачальника. Оказалось, что простые солдаты пользовались оловянной посудой, а их командиры – серебряной.

2. Что же произошло? Где это явление широко использовалось впоследствии (и используется до сих пор)? (2 балла)

В средние века в поисках «философского камня» алхимики открыли очень много полезных реакций. В частности, нагреванием паробразного металлического цинка на воздухе они смогли получить наночастицы «философской шерсти».

3. Что такое «философская шерсть»? Где в средние века могли использоваться ее наночастицы? (2 балла) Где она (в том или ином виде) используется сейчас? (2 балла)

С появлением электронных микроскопов стало возможным получать изображения, пригодные для определения линейных размеров нанообъектов. Однако в то время, когда электронный микроскоп еще даже не был изобретен, англичанин Джон Уильям Стратт Рэлей посредством простейшего эксперимента сумел оценить линейный размер молекулы. Эксперимент Рэлея состоял в следующем. Капля оливкового масла помещалась на поверхность спирта и растекалась по ней с образованием большого пятна. После

испарения спирта оказалось, что площадь пятна оливкового масла 0.2 м^2 . Поскольку точных приборов для измерения объема одной капли у Рэля не было, он установил, что 100 примерно одинаковых капель масла плотностью 800 кг/м^3 весят 0.078 г .

4. Определите по этим данным длину молекулы оливкового масла. Можете ли Вы предложить другие простейшие способы измерения линейных размеров нанообъектов без использования современных приборов? (4 балла)



UA TRIP <http://uatrip.com.ua> - путешествия по Украине

История глубоко уходит корнями в века...

О золоте Фарадея за чашкой кофе (2009, школьники, химия)

Уже во времена Майкла Фарадея было хорошо известно, что чем мельче размер частиц молотого кофе, тем дольше эти частицы будут плавать в воде и тем полнее и насыщеннее будет вкус напитка. Минимальный размер зерен кофе, который удавалось получить в начале 19 века, составлял 10 микрон.

1. Почему частицы кофе в чашке Фарадея не оседали на дно мгновенно под действием силы тяжести? (1 балл)
2. В каких условиях частицы могли бы не оседать на дно чашки, а наоборот всплывать на поверхность? Как этого добиться? (3 балла)
3. В течение какого времени после приготовления кофе Фарадей мог спокойно завтракать, не боясь полного осаждения всех частиц кофе? Высота чашки Фарадея 15 см. (2 балла)

Фарадей сумел решить проблему получения наночастиц, взвешенных в жидкости, правда, не для кофе, а для золота. Полученные им в 1845 г. золи золота не выказывали никаких признаков формирования осадка вплоть до смерти ученого в 1867 году. Более того, эти золи без осадка сохранились до сих пор и демонстрируются в Британском музее.

4. Оцените по этим данным размер наночастиц золота, полученных Фарадеем. Высота уровня жидкости в пробирке Фарадея 25 см. (2 балла)
5. Каким же образом Фарадею без использования современных синтетических методов удалось получить частицы столь малого размера? Напишите уравнения реакций, которые могут приводить к образованию зольей золота. Почему частицы в золе Фарадея не «слипаются» в более крупные агрегаты? (3 балла)

Осаждение взвешенных в жидкости наночастиц может быть ускорено при помощи ультрацентрифугирования.

6. На чем основан этот способ? (1 балл)
7. За какое время можно полностью осадить золь Фарадея в ультрацентрифуге, ротор которой вращается со скоростью 1000 оборотов в секунду? Высота уровня жидкости в пробирке с золем Фарадея 25 см. (3 балла)
8. Не произойдет ли разрушение пробирки при ультрацентрифугировании с такой скоростью? Масса содержимого пробирки 27 г. (2 балла)

Примечание: скорость оседания частиц в жидкости можно оценить по формуле $v = 2\pi r^2(\rho - \rho_0)g/9\eta$, где r – размер частиц, ρ – плотность материала частиц, ρ_0 – плотность воды, g – ускорение свободного падения, η – вязкость воды. Плотность кофе примите равной 1.1 г/см^3 , остальные данные найдите самостоятельно.



Просто чашка кофе для повышения настроения...

Кто сказал, что «вечные ценности» не стареют?.. (2009, школьники, химия)

Органические соединения нередко используются для стабилизации неорганических наночастиц, образуя на поверхности последних своеобразный защитный слой, препятствующий агрегации наночастиц, их окислению и протеканию других нежелательных химических реакций. Обычно для этой цели применяют различные тиолы, амины, фосфины, фосфиноксиды и другие вещества, содержащие атом с неподеленной парой электронов. Например, при восстановлении HAuCl_4 борогидридом натрия в присутствии додецилтиола образуются наночастицы золота диаметром 3,9 нм, покрытые монослоем тиола. При стоянии на воздухе этот «раствор» постепенно «стареет». При этом средний диаметр наночастиц золота увеличивается до 6,2 нм.

1. Какая часть (в %) молекул додецилтиола при «старении» перейдет в раствор? В виде каких соединений они будут находиться в растворе? (3 балла)

Другой метод получения наночастиц золота заключается в восстановлении NaAuCl_4 цитратом натрия (тринатриевой солью 3-гидрокси-3-карбокспентандиовой кислоты) в присутствии 12-аминододецилтиола.

2. Напишите уравнения протекающих при этом реакций. Рассчитайте объем газа, выделившегося при образовании 1 г наночастиц золота. (4 балла)
3. Обе указанные реакции проводили в двухфазной системе октанол-вода. В какой фазе будут находиться полученные «растворы» наночастиц золота? Обоснуйте Ваш ответ. (2 балла)



Обычное золото...

Металл победоносной богини (2009, школьники, химия)

Пиролизом ... в присутствии водорода на оксидном катализаторе при 950°C получены ... диаметром 3 – 6 нм, состоящие из двух- трех Полученный продукт очищали от примеси катализатора, обрабатывая его ..., а затем высушивали в вакууме. Комплекс палладия с дибензилиденацетоном (dba) состава $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ растворили в толуоле, раствор профильтровали и внесли в него в атмосфере аргона полученные ранее Выделившийся при охлаждении черный осадок нанокатализатора отделили от желтого раствора, фильтрованием, промыли и высушили. Испарением фильтрата можно регенерировать весь ..., использованный для синтеза комплекса.

1. Заполните многоточия в тексте словами. (3 балла)
2. Что представляет собой катализатор? (2 балла) Как он влияет на равновесие в обратимой химической реакции? (2 балла)
3. В какой степени окисления находится палладий в исходном комплексе? (1 балл)
4. Полученный катализатор можно использовать для гидрирования непредельных соединений. Назовите два вещества, не являющиеся изомерами, которые можно получить гидрированием дифенилацетилена. (2 балла)
5. Какие модификации углерода способны образовывать комплексы с палладием? Приведите примеры подобных соединений. (2 балла)
6. Какова природа связи металл-углерод в этих соединениях? (1 балл)
7. Применяется ли палладий в топливных ячейках и почему? (2 балла)



Победоносная Богиня...

Мыльная опера (2009, школьники, химия)

Каждый из вас, безусловно, имел дело с мылом. Обыкновенное мыло – это натриевая соль стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COON$. Однако в воде с ним начинают происходить самые настоящие чудеса, поскольку оно – поверхностно-активное вещество.

1. Что такое ПАВ? (1 балл) Как они используются в нанотехнологиях? (2 балла)
2. Чем обусловлено моющее действие мыла? (1 балл)
3. Почему мыло лучше моет в теплой воде? (1 балл)
4. Почему начиная с некоторой концентрации мыла оно начинает мыть гораздо лучше, а потом – гораздо хуже? (3 балла)
5. Почему стирка становится затруднительной в «жесткой» воде и как с этим бороться? (2 балла)
6. Смегма – по-гречески «мыло». Что такое смектики и как такие системы могут использоваться при получении наноструктурированных материалов? (2 балла)

Мыло образует сферические мицеллы радиусом 12.5 нм. Площадь поперечного сечения «аниона мыла» в адсорбционном насыщенном слое равна 0.25 нм^2 . Длина «аниона мыла» составляет приблизительно 2.5 нм. Мицеллы мыла начинают появляться, если концентрация мыла превышает $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

7. Сколько пачек мыла нужно растворить в луже, расположенной перед зданием Химического факультета, чтобы полностью покрыть ее адсорбционным монослоем? Площадь лужи 50 м^2 , масса пачки 100 г. (2 балла)
8. Сколько «анионов мыла» формируют мицеллу? Сколько мицелл может образоваться из пачки мыла? (2 балла)
9. Каково среднее расстояние между «анионами мыла» в растворе, концентрация которого $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л? (2 балла)

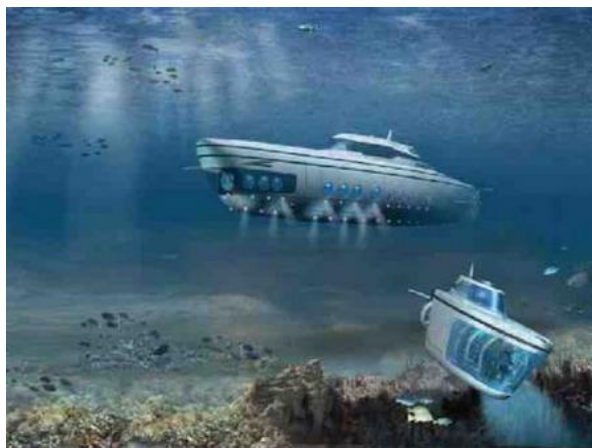


Знакомые всем с детства мыльные пузыри...

Вот в чем загвоздка! (2009, школьники, химия)

В качестве материала для протезов и имплантантов, а также соединительной «арматуры» в современной медицине все чаще используют легкий, тугоплавкий и твердый серебристо-белый металл (кстати, из него же часто делают прочные корпуса подводных лодок). Обладая сравнительно высокой химической активностью, он не окисляется на воздухе при комнатной температуре благодаря прочной оксидной пленке. Недавно ученые научились придавать образцам этого металла наноструктуру (ультрамелкозернистую структуру), характеризующуюся размером зерен в 100 нм по сравнению с размером зерна в 25 мкм в исходном материале. Наноструктурированные образцы обладают большей прочностью по сравнению с исходными, адгезия клеток на них происходит значительно быстрее и эффективнее, чем на образцах, не обладающих наноструктурой.

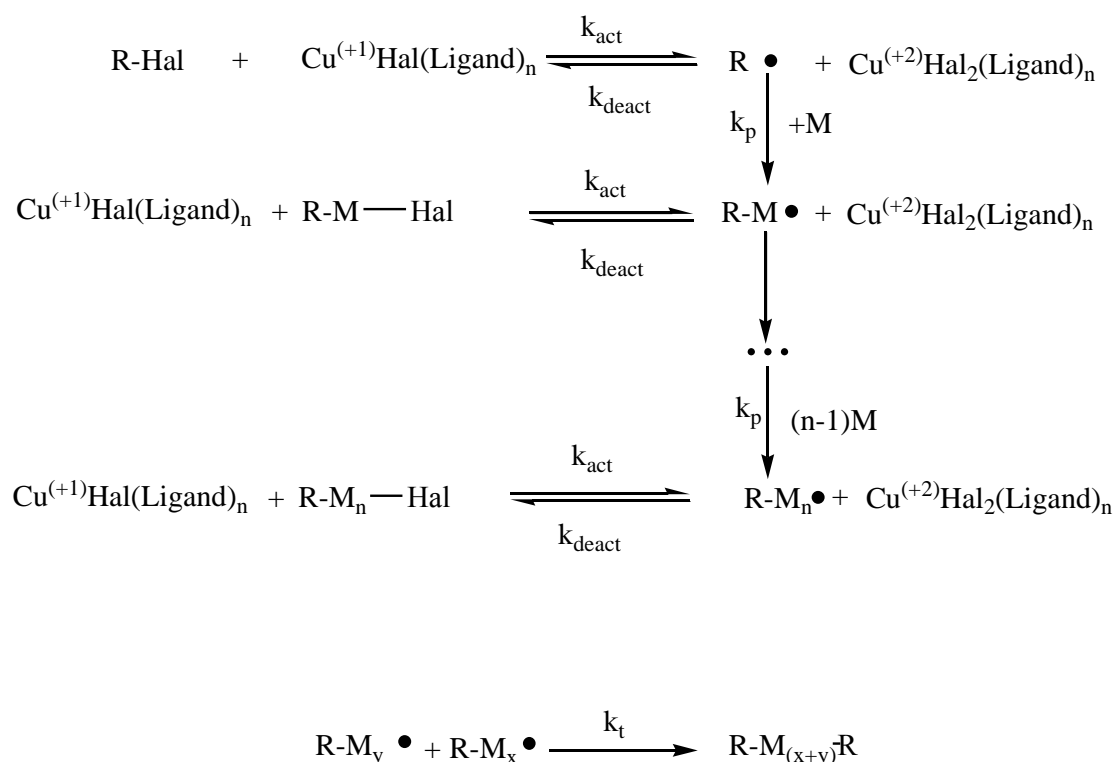
1. Назовите металл. (1 балл)
2. Что служит сырьем для его производства? Напишите уравнения реакций, описывающие процесс его получения из наиболее распространенного минерала. (2 балла)
3. Какими методами удастся придать металлу такую наноструктуру и почему она оказывается эффективной для улучшения ряда механических характеристик? (4 балла)
4. Приведите другие примеры, когда наноструктурированный материал оказывается более прочным, чем материал того же состава, но не обладающий наноструктурой. (2 балла)
5. Какими свойствами должен обладать материал, используемый в качестве имплантанта? (2 балла)
6. Благодаря чему клетки оказываются биосовместимыми с металлом, и как влияет наноструктурирование на этот параметр? (2 балла)



Подводная лодка тоже использует этот металл...

Радикальное решение (2009, школьники, химия)

Полимеры широко используются в современной технологии, в том числе при создании высокотехнологичных наноустройств и наноматериалов. При этом важно контролировать процесс синтеза полимеров (молекулярную массу, состав и строение макромолекул). Эти задачи решает метод ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), основанный на окислительно-восстановительной реакции галогенсодержащих органических соединений с комплексами меди (I).

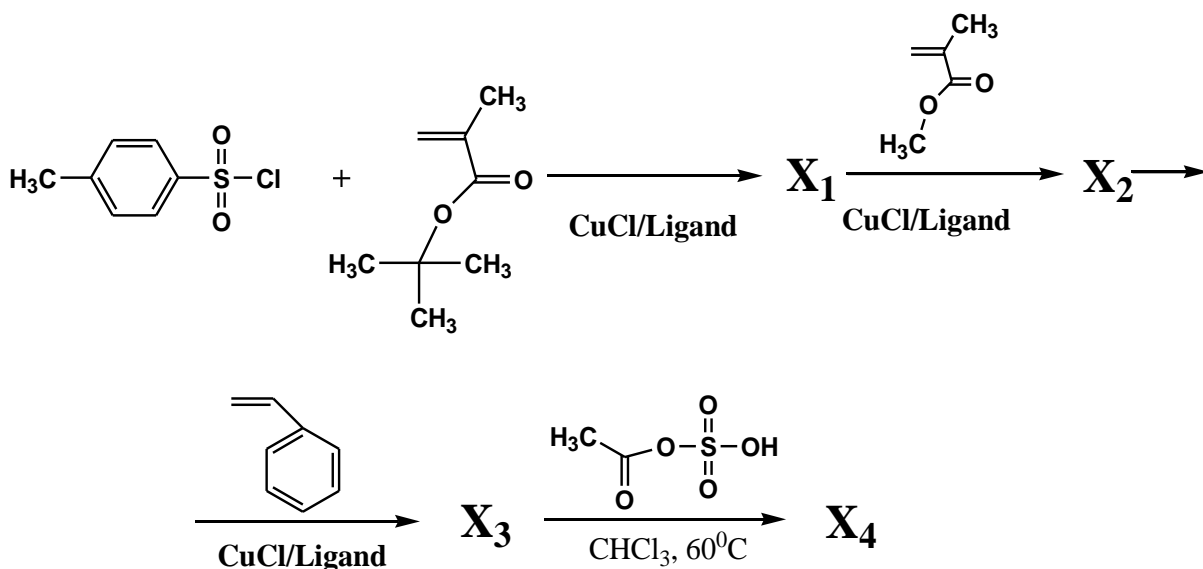


В этой схеме M – мономер, Hal – галогенид-анион или атом галогена.

Рассмотрим одно из применений функционального полимера, полученного этим способом. Наночастицы железа служат эффективным средством очистки грунтовых вод от хлорорганических соединений за счет протекания в кислой среде окислительно-восстановительной реакции.

1. Запишите уравнение реакции, протекающей при разложении хлорорганических соединений: а) на примере тетрахлорэтилена, б) в общем виде. (3 балла)
2. Почему применение наночастиц железа более эффективно, чем высокодисперсного порошка? (2 балла)

Для улучшения эффективности очистки было предложено модифицировать наночастицы различными сополимерами (полимерами, содержащими звенья разной химической природы). Ниже приведена схема синтеза одного из таких сополимеров путем ATRP:



На каждой стадии проводили выделение и очистку продукта. После обработки ацетилсульфатом полимер стал водорастворимым и приобрел способность прочно связываться с частицами Fe (0) в водных средах.

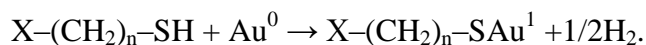
- Приведите структурные формулы полимеров X₃ и X₄, отражающие порядок соединения звеньев в сополимере и строение концевых групп полимера. (4 балла)
- В таблице перечислены свойства и функции полимеров. Какими из них обладает данный сополимер? Укажите, какое (какие) из звеньев сополимера отвечает(ют) за это. Для этого в соответствующих ячейках приведите структурные формулы выбранных звеньев. (5 баллов)

Повышенная устойчивость частицы к агрегации и седиментации	
Возможность образования компактных наночастиц, способных эффективно восстанавливать хлорорганику	
Увеличение эффективной поверхности частицы, ускоряющее процесс восстановления хлорорганики	
Способность адсорбировать несмешивающиеся с водой хлорорганические соединения	
Улучшение проникновения воды к поверхности наночастицы, ускоряющее окисление железа	
Образование комплексов с железом, способствующее прочному связыванию полимера с железной наночастицей	
Биодеградируемость полимера	
Придание полимеру окраски	
Увеличение растворимости в воде	
Защита частицы железа от коррозии	

5. Полимеризация по методу ATRP – дорогой по сравнению с классической радикальной полимеризацией процесс. Кратко мотивируйте, почему описанный сополимер нельзя получить классической радикальной полимеризацией, а необходимо использовать более дорогой и сложный метод. (2 балла)

Он сделал это SAM! (2009, школьники, химия)

Длинноцепочечные алкантиолы образуют упорядоченные плотноупакованные самособирающиеся монослои на поверхности золота и некоторых других металлов. Формально при этом происходит разрыв тиольной связи S–H с образованием связи Au–S:



При этом атомы серы размещаются на поверхности золота (111), как показано на рисунке, что приводит в оптимальных условиях к образованию плотноупакованного слоя.

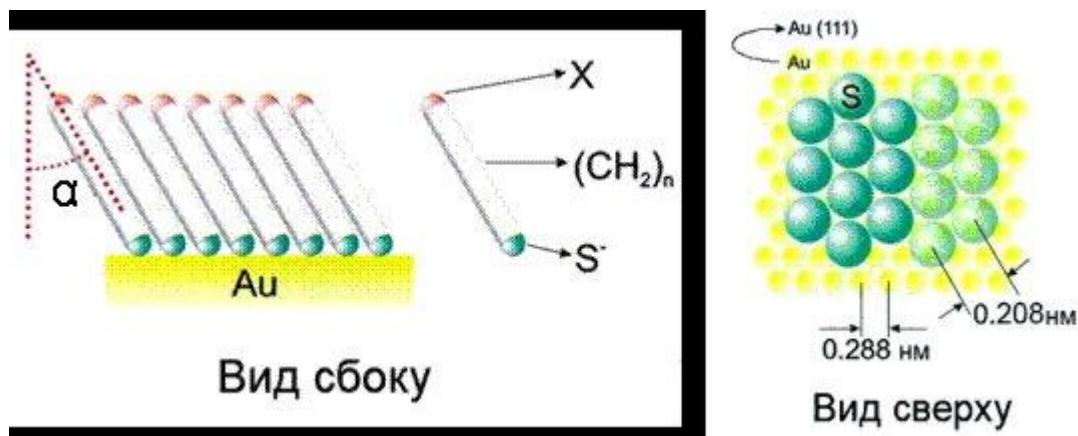


Схема образования SAM

Кроме того, как правило, молекулы алкантиолов выстраиваются на поверхности не строго перпендикулярно ей, а под некоторым углом.

1. Почему молекулы в таком «самособирающемся слое» (self-assembling monolayer, SAM) расположены не хаотично, а образуют упорядоченную структуру? (2 балла)
Почему в качестве подложки применяют обычно золото и серебро? (2 балла)
2. Рассчитайте массу монослоя октадеканотиола ($CH_3(CH_2)_{16}CH_2SH$) на поверхности золота, представляющей собой квадрат со стороной 0.1 см. (3 балла)
3. Сколько атомов серы приходится на 1 атом золота на поверхности? (2 балла)
4. Толщина самособирающегося слоя зависит не только от длины алкановой цепи, но и от угла наклона, который образуют молекулы алкантиолов по отношению к поверхности. Рассчитайте, во сколько раз слой из идентичных молекул алкантиолов будет толще на поверхности серебра, чем на поверхности золота, если в первом случае (Ag) угол, обозначенный α на рис. 1, составляет 10° , а во втором (Au) – 30° . (3 балла) Для расчетов примите диаметр атома золота равным 0.288 нм, а серы – 0.208 нм.

Свет + катализ + нано (2009, школьники, химия)

Одно из интересных и многообещающих применений наночастиц связано с фотокаталитическими реакциями. Это и очистка сточных вод, и самоочищающиеся покрытия и даже ... водородная энергетика.

1. Объясните (коротко), что такое фотокатализ и чем он отличается от обычного катализа. На примере одного из веществ опишите механизм действия фотокатализаторов. (2 балла) Где они применяются? (2 балла)

В одной из научных лабораторий исследовали кинетику фотоокисления тиофена, растворенного в смеси н-октан/вода = 1:1, кислородом воздуха в присутствии катализатора – порошка TiO_2 . Порошок был приготовлен золь-гель методом и имел удельную поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. Как вы думаете, почему исследователей заинтересовал такой раствор? Какую роль в нем играет вода? Напишите уравнение полного окисления тиофена кислородом в растворе. (3 балла)
3. Считая, что порошок катализатора состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO_2 примите равной $3.6 \text{ г}/\text{см}^3$. (4 балла)

Результаты кинетических экспериментов приведены в таблице:

Масса TiO_2 на 100 мл раствора	Зависимость концентрации тиофена $c(\text{мг}/\text{л})$ от времени $t(\text{ч})$
0	$\ln c(t) = -0.159t + \text{const}$
0.05	$\ln c(t) = -0.334t + \text{const}$
0.1	$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$
0.15	$\ln c(t) = -0.447t + \text{const}$

4. Каково оптимальное количество катализатора? Предположите, почему увеличение массы катализатора тормозит реакцию. (2 балла)
5. При оптимальном количестве катализатора:
 - а) определите порядок реакции окисления тиофена;
 - б) рассчитайте константу скорости и период полураспада тиофена;
 - в) используя уравнение Аррениуса, оцените, насколько катализатор снижает энергию активации. (4 балла)



Солнце - источник жизни...

Старая как мир фотография (2009, школьники, химия)

Мы будем счастливы – благодаренье снимку,
Пусть жизнь короткая пронесется и тает.
На веки вечные мы все теперь в обнимку.
На фоне Пушкина, и птичка вылетает.

Б.Окуджава

Некоторые нанотехнологии имеют более чем столетнюю историю, и среди них – фотография. Вытесняемая из повседневного обихода цифровыми камерами, классическая фотография становится уделом художников (или, напротив, имеет узкоспециальное техническое значение). Вспомним некоторые фотографические процессы, тем более, что большая их часть – все еще в арсенале изобразительного искусства современной художественной фотографии.

Вероятно, одним из первых был изобретен даггеротип-процесс.

1. Что являлось фотоматериалом в этой технологии (как его изготавливали) и за счет чего происходит формирование изображения? (1 балл)
2. В чем заключался процесс проявления и фиксации (закрепления) изображения? (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

Цианотип-процесс – один из наиболее применяемых сегодня фотографических процессов (позволяет проводить фотопечать на практически любой поверхности: камне, металле, стекле), хотя история его столь же почтенна, как и в случае даггеротипа. Разработано несколько модификаций этой технологии.

3. Как происходит формирование изображения в современном варианте цианотип-процесса? (1 балл) В чем заключается процесс проявления и фиксации? (2 балла)
4. Один из вариантов цианотипа называют хризотип-процессом. В чем заключается его разница по сравнению обычным цианотипом? (1 балл)
5. Предложите свои модификации (если это возможно) цианотипа, где изображения составлены наночастицами Cr, Cu или Pt. Обоснуйте свои решения. (2 балла)
Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

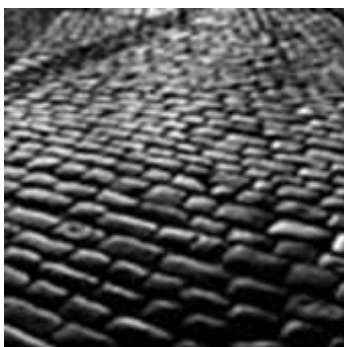
Не секрет, что отнюдь не все фотопроцессы используют соли серебра. Одна из таких групп фототехнологий основана на применении бихроматов калия (или аммония).

6. Рассмотрим два конкретных примера: гумм-бихроматный и карботип процессы. Как происходит формирование изображения, в чем заключаются проявление и

закрепление? (2 балла) Возможно ли на основе этих процессов реализовать технологию цветной фотографии? (1 балл) Дайте обоснованный ответ.

7. В чем состоит современное техническое применение фотопроцессов, использующих бихроматы? (2 балла) Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

8. И, наконец, когда мы с вами уже «подкованы» в химии фотопроцессов, нам предстоит идентифицировать работы современных фотомастеров, т.е. указать, в какой технике (даггеротипа, цианотипа, хризотипа, карботипа или гумм-бихроматной) выполнены представленные ниже снимки (2 балла). Ответ должен быть, разумеется, обоснованным.



а)



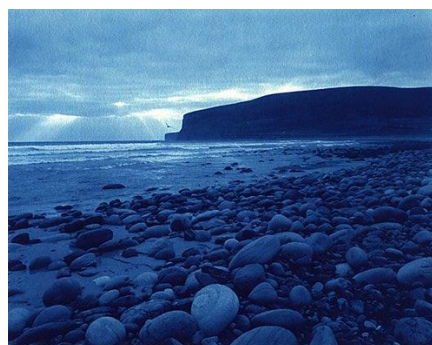
б)



в)



г)



д)

Металлическая пыль (2009, простые задачи)

В этом году исполняется 175 лет со дня открытия российским ученым Д.И.Менделеевым периодического закона. Закономерности, которые были обнаружены им и многими другими поколениями исследователей, остаются верными и в наном мире. Медь, серебро и золото принадлежат одной и той же группе в периодической системе элементов, значит, для них должны закономерно изменяться и свойства.

Сравните цвет объемных металлов и наночастиц одинакового размера и формы для меди, золота и серебра? Объясните причину наблюдающихся аналогий и различий.

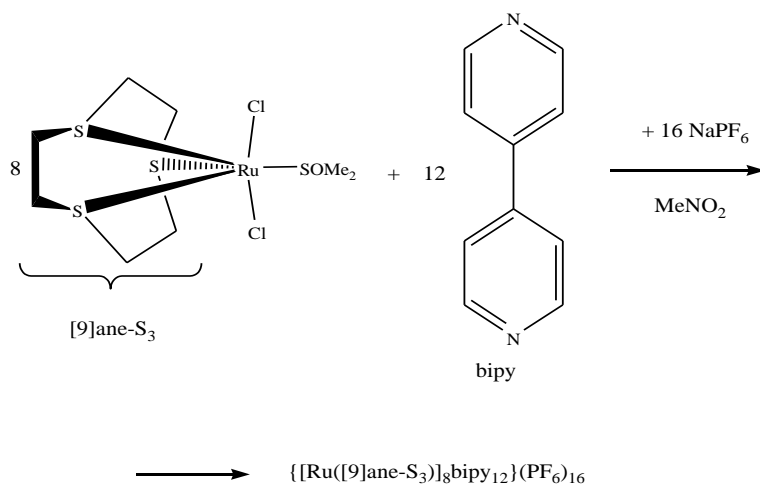
(4 балла)



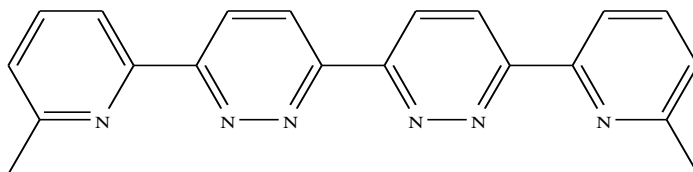
Золотого гнома – "гномьей олимпиаде"

Химический супрамолекулярный конструктор (2009, простые задачи)

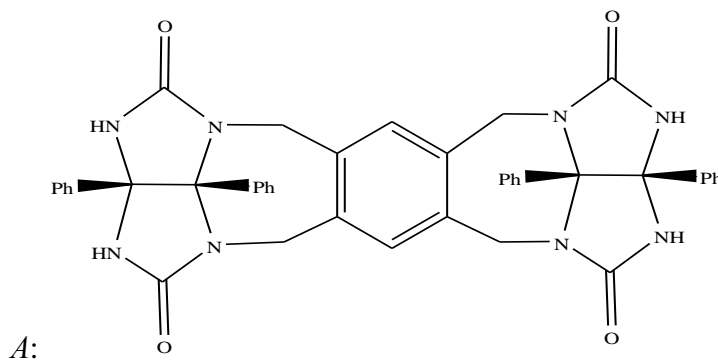
В указанных в уравнении реакции условиях после кипячения в течение 4 недель образуется некий нанообъект:



1. Предложите структуру гексадекакатионной части продукта. Какие еще соединения и в каком количестве выделяются в этой реакции? (3 балла)
2. Предложите структуру катионной части продукта реакции 9 эквивалентов Ag^+ с 6 эквивалентами указанного лиганда (2 балла):



1. Предложите структуру продукта, образующегося при растворении вещества *A* (3 балла), если известно, что: а) масс-спектр отвечает составу $\text{C}_{84}\text{H}_{68}\text{N}_{16}\text{O}_8$; б) в растворах *A* в CDCl_3 и C_6D_6 сигналы NH-протонов сдвинуты в слабое поле по сравнению с модельными соединениями; в) химический сдвиг протонов метана, добавленного к раствору *A* в CDCl_3 , составляет -0.91 м.д., в то время как без *A* в растворе CDCl_3 это значение составляет 0.23 м.д. За счет чего образуется продукт? (2 балла) Объясните химический сдвиг протонов метана в присутствии *A* (1 балл).



Происки Ивана Горшкова (2009, простые задачи)

На уроке зельеваренья профессор Снейп дал новое задание – приготовить зелье «Ramanlumiа magnum». Исходными компонентами были: гидроксид натрия, гидроксилamina гидрохлорид и нитрат серебра. Ученикам требовалось в котел с гидроксидом натрия добавить гидроксилamina гидрохлорид, а затем, при постоянном перемешивании волшебной палочкой – нитрат серебра.

Гермиона мешала быстро и аккуратно, и у нее получилось зелье зеленовато-оранжевого цвета. Гарри Поттер мешал очень быстро, так, что образовывались пузырьки, и зелье у него получилось серо-зеленого цвета. Рон Уизли забыл помыть свой котел, и на стенках котла сразу образовался черный осадок.

1. Что за зелье готовили ученики Хогвартса? (1 балл)
2. Почему, несмотря на одинаковые ингредиенты, получился разный результат? (2 балла)
3. Для чего оно может быть использовано? (1 балл)



Алхимическая троица...

Цеолитный «нанокатализатор» (2009, нанохимия)

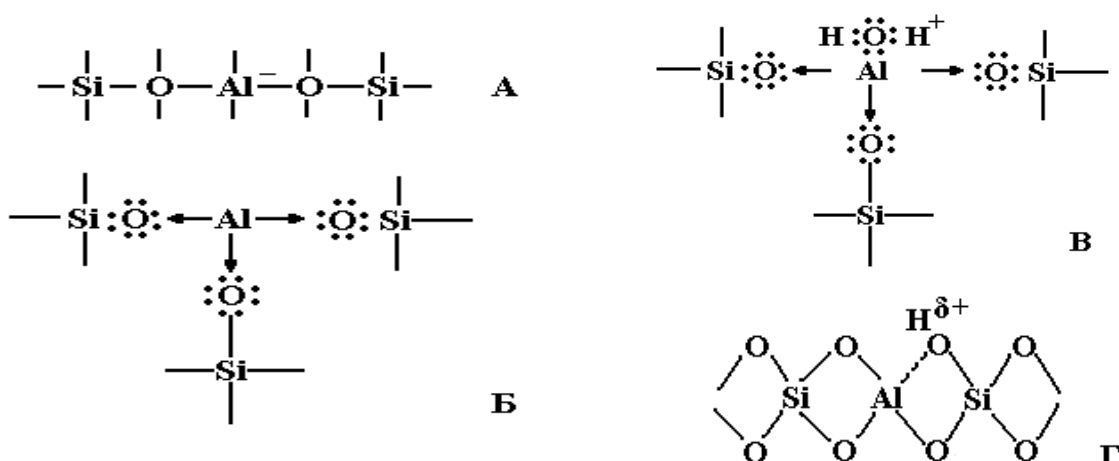
Нефтеперерабатывающая промышленность (пока) является основой российской экономики. И поэтому создание новых высокоэффективных катализаторов для данной отрасли является крайне актуальной задачей. И здесь на помощь нам приходят нанотехнологии. Уже сейчас в республике создаются нанокатализаторы нового поколения, эффективность которых на порядки выше, чем у существующих ныне каталитических систем. Одними из наиболее широко применяемых катализаторов являются цеолиты, размер пор которых может достигать десятых долей нанометра.

Цеолиты – природные и синтетические кристаллические алюмосиликаты, структура которых образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами размером 0.2 – 1.5 нм, которые занимают до 50 % объема кристалла.

Эффективность работы цеолитного катализатора зависит от площади активной поверхности и сбалансированности сил кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности катализатора.

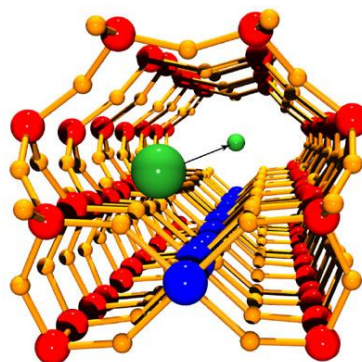
1. Какие классы цеолитов Вы знаете? (3 балла)
2. Что такое кислота и основание по Льюису и по Бренстеду? Приведите примеры. (2 балла)

Ниже изображены кислотные и основные центры Льюиса и Бренстеда на поверхности цеолитного нанокатализатора.

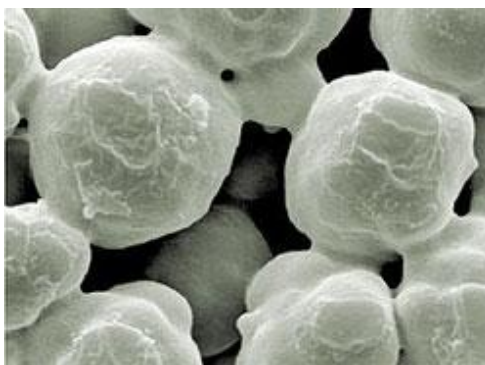


3. Соотнесите соответствующие кислотные или основные центры со структурами цеолита. (1 балл)
4. Как можно превратить кислотный центр Льюиса в кислотный центр Бренстеда? Напишите соответствующие реакции для выше указанных центров. (2 балла)

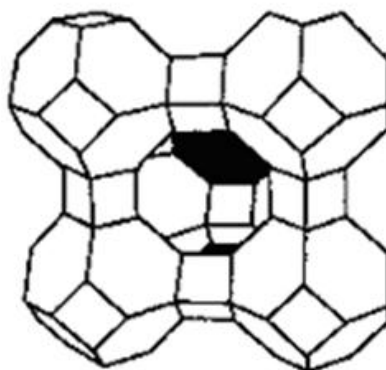
5. За счет чего на рассматриваемом катализаторе (диаметр пор 0,2-0,5 нм) оказывается возможным проводить селективный гидрокрекинг (расщепление при высокой температуре под воздействием водорода) линейных *n*-алканов, не затрагивая разветвленные алканы? (2 балла) Приведите еще примеры подобных реакций. (2 балла)



Каналы в цеолите

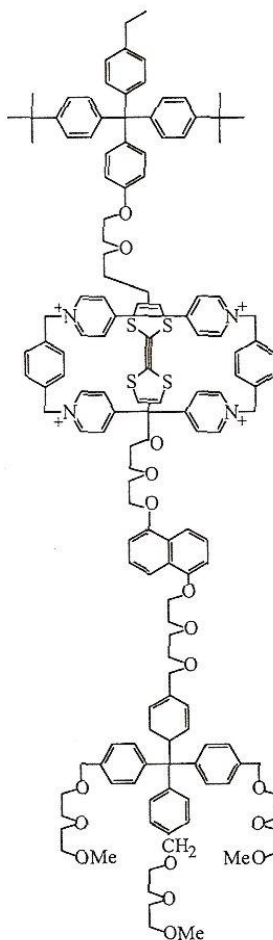


Микроструктура цеолита



Структура цеолита

Вечная память (2009, нанохимия)



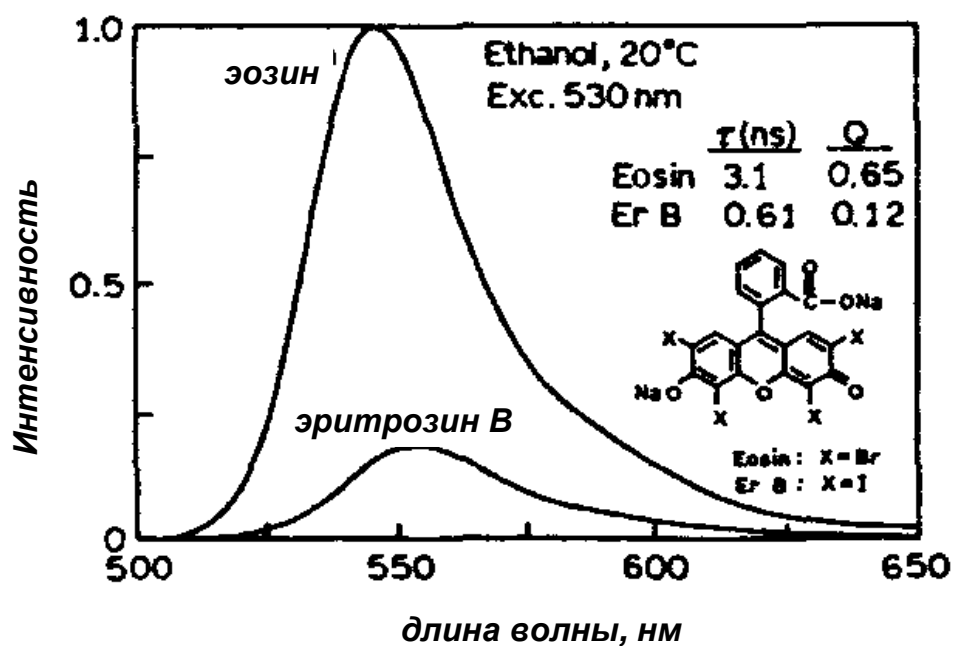
В последнее время делаются достаточно успешные попытки создать новые элементы памяти со сверхвысокой емкостью, используя, в частности, подходы молекулярной электроники. Одна из молекул, которая показана на рисунке, была на практике использована в качестве одного из таких молекулярных «запоминающих» элементов.

1. К какому классу молекул она относится? (1 балл) Опишите основные структурные элементы этой искусственно созданной молекулы и их функции. (2 балла)
2. Как происходит запись на такую молекулу? (2 балла)
3. Почему для получения записывающего устройства получают упорядоченную пленку молекул, хотя, очевидно, что плотность записи при этом падает по сравнению с записью на каждую молекулу? (1 балл) Как (с помощью каких методов) можно получить такую пленку? (1 балл)
4. Какова может быть архитектура в целом такого запоминающего элемента и как ее можно создать в лаборатории? (2 балла)
5. Могут ли такие элементы иметь преимущества перед «флэш-памятью», магнито-оптическим способом записи, голографической записью? (2 балла)

Телевизор в трубочку (2009, нанохимия)

Хотите телевизор, который сворачивается в трубочку или сотовый телефон толщиной с листок бумаги? Тогда придумайте, как получить OLED – органические светоизлучающие диодные элементы, из которых все чаще изготавливают пиксели бытовых устройств отображения, передачи и обработки информации. Для того, чтобы разработка подобных устройств будущими молодыми кадрами nanoиндустрии проходила эффективно, необходим экскурс в базовые закономерности поведения различных люминесцирующих молекул.

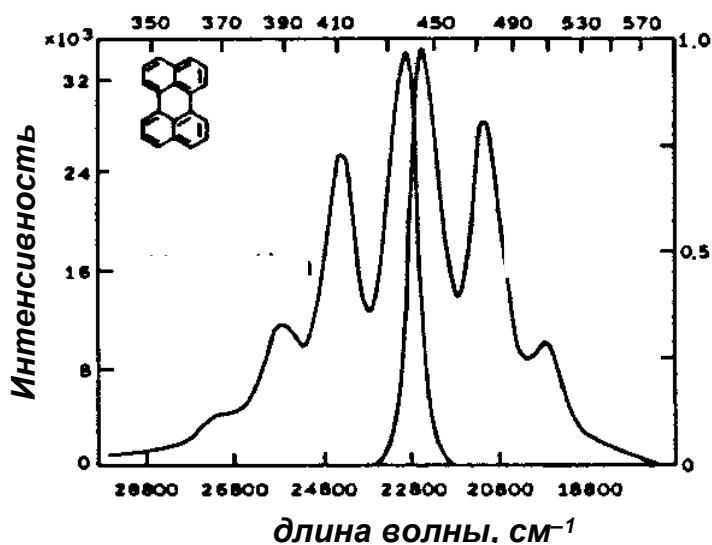
Квантовый выход флуоресценции определяется соотношением процессов излучательной и безызлучательной дезактиваций энергии. Скорость безызлучательных процессов обычно примерно одинакова как в случае процессов флуоресценции, и фосфоресценции. В то время как скорость излучательных процессов (Γ) изменяется значительно. Спектры фотолюминесценции, наблюдаемые времена жизни (τ) возбужденных состояния и квантовые выходы (q) для молекул эозина и эритрозина (ErB) приведены на рисунке:



1. Вычислите время жизни возбужденного состояния в отсутствие безызлучательных процессов (τ_n), а также скорости затухания для безызлучательных и излучательных процессов в случае эозина и ErB. (3 балла) Какая из скоростей вносит больший вклад в понижение квантового выхода ErB? (1 балл)
2. Время затухания фосфоресценции обычно составляет примерно 1–10 мс. Принять: 1) время затухания фосфоресценции в отсутствие безызлучательных процессов для обоих этих соединений равным 10 мкс; 2) скорости безызлучательной дезактивации равными для обоих соединений, при чем как при переходах с

возбужденного синглетного, так и триплетного состояний. Оцените квантовые выходы фосфоресценции эозина и ЕгВ при комнатной температуре. (2 балла)

- Согласно правилу Каша, излучение всегда происходит с низшего возбужденного состояния (например, S_1). Если молекула находится в возбужденном состоянии S_2 , то в течение примерно 10^{-13} с она переходит в состояние S_1 (из которого впоследствии и происходит излучение). Используя скорость излучательной дезактивации вычисленную для эозина в предыдущей задаче, определите квантовый выход S_2 состояния. (1 балл)
- Спектр люминесценции перилена (см. рисунок ниже, правая кривая) содержит несколько максимумов излучения, связанных с различными переходами энергии внутри молекулы (см. диаграмму Яблонского). Используя распределение Больцмана, оцените долю молекул, находящихся в основном состоянии, которые могут находиться в первом возбужденном колебательном состоянии при комнатной температуре. (2 балла)



- Затухание люминесценции триптофана при $\text{pH} = 7$ представляет собой биэкспоненциальную зависимость. При 320 нм изменение интенсивности люминесценции со временем может быть описано следующим уравнением:

$$I(t) = 0.19 \cdot \exp(-t/0.62 \text{ нс}) + 0.81 \cdot \exp(-t/3.33 \text{ нс}).$$

Оцените вклад компоненты излучающей с $\tau = 0.62$ нс (f_1) в общую интенсивность люминесценции при 320 нм. (2 балла)

Ядовитый кислород и полезный магний (2009, нанохимия)

Исследование поведения короткоживущих интермедиатов в различных химических реакциях, в которые вовлечены нанообъекты, может представлять глубокий фундаментальный интерес, а также иметь далеко идущие практические последствия.

Цитата из передачи Первого ТВ – канала после посещения Центра Коллективного Пользования МГУ в 2008 г. содержала ряд милых неточностей. Судите сами: «При взаимодействии наночастиц кремния с лучом (*Прим.*: лазера), кремний светится ярко-красным. Даже воздух рядом с таким свечением становится полезным: кислород лечит раковые клетки».

1. Найдите ошибки в этом утверждении и поясните, что происходит на самом деле. (2 балла)
2. Где на практике может быть использовано данное свойство нанокристаллического кремния? (2 балла)
3. Как происходит процесс формирования «полезного воздуха», может ли это происходить с поликристаллическим кремнием? (1 балл)
4. Почему возникает свечение, (1 балл) почему именно специфического, легко узнаваемого цвета? (1 балл)
5. Почему реакционная способность такого «полезного воздуха» существенно повышена? (2 балла)

Недавнее открытие изотопного эффекта магния в реакциях ферментативного синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) стало прорывом в понимании роли ферментов как молекулярных машин. Активность фосфорилирующих ферментов (АТФ синтетазы, фосфокреатин и фосфогицерат киназы), в которых ион Mg^{2+} имеет изотоп ^{25}Mg , превышает активность ферментов с ионом $^{24}Mg^{2+}$ в 2-3 раза.

6. Объясните причину данного явления? (4 балла)
7. Что объединяет первую и вторую часть задачи? (1 балл)



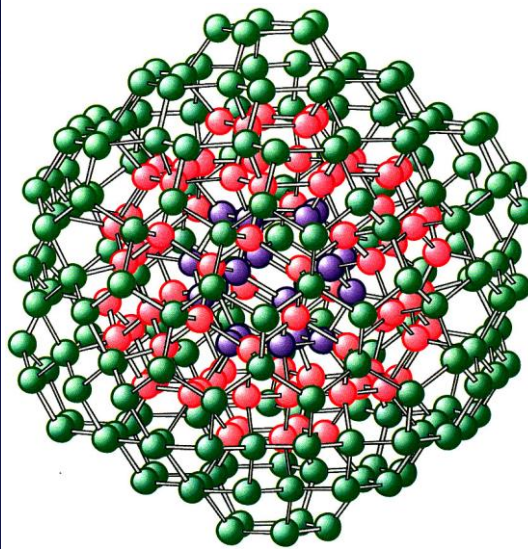
Мастер Йода с лазерным мечом

Демоническая работа (2009, нанохимия)

Представьте себе, что бригада неутомимых и неуловимых (а также невидимых) демонов Максвелла топотактически превращает бриллиант (30 карат) в наноалмазы, имеющие структуру, представленную на рисунке, переставляя при этом атомы со скоростью один миллиард штук в секунду.



Демон Максвелла



Наноалмаз

1. Кто такие демоны Максвелла и в чем их парадоксальность? (1 балл)
2. Сколько времени у них займет такая трансформация алмаза? (1 балл)
3. Изменится ли суммарный объем и площадь поверхности полученной кучки наноалмазов, и если да, то как? (2 балла)
4. Произойдет ли процесс превращения алмаза в наноалмазы самопроизвольно с точки зрения химической термодинамики? (1 балл)
5. Оцените, какую работу совершили Демоны Максвелла, предложите схему расчета этой величины? (2 балла)
6. Какие методы анализа Вы могли бы предложить для количественного расчета совершенной работы? (2 балла)

Эмбриокристаллы (2009, нанохимия)

Квантовые точки являются одним из классических нанобъектов, обещающих широкий диапазон практических применений. Однако фактически они являются «эмбриокристаллами», недалеко ушедшими от «зародышей».

1. Согласны ли Вы с этим утверждением? (1 балл)

При получении квантовых точек остро встает проблема получения монодисперсных наночастиц.

2. При каких же условиях возможно формирование монодисперсных частиц? (2 балла)

На рисунке приведена так называемая диаграмма ЛаМера, схематически представляющая процесс осаждения частиц из раствора.

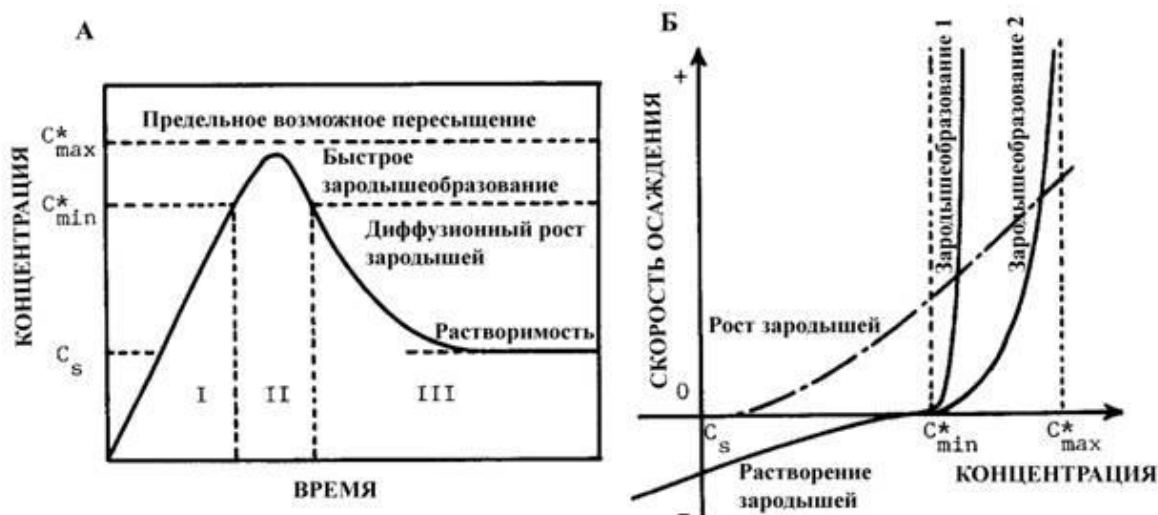


Диаграмма ЛаМера. А – зависимость концентрации осаждаемого вещества от времени,

Б – зависимость скорости осаждения от концентрации осаждаемого вещества. C_s – растворимость вещества S при данных условиях.

Представим себе, что в результате какого-либо процесса в среде начинает образовываться вещество S (рис. А). Когда концентрация этого вещества в растворе достигнет значения C_{min}^* , начинается формирование зародышей. Обратите внимание, что в течение некоторого времени после этого концентрация вещества S в растворе продолжает расти, однако после достижения значения C_{max}^* концентрация вещества S начинает уменьшаться.

3. Почему такое происходит? (2 балла)

Параллельно с зародышеобразованием происходит процесс роста зародышей. После падения концентрации ниже C_{min}^* зародышеобразование прекращается, однако рост зародышей продолжается с заметной скоростью вплоть до достижения концентрацией вещества S значения C_s .

На рис. Б тот же процесс представлен в координатах «скорость осаждения–концентрация». Рассмотрим два варианта реализации процесса осаждения. В первом случае скорость процесса зародышеобразования очень сильно зависит от концентрации осаждающегося вещества (Зародышеобразование 1), а во втором – максимальная скорость зародышеобразования достигается лишь при приближении концентрации осаждающегося вещества к значению C_{max}^* (Зародышеобразование 2).

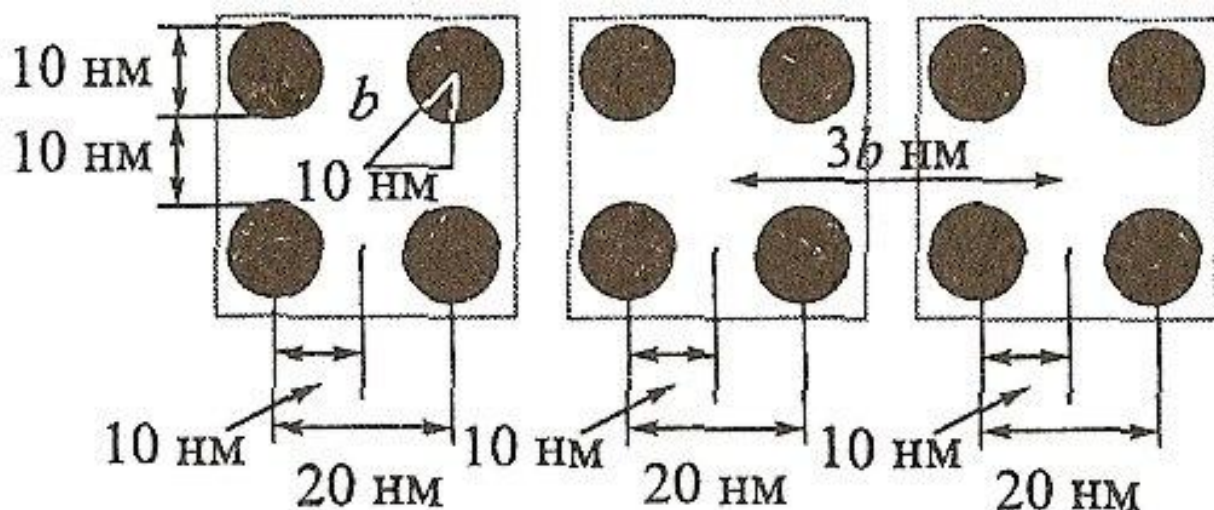
4. В каком из двух приведенных случаев возможно формирование частиц осаждаемого вещества одинакового размера? Почему? (3 балла)
5. Если рассмотреть реальные процессы осаждения из растворов, регулирование каких параметров позволит добиться условий, в которых формируются монодисперсные частицы? (предложите как можно больше вариантов, до 4 баллов)
6. Существует прием получения квантовых точек на подложках, который связывают с самоорганизацией квантовых точек. Опишите фундаментальные основы (механизм реализации) данного явления. (2 балла) Можно ли в действительности это процесс называть самоорганизацией? (1 балл)

Забавные матрешки (2009, нанохимия)

Квантовые точки не устают удивлять. А казалось бы, у них всего-то ничего основных физических параметров, в частности, размер и ширина запрещенной зоны. Тем не менее, на основе квантовых точек уже можно пытаться делать много полезных устройств, надо только знать, как получать и как располагать квантовые точки в пространстве.

1. Расположите в порядке возрастания ширины запрещенной зоны следующие наночастицы GaN: сферические частицы с диаметром 160 нм, 80 нм, 8 нм и 4 нм, кубические частицы с размером грани 4 нм и тетраэдрические частицы с размером грани 4 нм. (3 балла)
2. Сравните эффективность флюоресценции следующих частиц со структурой ядро-оболочка: [GaN(ядро)InN(оболочка)], [InN(ядро)GaN(оболочка)], [GaN(ядро)AlN(оболочка)] и [AlN(ядро)GaN(оболочка)]. (3 балла)

Многим известна компьютерная игра «жизнь», в которой «клетки» игрового поля выживают или умирают (от «одиночества» ли, от «тесноты» ли) в зависимости от числа их ближайших соседей. Такие «клетки» называются клеточными автоматами, и их ансамбль позволяет часто моделировать достаточно сложные процессы и явления. Существуют и идеи в качестве таких клеточных автоматов использовать структуры из квантовых точек наподобие той, что показана на рисунке. Элементарный процессор клеточного автомата в этом случае состоит из четырех квантовых точек, в двух из которых размещается по электрону.



3. Какие типы квантовых точек (в том числе и из выше перечисленных) можно выбрать для создания такого клеточного процессора (2 балл) и как их можно столь упорядоченно разместить? (2 балл)
4. Как получить выбранные Вами квантовые точки? (2 балла)

5. Каковы будут устойчивые конфигурации распределения этих двух электронов по «процессору» и почему? (1 балл)
6. Каким образом электроны могут перемещаться по системе? (1 балл)
7. Как с помощью подобных элементов сделать простейшие логические элементы «И», «ИЛИ»? (2 балла)

Состав, объем... главное – поверхность! (2009, нанохимия)

Материалы, состоящие из коллоидных наночастиц металлов, окруженных оболочкой синтетического гидрогеля, привлекают в последнее время большое внимание благодаря возможности их применения во множестве областей, таких как катализ, электроника, оптика, медицина и диагностика. Наиболее необычными и интересными являются материалы, способные изменять свои свойства при изменении внешних условий.

Примером такого материала могут служить наночастицы, состоящие из металлического золотого ядра, окруженного оболочкой сшитого полистирола, которая в свою очередь покрыта слоем сшитого поли-N-изопропилакриламида. Наночастицы золота можно получить восстановлением HAuCl_4 аскорбиновой кислотой в присутствии 0.015M СТАВ (цетилтриметиламмоний бромид) и зародышей золота размером 15 нм (предварительно полученных восстановлением цитратом). Полученные частицы золота имели средний диаметр 67 нм.

Для покрытия частиц слоем полистирола 150 мл взвеси наночастиц центрифугировали и полученный осадок редиспергировали в 150 мл воды. К суспензии, нагретой до 30 °С, при перемешивании добавили 10 мкл стирола и 5 мкл дивинилбензола. Затем температуру повысили до 70 °С и инициировали полимеризацию добавлением водного раствора дигидрохлорида 2,2'-азобис(2-метилпропионамина). Полимеризацию продолжали в течение 2 ч. Полученный бесцветный продукт очистили центрифугированием и диспергировали в 15 мл воды.

1. С какой целью в реакционную смесь был введен бромид цетилтриметиламмония? (2 балла)
2. Почему при полимеризации стирола не мог быть использован обычный инициатор 2,2'-азобисизобутиронитрил? (1 балл)
3. Образованием трехмерной сетки полимера считается момент, когда появляется первая макромолекула, проходящая без разрывов основной цепи через весь образец. Как изменяется критическая конверсия мономера (конверсия, при которой образуется сшитый полимер) при увеличении эффективности инициирования полимеризации. Ответ аргументируйте. (3 балла)
4. Оцените верхний и нижний предел размеров полученных наночастиц сшитого полистирола. (1 балл)

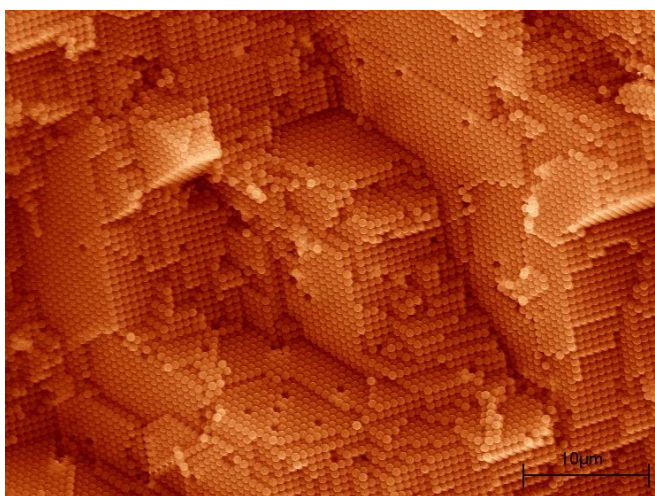
Суспензию наночастиц, покрытых полистиролом, вакуумировали в течение 2 минут, после чего добавили 0.1698 г N-изопропилакриламида и 0.0234 г N,N'-метиленабисакриламида. Полимеризацию инициировали добавлением водного раствора

хлорида 2,2'-азобис(2-метилпропионаммония). Реакцию продолжали в течение 3 часов при температуре 70 °С. Полученные частицы отделяли и очищали центрифугированием.

5. Зная, что поли-N-изопропилакриламид обладает нижней критической температурой растворения ($\Theta = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$), опишите визуальные изменения в системе, происходящие при его полимеризации в данных условиях. (2 балла)
6. Какие свойства приобретают композитные наночастицы благодаря слою поли-N-изопропилакриламида? (2 балла)
7. Почему важно дегазировать смесь перед началом полимеризации? Запишите примеры побочных реакций, происходящих в системе в присутствии кислорода? (2 балла)
8. Кратко обоснуйте, почему при полимеризации N-изопропилакриламида сохраняются отдельные наночастицы, а не образуется монолитный образец геля с включенными наночастицами золота, покрытыми полистиролом. (1 балл) Как необходимо изменить условия синтеза, чтобы получить такой монолитный образец? (1 балл)
9. Считая, что конверсия всех мономеров за указанное в условии время близка к 100%, рассчитайте среднюю длину цепей поли-N-изопропилакриламида между двумя точками ветвления. (1 балл)

Добавив к взвеси полученных наногелей водный раствор СТАВ (0.15 М), HAuCl_4 (0.125 мМ) и 0.25 мМ аскорбиновой кислоты, добились увеличения размеров наночастиц золота до диаметра 90 нм.

10. Запишите уравнения реакций, протекающих при образовании золотых наночастиц под действием аскорбиновой кислоты. (2 балла)



Монодисперсные полимерные микросферы (А.С.Синицкий)

Наноалмаз детонационного синтеза (2009, нанохимия)

Наноалмаз детонационного синтеза (НДС) – это новый углеродный материал. Его получают, например, при взрыве тринитротолуола или гексагена в бескислородной атмосфере. Структурная единица НДС – первичный кристалл алмаза диаметром 4-5 нм.

1. Оцените количество атомов углерода в первичной частице. (2 балла)

Многие химические и физические свойства материала определяются атомами поверхностного слоя. Его толщина – около 0.5 нм.

2. Какая доля (%) атомов углерода находится в поверхностном слое первичной частицы НДС? Предложите формулу для оценки доли поверхностных атомов в частицах любого диаметра. (3 балла)
3. Известно, что размер первичного кристалла НДС – величина постоянная. Она хорошо воспроизводится в опытах различных исследователей. С чем это связано? (1 балл) Предложите качественную модель образования первичного кристалла НДС при взрывах, объясняющую постоянство размера. Какова роль термодинамических и кинетических факторов в этом процессе? (3 балла)
4. Известно, что при температурах выше 1800 К и нормальном давлении происходит графитизация НДС. Термодинамические или кинетические причины определяют возможность подобного перехода? (1 балл) Обычный алмаз не превращается в обычный графит при тех же условиях. Почему? (2 балла)

Строение первичной частицы НДС остается предметом дискуссии.

5. Из чего состоит оболочка частицы? Есть ли там графит, или это алмаз с меньшей степенью упорядоченности? (1 балл) Назовите три экспериментальных метода, которые могут дать ответы на эти вопросы. Опишите экспериментальные результаты, которые могут быть получены. (5 баллов)

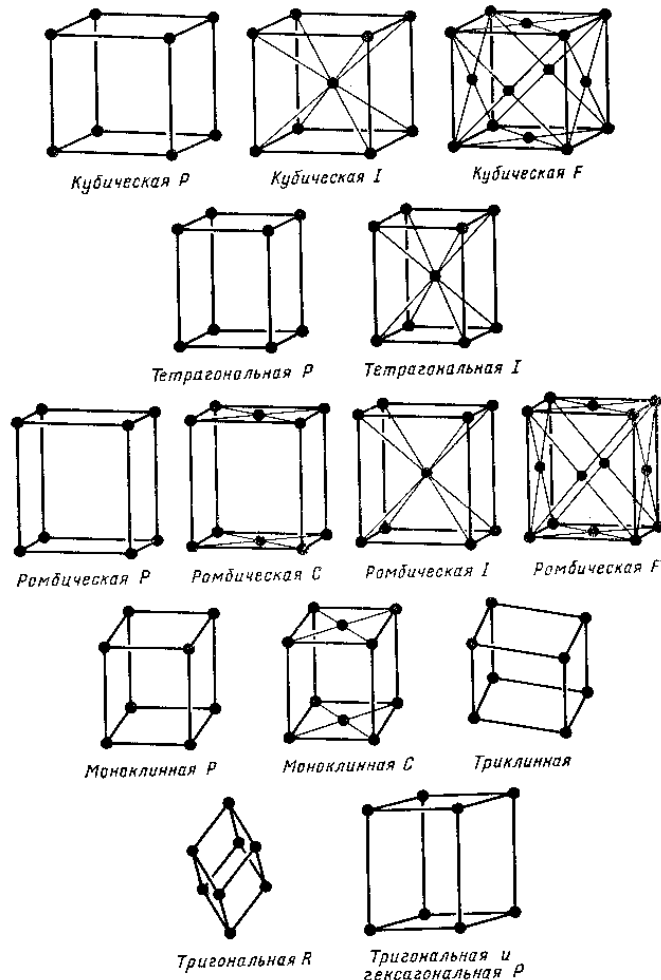


Такой алмаз детонационным синтезом не получишь. А нужно ли? Наноалмазы интереснее!

ОКР (2009, наноматериалы)

С порошка наночастиц, имеющих примитивную кубическую структуру (пространственная группа), снята рентгенограмма (излучение CuK_α). По данным рентгеновской дифракции положения отражений (100) и (200) составили $2\theta_{100} = 29.74$ и $2\theta_{200} = 61.78^\circ$, а полная ширина на половине высоты составила $FWHM_{100} = 0.994$ и $FWHM_{200} = 1.140^\circ$, соответственно.

1. Что такое ОКР (1 балл) и как эта величина коррелирует с размером частиц? (1 балл)
2. Найти линейную зависимость уширения дифракционных отражений от вектора рассеяния и путем экстраполяции этой зависимости на нулевое значение вектора рассеяния определить размер частиц. (3 балла) По наклону зависимости уширения от вектора рассеяния определить микродеформацию в наночастицах. (2 балла)
3. Найти число атомов в объеме и на поверхности одной наночастицы и рассчитать долю поверхностных атомов. (1 балл)



Ячейки Бравэ

Наноклеточные термоэлектрики (2009, наноматериалы)

Термоэлектрические материалы предназначены для превращения электрической энергии в тепловую и наоборот, что используется для охлаждения без использования компрессоров и для выработки электрического тока под действием разности температур. В основе их работы лежат эффекты Зеебека, Пельтье и Томпсона.

1. Что это за эффекты? (1 балл)

Мерой добротности термоэлектрических материалов служит безразмерный коэффициент ZT , определяемый формулой

$$ZT = S^2 \cdot T \cdot \sigma / \kappa,$$

где S – коэффициент Зеебека в В/К, T – абсолютная температура в К, σ – электропроводность в См/м, κ – теплопроводность в Вт/м/К. Для повышения термоэлектрической добротности требуется одновременно увеличить электропроводность и коэффициент Зеебека и понизить теплопроводность.

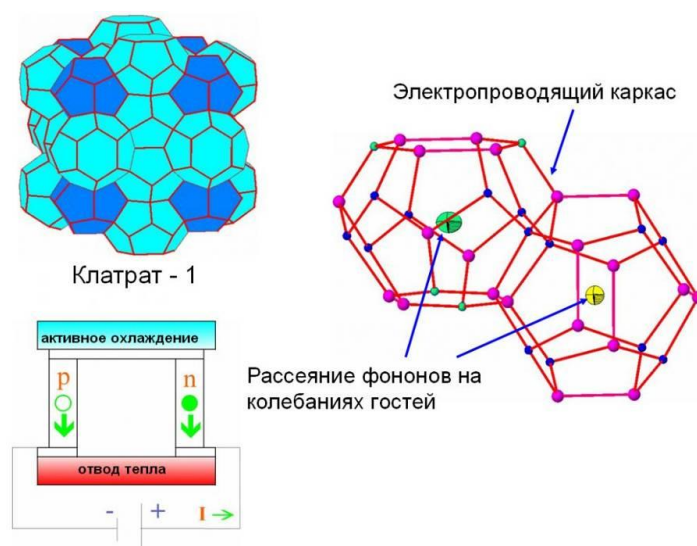
Одним из подходов к решению такой задачи является метод наноструктурирования.

2. Опишите, каким образом создание наноразмерных объектов может привести к повышению термоэлектрической добротности. (4 балла)

К перспективным термоэлектрическим материалам относится нанокompозит, состоящий из наночастиц висмута (размером порядка 50 нм), внедренных в матрицу теллурида свинца PbTe.

3. Предложите объяснение явления повышения термоэлектрической добротности материала при создании нанокompозита. (2 балла)

4. Аналогичный композит, содержащий наночастицы сурьмы, демонстрирует похожие свойства, тогда как композит с мышьяком вместо сурьмы не обладает перспективными термоэлектрическими свойствами. Объясните, почему. (2 балла)



Один из подходов к созданию новых термоэлектриков

5. Кремний и германий относятся к узкозонным полупроводникам, имеющим высокие значения теплопроводности, однако теплопроводность твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 10-15 раз меньше теплопроводности исходных веществ, а легирование бором (менее 0.3 масс.%) приводит к снижению теплопроводности еще на 15-20 %. Объясните эти явления. (2 балла)

Для создания прямых преобразователей тепловой энергии солнечного света в электрическую разрабатываются новые типы термоэлектрических материалов, к числу которых относятся наноблочные оксиды. Эти соединения построены в результате чередования слоев, отвечающих за высокую электропроводность, со слоями, определяющими низкую теплопроводность. Теплопроводность таких соединений относительно высока – более 5 Вт/м/К.

6. Предложите объяснения, почему наноблочные структуры на основе кобальта выбраны для создания такого типа термоэлектрических материалов и почему наибольшую добротность демонстрируют блочно-несоизмеримые соединения. (2 балла) Предложите другие классы неорганических соединений для создания указанных материалов. (2 балла)

Дисперсные системы (2009, наноматериалы)

Мы живем в мире дисперсных систем. Посмотрите внимательно вокруг себя. Туман, пыль, снег – все это не только случайные маленькие неприятности, но и примеры дисперсных систем. Охарактеризовать дисперсную систему, на первый взгляд, формально достаточно просто, если есть что-то, что раздроблено (дисперсная фаза) в чем-то (в дисперсионной среде). Дисперсная система (ДС) – это система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Важнейшими отличительными чертами ДС являются: непрерывность дисперсионной среды, раздробленность дисперсной фазы и наличие границы раздела фаз, которая обусловлена гетерогенностью [1, 2]. Получение любого материала, и хорошо известного, широко применяемого и суперсовременного, находящегося на стадии разработки, – это эволюция дисперсной системы. Чтобы охарактеризовать дисперсную систему, следует определить дисперсную фазу и дисперсионную среду, содержание фаз, размер частиц дисперсной фазы и т.д.

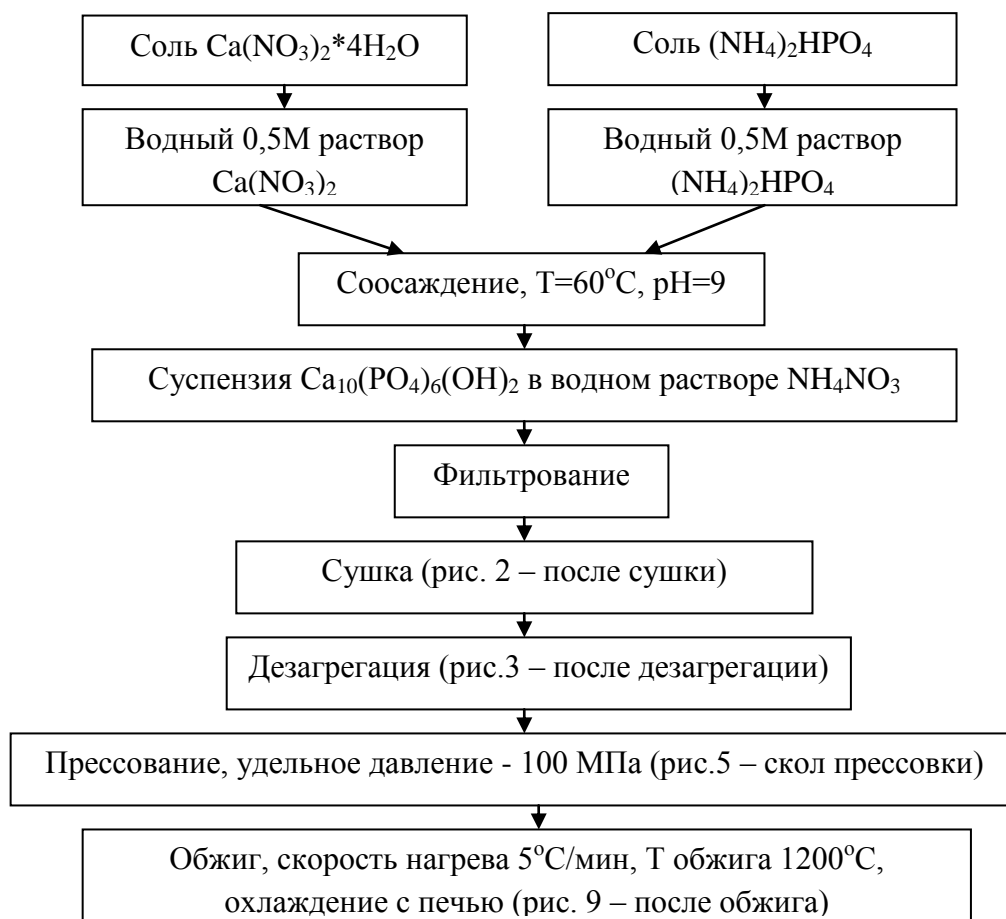


Рис.1. Схема получения керамики на основе гидроксиапатита

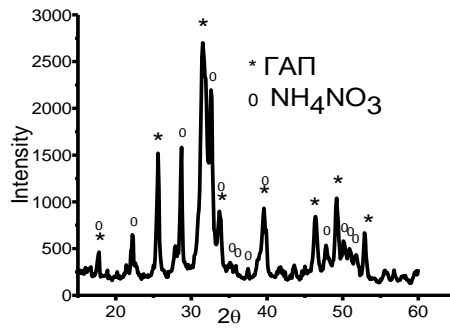


Рис.2. РФА ГАП после синтеза

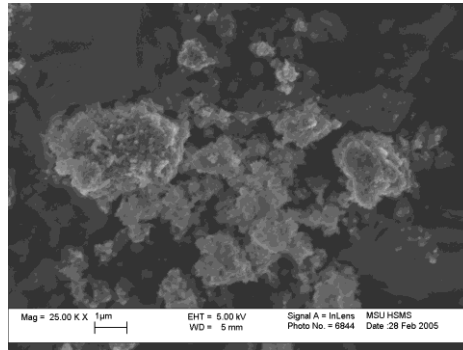


Рис.3. Микрофотография порошка ГАП

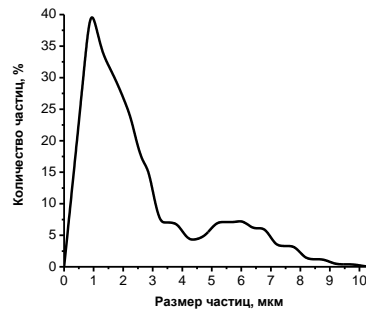


Рис.4. Распределение частиц по размерам

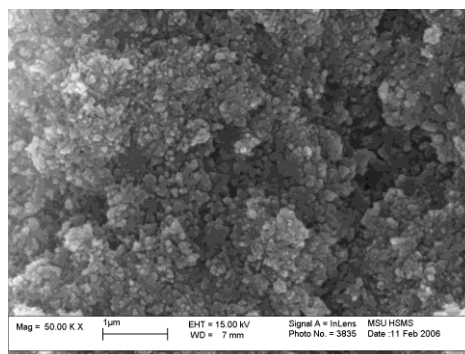


Рис.5. Микрофотография прессовки ГАП

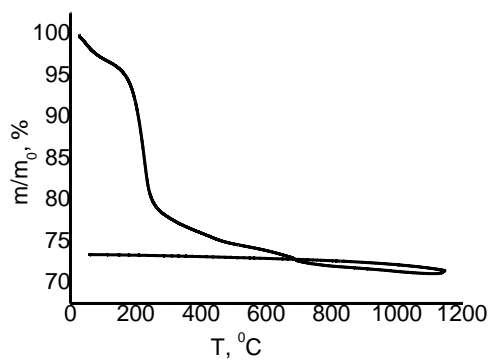


Рис.6. Зависимость изменения массы порошка после синтеза и дезагрегации от температуры при скорости нагрева/охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

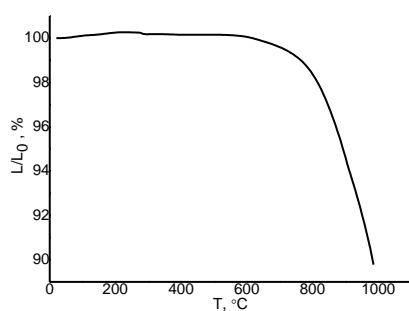


Рис.7. Изменение линейных размеров прессовки ГАП при нагревании со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

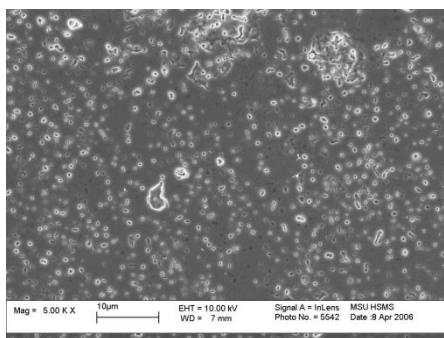


Рис.8. Микрофотография керамики ГАП (1100°C , 6 часов)

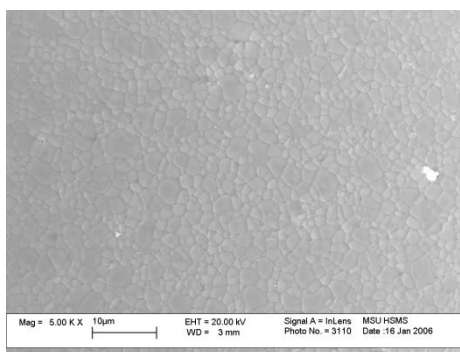


Рис.9. Микрофотография керамики ГАП (1100°C , 6 часов)

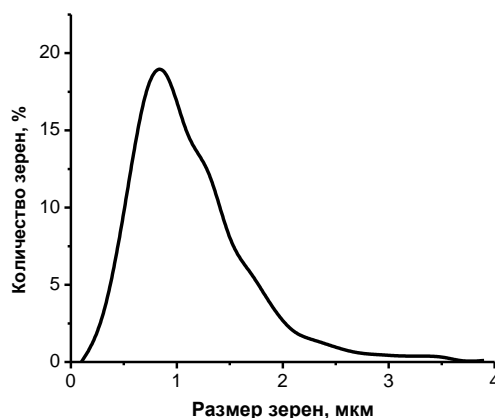


Рис.10. Распределение зерен по размерам в керамике ГАП

В настоящей задаче требуется, опираясь на представленные экспериментальные данные и схему получения керамики на основе гидроксиапатита (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), описать эволюцию ДС при получении данного вида функциональной керамики, описав дисперсную систему на каждой стадии.

1. Опишите эволюцию ДС при переходе от одной стадии к другой. (4 балла)
2. Что произойдет с ДС изображенной на рис. 9, если время выдержки при конечной температуре обжига будет очень большим, например 2 года? (1 балл)
3. Охарактеризуйте количественно ДС на стадии «суспензия ГАП в растворе нитрата аммония», зная, что для синтеза использовали 1 л 0,5М раствора нитрата кальция и 1 л 0,3М раствора гидрофосфата аммония. (1 балл)
4. Насыпная плотность порошка составила $0,36 \text{ г/см}^3$. Каково объемное содержание дисперсной фазы, если теоретическая плотность ГАП составляет $3,16 \text{ г/см}^3$? (1 балл)
5. Какова пористость прессовки, если относительная плотность прессовки составляет 40%? (1 балл)
6. На какой стадии агрегация порошка происходит в максимальной степени? (1 балл)
7. Что по Вашему мнению происходит при сливании растворов: (1) образование нового вещества или (2) образование новой поверхности? (1 балл)

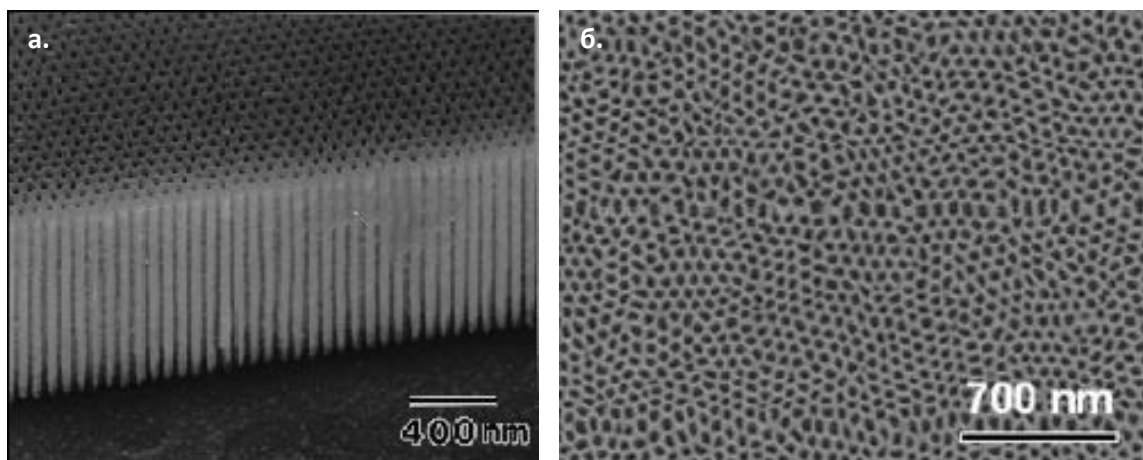
[1] А.Д.Зимон. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003. 320 с.

[2] Ю.Г.Фролов. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.:Химия, 1982. 400 с.

Поры бывают разные – длинные, узкие, частые... (2009, наноматериалы)

В ряде научных исследований открыт достаточно простой способ получения пористых оксидных пленок за счет анодирования алюминия, титана и пр. Такие пленки представляют большой интерес и могут быть использованы для создания магнитных, каталитически активных композитов, некоторых типов фотонных кристаллов, газопроницаемых мембран.

1. Опишите процесс формирования пор и объясните, можно ли данный процесс отнести к явлениям самоорганизации. (3 балла)
2. Почему степень упорядочения пор зависит от чистоты использованного металла и качества его поверхности? (2 балла)



Мембрана из оксида алюминия: вид сбоку (а), вид сверху (б).

3. Определите площадь поверхности мембраны из оксида алюминия ($10.0 \text{ см} \times 10.0 \text{ см} \times 40.0 \text{ мкм}$) с порами диаметром (а) 250 нм и (б) 2.50 нм. (2 балла) Во сколько раз изменится площадь поверхности мембраны при уменьшении диаметра пор от 250 нм до 2.50 нм? (1 балл) Пористость мембраны (ε) составляет 55%. Считайте, что поры обладают цилиндрической формой и ориентированы перпендикулярно поверхности мембраны (см. рис.).

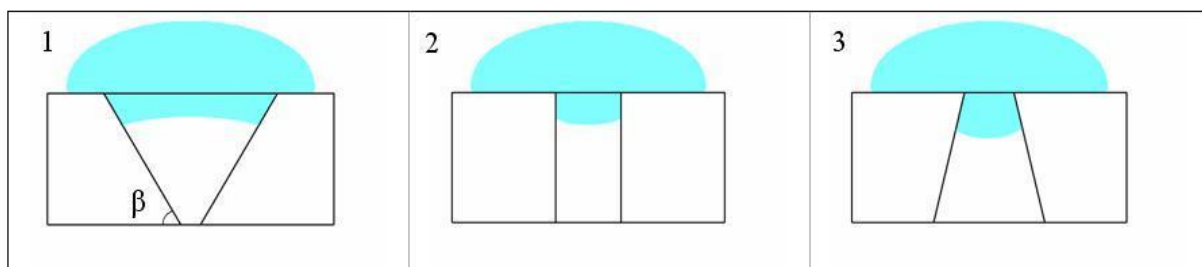
Существует известная методика получения мезопористого диоксида кремния как матрицы для создания магнитных нанокompозитов.

4. Почему в рамках этой методики поры получаются упорядоченными? (2 балла)
5. Как можно ввести в поры магнитные записывающие элементы? (2 балла) Почему эти элементы будут ферромагнитными, а не суперпарамагнетиками? (3 балла)
6. Оцените величину плотности магнитной записи для пленки такого нанокompозита. (2 балла)
7. Где еще могут применяться рассматриваемые пористые системы? (2 балла)

Капельки (2009, наноматериалы)

Для проведения каталитических реакций в нано- и микрореакторах возникает задача нанесения катализатора на поверхность пористого материала. Одним из путей такого нанесения является адсорбция полимолекулярных слоев катализатора на стенки пор из жидких смесей.

1. Какие из конфигураций жидкого мениска в пирамидальной поре способствуют заполнению поры жидкой смесью и, следовательно, максимальной площади поверхности материала, покрытой каталитически активным компонентом системы? (2 балла)
2. Определите предельное значение угла наклона β стенок поры к горизонтали, при котором еще будет происходить заполнение поры смесью. (2 балла) Юнговский угол смачивания поверхности пор составляет 95° .



Для управления массопереносом жидкостей различной природы в микро- и наноканалах в ряде случаев приходится модифицировать внутреннюю поверхность каналов нанесением монослоев поверхностно-активных веществ (ПАВ). Простейшая технология такого нанесения предполагает пропитку каналов раствором ПАВ, адсорбцию на стенки канала из растворов в течение некоторого времени, удаление раствора и просушку каналов. При этом объемная концентрация ПАВ в растворе стандартизуется и используется для обработки каналов с широким диапазоном радиусов.

3. Оцените приближенно минимальный радиус R канала, стенки которого могут быть покрыты плотноупакованным монослоем ПАВ из раствора, содержащего $\nu = 1$ об.% ПАВ. (3 балла) Длину молекулы ПАВ в адсорбированном состоянии принять равной $l = 1.5$ нм. Какие параметры рассматриваемой системы необходимы для точной оценки? (1 балл)

Редкие земли (2009, наноматериалы)

Материалы на основе редкоземельных элементов находят широкое применение в самых разнообразных областях, в частности, для создания люминесцентных устройств.

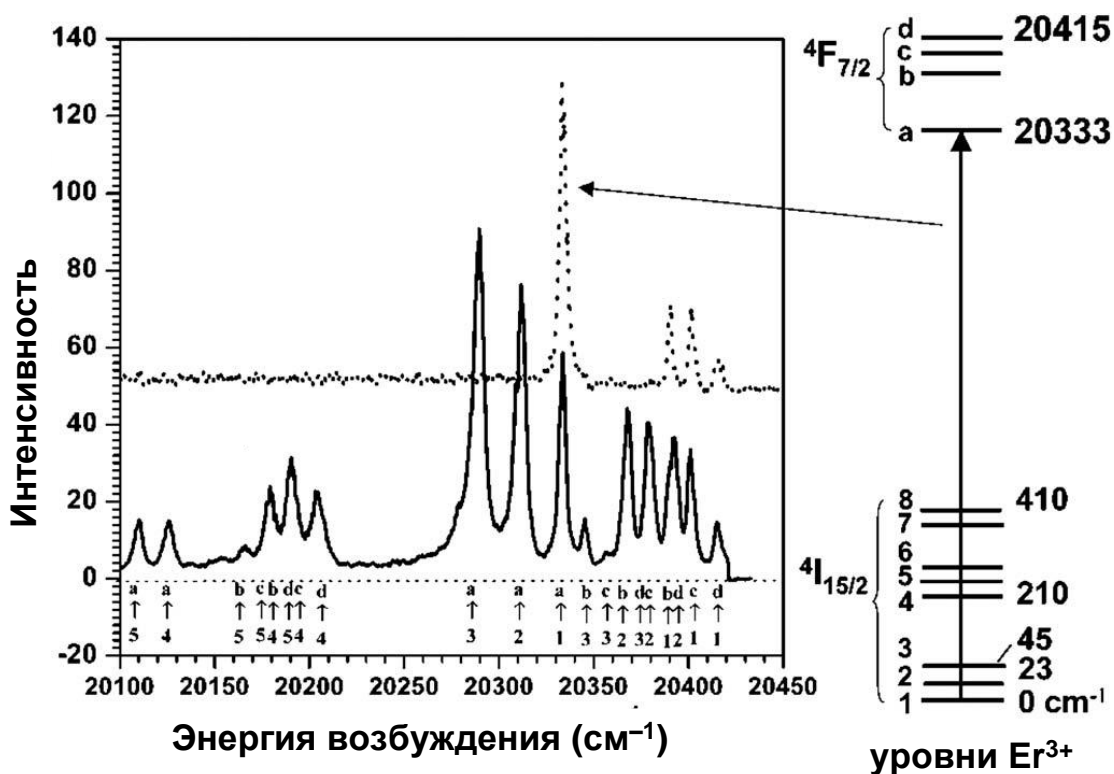
1. В общем случае, какие преимущества и недостатки использования ультрадисперсных люминесцентных материалов по сравнению с «объемными»? Вы можете назвать? (2 балла)

На рисунке приведены спектры возбуждения ионов Er^{3+} в объемном и наноразмерном образцах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ($T = 2.6 \text{ K}$).

2. Какой из спектров принадлежит наноразмерному образцу? (1 балл) За счет чего наблюдается такое различие в спектрах объемного и наноразмерного образцов? (2 балла)

На этом же рисунке слева приведены уровни Er^{3+} .

3. Что означают символы ${}^7\text{F}_{5/2}$ и ${}^4\text{I}_{15/2}$? (2 балла)



Вихри враждебные... (2009, наноматериалы)

В области сверхпроводимости было выдано около 6 нобелевских премий.

1. Перечислите их. (1 балл)

Одна из них касается теории, предполагающей, что в сверхпроводниках 2 рода необходимы так называемые центры пиннинга, существенно улучшающие плотность критического тока.

2. Кто получил эту премию и за какие работы? (1 балл)

3. Что могут представлять собой центры пиннинга в высокотемпературных сверхпроводниках? (2 балла) Что они «пиннингуют»? (1 балл)

Для получения ВТСП – керамики с рекордными магнитными характеристиками и так называемым «пик-эффектом» японские ученые предложили использовать купратную систему, содержащую оксид неодима и бария.

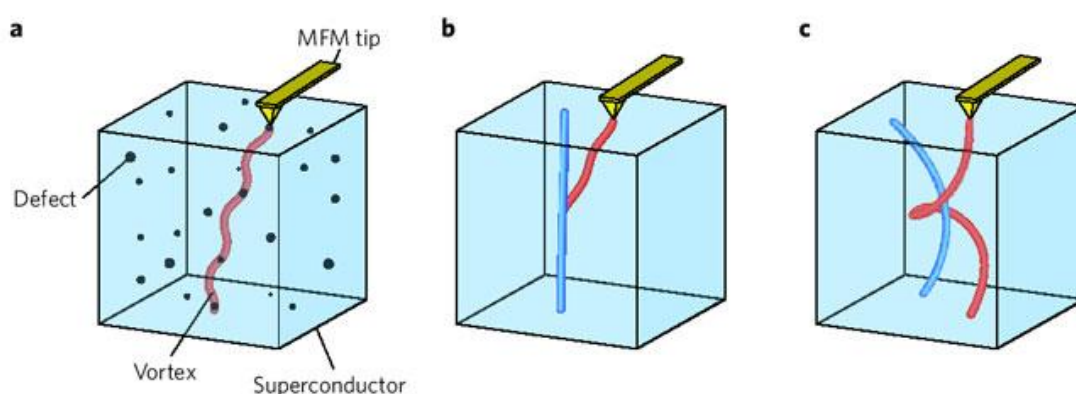
4. Что это за сверхпроводник и какая у него кристаллическая структура? (1 балл)

Предположите, по какому механизму могут при достаточно низкотемпературном (500-600⁰С) отжиге эти эффективные центры пиннинга формироваться. (3 балла)

5. Можете ли Вы предложить гипотетический фрагмент фазовой диаграммы в низкотемпературной области, объясняющий формирование указанных «дефектов»? (2 балла)

6. Следует ли относить указанный материал к монокристаллам или керамике, нанокompозитам, наноструктурированным материалам? (1 балл)

7. Объясните, чем манипулирует игла СЗМ на рисунке. (1 балл) Должна ли игла сама обладать какими-либо особыми свойствами? (1 балл)



Да будет свет! (2009, наноматериалы)

Очень простой вопрос с непростым ответом, который принципиально важен для понимания того, что ждет нас в недалеком будущем в связи с созданием различных устройств, использующих органические светоизлучающие диоды (ОСИД).

Опишите основные механизмы инжекции и транспорта зарядов в ОСИД. (до 10 баллов)



OLED - дисплеи

Ну просто вылитый ... магнит (2009, наноматериалы)

Постоянные магниты, устройство записи информации, гипертермия и векторная доставка лекарств, да мало ли еще что могут магнитные наночастицы... Одним из эффективных способов их получения, оказывается, является кристаллизация из аморфных матриц (стекол), и этот процесс практически тождественен тому, что происходит при формировании стеклокерамики.

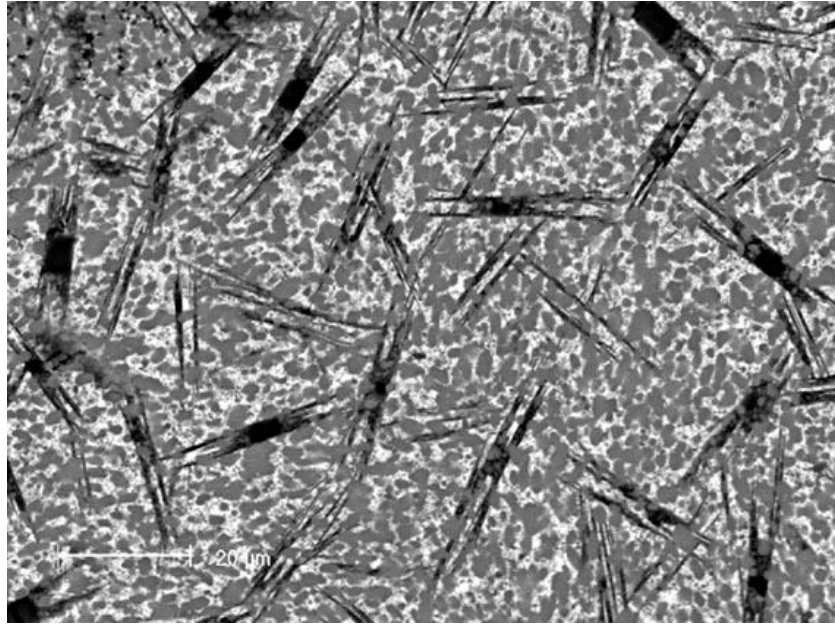
1. Что такое стеклокерамика и по каким температурным режимам ее обычно получают? (2 балла) Объясните необходимость использования именно таких режимов и опишите процессы, происходящие на каждой стадии термообработки. (2 балл)
2. В чем преимущества использования методики кристаллизации из стеклообразных матриц по сравнению, скажем, с получением твердой фазы из паровой или жидкой фазы (раствора, расплава...)? (3 балла)

Стеклокерамика может быть использована и сама по себе («as is»). Так, она может применяться для разработки новых типов компьютерных жестких дисков.

3. В чем ее преимущества в этом случае по сравнению с другими типами материалов, используемых для таких же целей? (2 балла)

К сожалению, в случае магнитной записи технология еще далека от совершенства, поэтому давайте предположим, что в таком диске равномерно распределены монодисперсные сферические наночастицы гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), имеющие диаметр 3 нм.

4. Возможно ли будет осуществить запись и считывание информации с такого диска, если он охлажден жидким гелием, жидким азотом и почему? Подтвердите расчетами ($K_1(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 3.3 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$). (5 баллов)
5. Как можно модифицировать используемый для записи композит, чтобы повысить температуру, при которой возможна его эксплуатация, но не понизить при этом плотность записи информации? (2 балла)
6. Какие современные разработки в области магнитных носителей информации Вам известны? (2 балла)



Гексаферритные частицы в аморфной матрице

Ванна и нежные пленки (2009, нанобиотехнология)

Впервые бислойная структура плазматической липидной мембраны была установлена в 1925 году с использованием эритроцитов и метода монослоев Ленгмюра.

1. Каким простым и элегантным способом ученые доказали, что липидная мембрана клетки состоит из двух слоев? (1 балл)

Техника Ленгмюра-Блоджетт используется для получения многослойных упорядоченных молекулярных пленок на твердых подложках. С помощью автоматической микрометрической подачи подложка опускается и(или) поднимается сквозь монослой (рис.1).

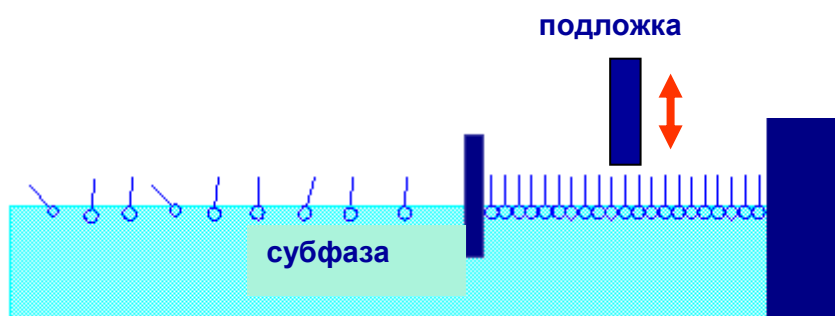


Рис.1

При движении подложки в мениске жидкости происходит осаждение монослоя на твердую поверхность, при этом площадь, занятая монослоем на воде, уменьшается на величину, которая соответствует площади подложки, на которую осел монослой. В процессе нанесения благодаря наличию обратной связи поверхностное давление монослоя поддерживается постоянным за счет автоматического перемещения барьера. В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой можно получить пленку Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ) с различной молекулярной ориентацией (рис.2).

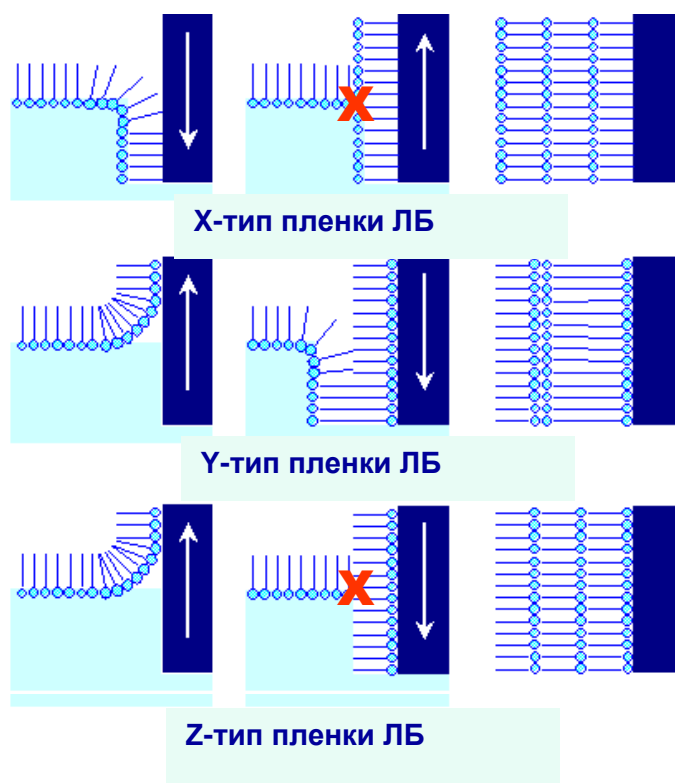


Рис.2

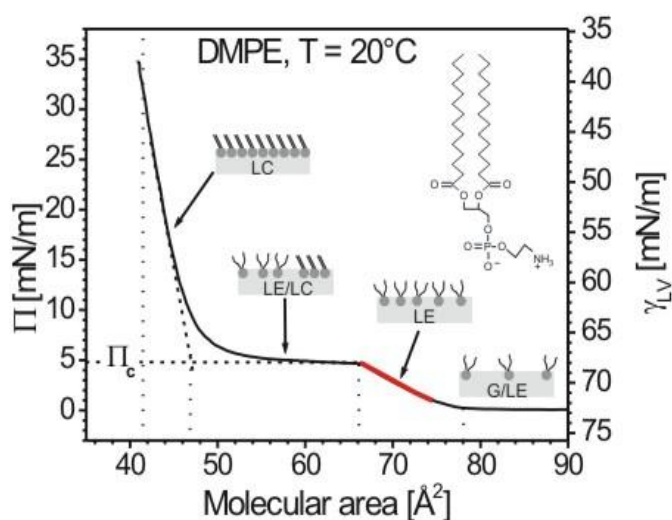
Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху-вниз и снизу-вверх дает мультислой Y-типа, аналогичный по структуре липидным бислоям биологических мембран. Эти мультислои неполярны, они обладают центром инверсии. При получении Y-структуры автоматически выполняется условие гидрофильности или гидрофобности подложки для каждого последующего переносимого монослоя, поэтому технологически мультислой Y-типа получать легче всего.

Сложная ситуация наблюдается при попытке получения полярных пленок ЛБ. При движении подложки вниз на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой, в котором гидрофобные хвосты молекул ориентированы к подложке. Соответствующая многослойная пленка (рис. 2) называется структурой X-типа. При движении гидрофильной подложки сквозь монослой вверх формируется монослой, в котором к подложке ориентированы гидрофильные группы молекул. Соответствующая многослойная пленка (рис. 2) называется структурой Z-типа. Мультислои X- и Z-типа не обладают центром инверсии. Их полярная ось направлена к нормали или от нормали к подложке в зависимости от направления молекулярного дипольного момента.

Очевидно, что нанести мультислои X- или Z-типа путем многократного прохождения подложки сквозь монослой в субфазу и обратно практически невозможно, поскольку вместо желаемой полярной структуры получается Y-структура.

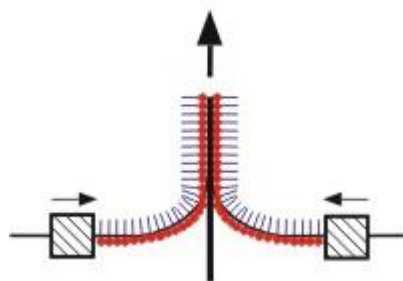
2. Предложите по два способа получения пленок ЛБ X- и Z-типа, считая, что в процессе переноса и после нанесения каждого слоя реорганизации пленки не происходит. (2 балла)

Характерной особенностью монослоев Ленгмюра фосфолипидов является наличие 2D-фазового перехода между жидко-расширенным (LE) и жидко-конденсированным (LC) состояниями. На рис. изображена изотерма сжатия монослоя димиристоил-глицеро-фосфоэтаноламина (DMPE) – зависимость поверхностного давления (π) от площади монослоя (A). Плато на кривой отвечает фазовому переходу.



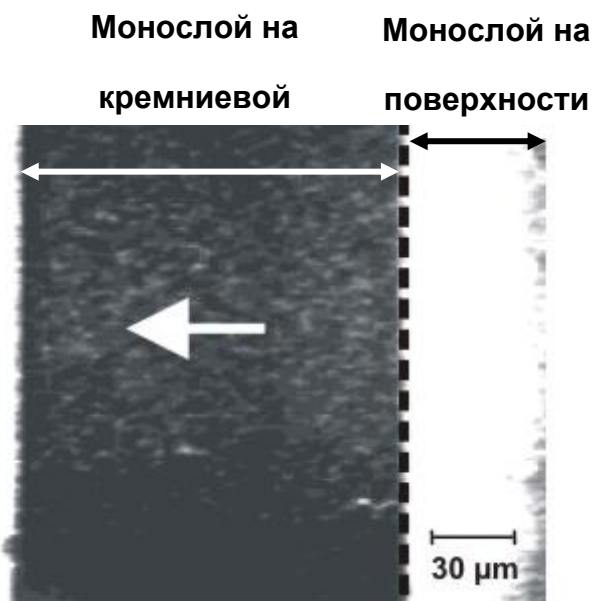
Изотерма сжатия монослоя димиристоил-глицеро-фосфоэтаноламина (DMPE) на поверхности воды. Красным цветом изображена область монослоя, из которой происходит перенос монослоя на твердую подложку

Монослой переносится на гидрофильную поверхность кремниевой пластинки методом Ленгмюра-Блоджетт.



Перенос монослоя фосфолипида на гидрофильную поверхность кремния вертикальным методом Ленгмюра-Блоджетт снизу-вверх. В процессе переноса поверхностное давление поддерживается постоянным. Показан перенос монослоя при высоком поверхностном давлении из конденсированного состояния.

В монослой фосфолипида в очень малых количествах была добавлена дифильная флуоресцентная метка, которая была совместима (смешивалась) только с монослоем в жидко-расширенном и газообразном состояниях.



Полосчатая структура

На рис. дано флуоресцентное изображение монослоя в процессе его переноса на поверхность кремния при поверхностном давлении 2 мН/м. Пунктирная линия – линия трехфазного контакта; слева от нее – подложка из кремния, справа – поверхность воды. Монослой переносится по направлению белой стрелки. Светлые области на рисунке определяются высокой поверхностной концентрацией флуоресцентного зонда. По завершении процесса переноса монослоя формируется структура, состоящая из большого числа чередующихся темных и светлых полос.

3. Объясните механизм формирования полосчатой структуры. (3 балла) Что собой представляют темные и светлые участки монослоя? (1 балл) Как будет изменяться ширина полос при увеличении скорости переноса монослоя? (1 балл)
4. Предложите варианты практического использования образующейся структуры. (2 балла)

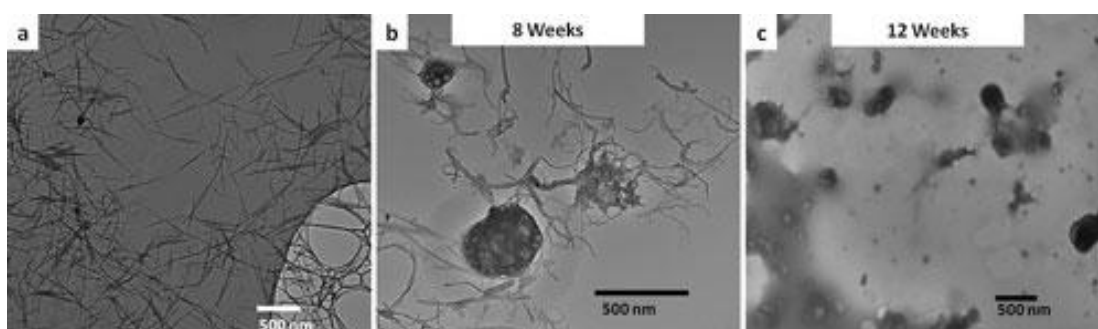
О пользе хрена для нанотехнологий (2009, нанобиотехнология)

По сообщению электронного бюллетеня Перст (О.Алексеева, «ПЕРспективные Технологии», исходная статья - V.L.Allen et al., Nano Lett. **8**, 3899 (2008)), опубликованы результаты исследований ученых Питтсбургского университета, которые свидетельствуют о возможности биологического (естественного) разложения одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Это чрезвычайно важный вопрос, ведь, несмотря на непрекращающиеся дискуссии о безопасности или токсичности наноматериалов, их производство непрерывно растет. Новые достижения в области нано-биомедицины со временем приведут к широкому применению этих уникальных материалов *in vivo*. При этом даже специально подготовленные нанотрубки, используемые для диагностики и лечения, останутся в теле человека и потенциально могут вызвать неблагоприятные последствия. Развитие нанотехнологий увеличит содержание углеродных нанотрубок в окружающей природе (откуда часть их, естественно, попадет в организм человека). Оказывается, найти пути биодеструкции ОСНТ поможет хрен, точнее фермент пероксидаза из его корней.



Полезные свойства хрена, конечно, известны всем. Он с давних пор используется в народной медицине как противовоспалительное, фитонцидное, противомикробное средство, источник витаминов и микроэлементов. Медикам и биологам хорошо знакома пероксидаза, содержащаяся в верхнем слое корня хрена и в его коже. Она широко применяется в диагностике при биохимическом исследовании компонентов крови и мочи; в экспресс-тестах на СПИД, является сильнейшим иммуномодулятором, восстанавливающим функции иммунной системы. На основе пероксидазы хрена разрабатываются перспективные электрохимические биосенсоры.

Ученые Питсбургского университета в своих исследованиях *in vitro* показали, что биологическое разложение ОСНТ может происходить при помощи ферментативного катализа. Пероксидаза хрена была добавлена к суспензии карбоксилированных нанотрубок. Инкубацию проводили в течение 24 ч в темноте при 4 °С. Затем добавляли пероксид водорода (~ 40 μМ), при этом было установлено, что нанотрубки не снижают активность фермента. Эксперимент продолжался 16 недель. В течение этого срока происходило окисление карбоксилированных нанотрубок, при этом сначала уменьшается их длина (если исходная длина в среднем ~ 520 нм, то через 8 недель она составляет ~ 230 нм), через 8 недель наблюдается появление глобулярного вещества; через 12 недель в пробе в основном присутствуют глобулы; через 16 недель нанотрубки практически отсутствуют!



Биодеградация ОСНТ: a - исходная проба; b - уменьшение длины и появление глобул через 8 недель; c - проба через 12 недель [1].

1. Предположите, какие процессы происходят с течением времени с этими нанотрубками. (5 баллов)
2. Какова роль пероксидазы (3 балла) и почему именно хрен позволил показать такие результаты? (2 балла)

Нанопунктуация (2010, школьники, физика)

Что такое точка, знают все. А что такое квантовая точка? Это – полупроводниковый нанокристалл, в котором движение зарядов ограничено по трем измерениям в пространстве. В объемном полупроводниковом материале существует валентная зона и зона проводимости, отделенные друг от друга запрещенной зоной. Если энергия электрона увеличивается, он переходит в зону проводимости, а в валентной зоне появляется дырка. В квантовой точке вместо зон существуют дискретные уровни, и ширина запрещенной зоны (E_g) в этом случае есть разница энергий высшего заполненного и низшего свободного электронных уровней.

1. Качественно изобразите энергетическую зонную диаграмму для объемного полупроводника и для квантовой точки. На обоих рисунках отметьте запрещенную зону. (2 балла)
2. Что такое дырка? (1 балл)

Установлено, что для квантовых точек длина волны люминесценции и ширина запрещенной зоны связаны соотношением:

$$(E_g)^2 = (E_o)^2 + [2 \times (h/2\pi)^2 \times E_o \times (\pi/r)^2] / m,$$

где E_g – ширина запрещенной зоны для квантовой точки, E_o – ширина запрещенной зоны для объемного образца, r – радиус нанокристалла (м), m – эффективная масса электрона. Для селенида кадмия $E_o = 2.88 \times 10^{-19}$ Дж, $m = 1.09 \times 10^{-31}$ кг.

3. Что такое люминесценция? (1 балл)
4. Рассчитайте, чему равна длина волны люминесценции (в предположении, что она отвечает ширине запрещенной зоны) для кристалла радиусом 1 см, 1 нм. (2 балла)
5. Какой минимальный размер квантовой точки соответствует люминесценции в видимом диапазоне? (1 балл) Необходимые для решения задачи данные найдите самостоятельно.

Один из способов получения наночастиц селенида кадмия – это взаимодействие олеата кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$ и триоктилфосфинселенида $\text{SeP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ в среде дифенилового эфира $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$. Реакцию проводят при нагревании до 200 °С в течение 5 минут в атмосфере аргона, после чего охлаждают до комнатной температуры. Полученные квантовые точки селенида кадмия осаждают ацетоном.

6. Напишите уравнение реакции получения квантовых точек по указанной выше методике. (1 балл)
7. Зачем для протекания реакции нужны такие специфические условия (атмосфера аргона, реагенты, растворители)? Может проще слить горячие водные растворы солей кадмия и подходящего селенида? (3 балла)

8. Где, по-вашему, могут применяться (или уже применяются) квантовые точки на основе селенида кадмия? (2 балла)

Зеркала наномира (2010, школьники, химия)

Наноматериалы давно уже окружают нас, не крича громко о своем существовании, а просто помогая нам в повседневной жизни. Цветные стекла, стеклокерамическая посуда для «микроволновки», современные устройства записи и хранения информации, процессоры мощных компьютеров, дисплеи сотовых телефонов... С самого первого момента своего рождения Человечество провело уже тысячелетия среди наночастиц и нанообъектов. Нано-, микро- и макроскопический миры всегда очень тесно соприкасались и были неотъемлемой частью друг друга.

Оглянитесь вокруг. В каждом доме совершенно точно есть по крайней мере один предмет, которому во все века придавали мистические свойства, и который, на самом деле, в той или иной мере можно считать продуктом «бытовых нанотехнологий» - это обычное зеркало с тонкой металлической (серебряной) пленкой.

В химической лаборатории для получения зеркального покрытия используют так называемую «реакцию серебряного зеркала». Смесь для серебрения готовят следующим образом: к водному раствору нитрата серебра приливают избыток концентрированного раствора аммиака до растворения первоначально выпавшего осадка, а затем добавляют глюкозу. Эту смесь выливают на стекло, которое через определенное время промывают дистиллированной водой и сушат при 100 – 150 °С. Когда зеркало остынет, его покрывают прозрачным лаком.

1. Напишите уравнения химических реакций, которые протекают при серебрении. (2 балла) Если раствор для серебрения оставить надолго, то может образоваться взрывчатый осадок. Какой? Напишите уравнения реакции и объясните, почему он так нехорошо себя ведет? (2 балла)
2. Какой объем 0.01 М раствора нитрата серебра необходимо взять, чтобы изготовить прямоугольное зеркало размерами 1 м x 0,5 м с толщиной серебряной пленки 30 нм? Учтите, что радиус атома серебра 0.14 нм, атомы серебра в покрытии образуют плотнейшую упаковку, а в формировании серебряной пленки участвует 40 % атомов серебра, образующихся в реакции. Сколько грамм серебра будет содержаться в полученном зеркале? (3 балла)
3. Толщина серебряной пленки – самый главный параметр зеркала, от которого зависят все его основные характеристики. Предположим, у Вас есть методика получения зеркала с серебряной пленкой толщиной 30 нм, а Вам необходимо зеркало с пленкой толщиной 50 нм. Какие макроскопические параметры «реакции серебряного зеркала» Вы будете варьировать, чтобы увеличить толщину серебряной пленки? Какие ограничения необходимо при этом учитывать? (3 балла)

4. Как при помощи подручных средств определить толщину серебряной пленки зеркала, не нанося ему существенных повреждений? Предложите свои способы решения этой задачи. (2 балла)
5. Где еще в привычных Вам вещах можно найти наночастицы серебра? Зачем там нужны эти наночастицы? (2 балла)
6. Для чего в науке и технике используются (или могут использоваться) зеркальные пленки из золота, иридия, сульфида свинца, цезия? (2 балла) Какие свойства указанных веществ позволяют это делать? (2 балла) Как можно получить такие пленки? (2 балла)

Золотце мое (2010, школьники, химия)

Золото применяется во многих областях науки, техники, медицины, поскольку этот благородный металл не подвергается коррозии, а также обладает интересными электрическими, магнитными и оптическими свойствами.

1. Приведите конкретный пример использования золота в технике, а также пример использования золотых наночастиц в экспериментальных исследованиях. Кратко опишите суть исследования, и объясните, почему в нем оптимально использование именно золотых частиц нанометровых размеров. (2 балла)

Для многих применений золота необходимо, чтобы его поверхность была как можно менее дефектной. Механическая и даже электрохимическая полировка часто не позволяет достигнуть необходимой шероховатости поверхности. Недавно исследователи обнаружили неожиданное явление: растворение поверхности образца золота происходило под действием водного раствора перекиси водорода в присутствии сульфата железа (II) (реагент А).

2. Приведите два примера промышленного применения этого реагента, проиллюстрируйте их уравнениями реакций. (2 балла)
3. Под действием реагента А возможна полимеризация некоторых мономеров. Приведите уравнения химических реакций, протекающих на стадиях инициирования и роста цепи при полимеризации стирола в присутствии реагента А. Каким из способов (в блоке, в растворе, в эмульсии) возможна полимеризация а) метилметакрилата и б) акриламида при инициировании реагентом А? (2 балла) Зачем может быть необходимо введение наночастиц золота в полимеры? (1 балл)

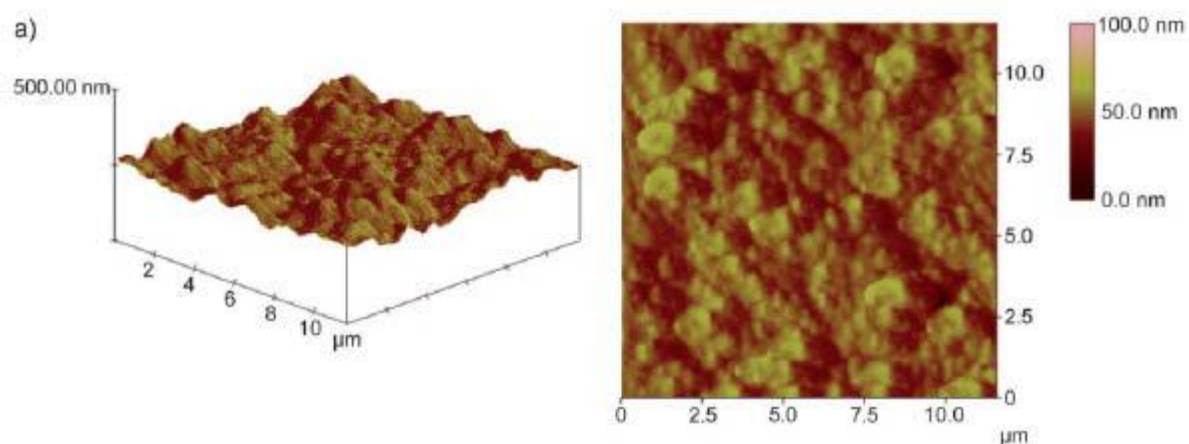
Известно, что металлическое золото хорошо растворяется в концентрированном растворе неорганических цианидов в присутствии воздуха.

4. Запишите уравнения протекающих при этом реакций. Объясните, почему присутствие цианид-иона способствует растворению золота. (1 балл)

Под действием реагента А происходит растворение дефектов поверхности золота, а гладкая поверхность инертна к действию этого реагента. Этот результат крайне важен, потому что позволяет получить практически бездефектную поверхность, например, для использования в медицинских имплантатах. Известно, что иммунный ответ на введение имплантатов по механизму действия аналогичен реагенту А, поэтому такая обработка позволит избежать выделения золота (тяжелого металла) в организме.

Было продемонстрировано, что под действием реагента А происходит выравнивание предварительно механически отполированной поверхности, при этом реальная площадь

поверхности уменьшается на 40%. На рисунке приведено изображение исходной поверхности золота.



5. Оцените, сколько золота выделяется с поверхности имплантанта площадью 100 cm^2 (для расчетов примите, что дефекты можно представить полусферами. Необходимые геометрические параметры приближенно определите из рисунка). Приняв, что за время реакции выделившееся золото диффундирует в объем 5 л, предложите аналитические методы определения таких количеств золота. (4 балла)

Нанотехнологии яблочководства (2010, школьники, химия)

В 2009 году в подмосковных садах отмечался рекордный урожай яблок (в среднем пять центнеров яблок с одного дачного участка, средняя масса одного яблока составила 220 г, средний диаметр яблока – 6 см). Однако вырастить яблоки нелегко. Известно, что яблоками на дереве могут питаться одновременно до 100 видов вредителей, в частности, плодожорки, листовертки, медяницы, цветоеды, щитовки, пяденицы, майские хрущи и прочие милые существа. Для борьбы с этими вредителями предложено использовать препарат «Тиовит Джет», который представляет собой порошок сферических наночастиц серы радиусом 100 нм. В инструкции указано, что для приготовления рабочего раствора для опрыскивания одну упаковку препарата (5 г) необходимо развести в десятилитровом ведре воды.

1. Как можно получить наночастицы серы? Что такое «жидкость Ваккенродера»? (2 балла)
2. Как Вы думаете, почему эти наночастицы не слипаются между собой в пачке и в рабочем растворе? (2 балла)
3. В чем, по-вашему, заключается сущность действия препарата? (3 балла)
4. Оцените, сколько упаковок препарата «Тиовит Джет» и сколько ведер воды необходимо для приготовления рабочего раствора, с помощью которого можно опрыснуть все яблони в саду (на одном дачном участке). Примите, что яблоня считается опрыснутой, если каждое яблоко на дереве полностью покрыто монослоем частиц серы и что наночастицы серы уложены в слое без пустот. Экспериментально установлено, что при правильном опрыскивании дерева рабочим раствором на поверхности яблок оседает 40 % раствора, а остальное попадает на листья, ветки или стекает на землю. (3 балла) Плотность серы 2070 кг/м³.
5. Каким образом можно более эффективно использовать нанотехнологии для защиты урожая яблок на даче от многочисленных вредителей? Предложите свои идеи. Учтите, что предложенный способ должен быть по возможности экологически безопасным, недорогим и применимым ... на даче. (2 балла)

Стабилизация (2010, школьники, химия)

Из-за большой поверхностной энергии и большой плотности диспергированные в жидкости частицы нано- и микроразмеров склонны к агрегированию и выпадению в осадок. Для преодоления этой тенденции используют связывание диспергированных частиц с веществами, обладающими сродством как к ним, так и к дисперсионной среде.

1. Как называется процесс агрегирования дисперсных частиц? Как иначе называются коллоидные растворы? (1 балл)
2. Предложите стабилизаторы для следующих дисперсных систем, по одному на каждую. (по 0.5 балла за каждый) Опишите, за счет чего стабилизатор связывается с частицей, и почему образующиеся системы становятся более стабильными. (по 0.5 балла за объяснение)
 - а) CdSe / вода
 - б) TiO₂ / вода
 - в) NH₄Cl / бензол
 - г) Fe / этанол
 - д) В / октан
3. Оцените, при каком максимальном радиусе частицы оксида железа (III) массовая доля стеариновой кислоты, выполняющей роль стабилизатора, превысит 1%. (2 балла)
4. Имеется коллоидный раствор, содержащий наночастицы HgS и ZnS. Предложите способ разделения этих частиц, не связанный с их разрушением или осаждением. (3 балла)



Матрешки (2010, школьники, химия)

Достаточно занимательным объектом для изучения являются многослойные металлические наночастицы – «матрешки». Они проявляют необычные оптические свойства, возможны специфические каталитические свойства. В качестве объекта для изучения были рассмотрены металлические наночастицы следующих размерных характеристик: ядро – никель, диаметр 20 нм, далее последовательные слои меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый.

Частицы были получены по обменной реакции между солями металлов или их комплексными соединениями и наночастицей, состоящей из более активного металла.

1. Напишите уравнения реакций, объяснив, почему Вы выбрали именно такие реагенты. (2 балла)



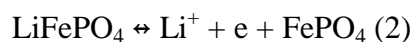
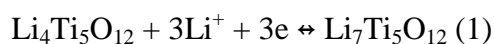
(Масштаб на схеме не соблюдается)

2. Предположим, что диффузии металла из более глубоких слоёв «матрешки» нет, то есть серебро восстанавливается только за счёт меди и так далее. Рассчитайте, какие размеры должна иметь частица на каждой из стадий. (5 баллов)
3. Предложите альтернативную схему химических реакций, которая позволит создать частицы никеля диаметром 20 нм с тремя последовательными слоями меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый. (2 балла)
4. Для каких прагматических и научно-фундаментальных целей могут применяться такие «наноматрешки» и почему? (2 балла)

Литий или дрова? (2010, школьники, химия)

Практически ни одно современное портативное автономное электронное устройство не обходится без использования литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в качестве источников энергии. Ультратонкие мобильные телефоны, которые нужно заряжать всего несколько раз в месяц, сверхлегкие ноутбуки, способные к длительной автономной работе - все это, еще недавно казавшееся несбыточной мечтой, сегодня благодаря развитию нанотехнологий становится частью повседневной жизни общества.

Простейший литий-ионный аккумулятор состоит из катода и анода, соединенных между собой проводником (внешней электрической цепью) и погруженных в раствор соли лития (LiPF_6 или LiClO_4) в органическом (апротонном) растворителе. В качестве анода часто используется титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, тогда как наиболее перспективным катодным материалом является оливин LiFePO_4 . Реакции, протекающие на этих электродах, можно представить следующим образом:



1. Почему в аккумуляторах используется именно литий, хотя по распространенности на Земле он занимает всего лишь 32 место, к тому же дорог и химически агрессивен? Нельзя ли его чем-нибудь заменить? (3 балла)
2. Поясните, в каком направлении протекают полуреакции (1) и (2) при зарядке и разрядке аккумулятора. За счет чего возникает электрический ток? (2 балла)
Почему выбраны именно эти соединения? (2 балла)
3. В более старых моделях ЛИА в качестве катодного материала использовался кобальтит лития LiCoO_2 , тогда катодная полуреакция может быть представлена следующим образом: $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{CoO}_2$. Однако, устройства с такими катодами оказались опасными, например, в мире ежегодно в руках пользователей взрывалось более 100 мобильных телефонов. С чем это могло быть связано? Как Вы думаете, почему LiFePO_4 как катодный материал лучше, чем LiCoO_2 ? (2 балла)
4. Одной из важнейших характеристик электродного материала для ЛИА является его обратимая электрохимическая емкость, то есть заряд, который может обратимо накапливаться данным материалом и извлекаться из него в ходе цикла заряда-разряда. Электрохимическая емкость обычно выражается в миллиамперах*час/грамм. Рассчитайте теоретическую электрохимическую емкость оливина FePO_4 . (1 балл)
5. В реальных условиях электрохимическая емкость материала всегда меньше теоретической. Максимальные значения емкости, близкие к теоретическим,

достигаются для наноматериалов. Почему именно наноматериалы обладают таким уникальным свойством? (2 балла)

6. Предложите способ получения электродного наноматериала на основе LiFePO_4 из доступных реагентов. Как можно контролировать размер и форму наночастиц оливина при синтезе? (2 балла) Зачем в ряде случаев при получении этого материала используют... обычный сахар? (2 балла)
7. Современный ноутбук, способный работать до 10 часов без подзарядки, содержит около 3 кг LiFePO_4 . Оцените, сколько дров с теплотой сгорания 10^6 Дж/кг понадобилось бы сжечь, чтобы выделившейся энергии было достаточно для обеспечения такой же продолжительной работы ноутбука. Учтите, что обратимая электрохимическая емкость материала составляет 95 % от теоретической, а напряжение работы такого ЛИА составляет 3.5 В. Также известно, что при сгорании дров в полезную работу можно превратить не более 25 % выделившейся энергии. (2 балла)

Боевой наноалмаз (2010, школьники, химия)

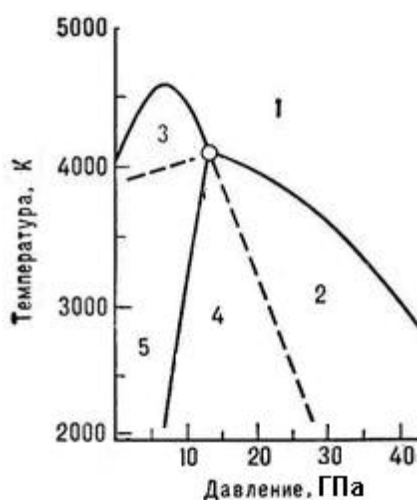
Известно, что наноалмазы могут образовываться при взрыве некоторых взрывчатых веществ (ВВ).

1. Какие из следующих ВВ годятся для получения наноалмазов: дымный порох, ТНТ, БТФ, гексоген, тринитроглицерин, пироксилин? Ответ обоснуйте (3 балла), приведите химические формулы данных ВВ. (1 балл)

Параметры взрыва ВВ

ВВ	дымный порох	ТНТ	БТФ	гексоген	нитроглицерин
<i>P</i> , ГПа	<1	19	33	35	25
<i>T</i> , К	2400	2800	5100	3400	3100

2. На рисунке представлена диаграмма состояния углерода. На основании этой диаграммы и данных, указанных в таблице, выберите два ВВ, которые при взрыве в соотношении 1:1 по массе создают условия, наиболее благоприятные для синтеза наноалмазов. Обоснуйте свой выбор. (3 балла)



Области существования углерода в различных состояниях (диаграмма состояния):

1 — жидкость; 2 — стабильный алмаз; 3 — стабильный графит; 4 — стабильный алмаз и метастабильный графит; 5 — стабильный графит и метастабильный алмаз.

3. В одной статье упоминалась предложение «искать искусственные месторождения <алмазов> на полях сражений и местах артиллерийских боев». Оцените перспективы разработки этих месторождений. (1 балл)
4. Можно ли получить наноалмазы какими – либо иными способами? (2 балла)
5. Для каких практических целей получают наноалмазы? (2 балла)

Клинок Саландина (2010, школьники, химия)

Клинок арабского принца Саландина, описанный Вальтером Скоттом в романе «Талисман», был обязан своими удивительными качествами вуцу – материалу, из которого он изготовлен. Во времяковки вуца толщина изделия уменьшается в несколько раз. Считают, что вуц изобрели металлурги Древней Индии. Для его получения в глиняный горшок помещали смесь измельченной железной крицы и древесного угля. Тигель закрывали крышкой и нагревали при температуре белого каления до тех пор, пока при встряхивании тигля не слышался хлюпающий звук. После этого тигель медленно охлаждали в течение нескольких дней. Полученный слиток не поддается ковке при комнатной температуре – он слишком хрупкий. Поэтому чтобы изготовить клинок, мастер нагревал заготовку в печи до тех пор, пока она не становилась «цвета королевского пурпура», а затем ковал. По средневековой традиции горячий клинок положено было вонзить в тело молодого раба, так как считалось, что сила раба переходит клинку. Если вместо этого, мастер оставлял раскаленный клинок остывать на воздухе, хороший клинок не получался.

1. Что представляет собой вуц с химической точки зрения? (1 балл)
2. Какие свойства отличают вуц от других материалов для клинков и сабель? (2 балла)
3. Что такое крица, как ее получали? (2 балла)
4. Что означало появление хлюпающего звука? (1 балл)
5. Зачем тигель медленно охлаждали, а потом нагревали до «цвета пурпура»? (2 балла)
6. Как влияет ковка на прочность изделия? (2 балла)
7. С какой целью раскаленный клинок вонзали в раба? Какую замену этой жестокой средневековой процедуре вы можете предложить? (2 балла)
8. Клинки, изготовленные из вуца, часто имеют красивый узор (см. рисунок). Как его получают? Чем он образован? (2 балла)



© Архангельские

Биомиметические сенсоры (2010, школьники, химия)

Прочитайте отрывок из научного обзора:

«В основе биомиметических сенсоров на лежит взаимодействие диоксинов с синтетическими олигопептидами. Фактически речь идет о создании прототипа рецептора Ah, реагирующего на ароматические углеводороды в живых клетках. Высокая селективность такого рецептора навела ученых на мысль о создании его искусственного аналога, служащего для определения диоксинов. Строение комплекса AhRdioxin, образуемого при взаимодействии рецептора с диоксином, пока не определено, что не позволяет однозначно описать механизм его действия и затрудняет направленный поиск синтетического аналога. В качестве основы для создания рецептора вначале использовали Phe-Gln-Gly, а затем – серию, например, Asn-Phe-Gly-Gln-Ile. Для создания устройства прибегают к хемосорбции этих веществ, по аналогии с хемосорбцией тиолов на поверхности С этой целью последовательность аминокислотных фрагментов по краям дополняется остаткамисодержащей аминокислоты, которая взаимодействует с тонким слоем золота, напыленным на микрокристалл кварца микровесов. Иммунизацию пептидов A, B и C проводили погружением покрытой золотом кварцевой пластинки в 1 mM водно-этанольный раствор (1:1 по объему) при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч. Взаимодействие иммобилизованного пептида с носит характер и приводит к увеличению кристалла кварца. Это увеличение соответствующее связыванию диоксинов олигопептидом, фиксируют как изменение резонансной частоты кварцевого кристалла»

1. Заполните пропуски. (5 баллов)
2. Что называют биомиметикой? (2 балла)
3. С какой целью на кварцевую поверхность наносят слой золота? (2 балла)
4. Что позволяет иммобилизовать пептид на поверхности? (2 балла)
5. Сколько существует различных пентапептидов, изомерных Asn-Phe-Gly-Gln-Ile? (1 балл)
6. Оцените, насколько изменится масса кварцевой пластинки площадью 1 мм^2 (толщиной пренебречь), на каждом квадратном микрометре которой находится в среднем 104 полипептидов Asn-Phe-Gly-Gln-Ile, при ее взаимодействии с 2,3,7,8-тетрахлордибензо-р-диоксином. (2 балла)

Бионанокатализаторы в каждом из нас (2010, школьники, химия)

Химические реакции в биологических системах редко протекают в отсутствие катализаторов. Роль таких катализаторов выполняют специфические белки, называемые ферментами. Всем ферментам свойственна высокая каталитическая активность и специфичность.

Скорость и энергия активации реакции разложения пероксида водорода в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Скорость реакции $\left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)$, моль/(л·с)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
НВг	10^{-4}	50
Fe^{2+}/Fe^{3+}	10^{-3}	42
Фермент пероксидаза	10^7	8

Общие принципы названия ферментов такие: обычно ферменты именуют по типу катализируемой реакции, добавляя суффикс *-аза* к названию субстрата (например, алкогольдегидрогеназа – фермент класса дегидрогеназ, катализирующий окисление спиртов до альдегидов и кетонов; лактаза – фермент, участвующий в превращении лактозы). Таким образом, различные ферменты, выполняющие одинаковую функцию, имеют одинаковое название. Такие ферменты различают по другим свойствам, например, по оптимальному рН (щелочная фосфатаза) или локализации в клетке (мембранная АТФаза).

1. Исходя из данных принципов названия ферментов, назовите субстрат и приведите реакцию, которую катализирует фермент уреаза? (1 балл)

Высокую активность ферментов можно объяснить за счет понижения энергии активации катализируемой реакции за счет образования фермент-субстратного комплекса в качестве промежуточного соединения. При этом субстрат присоединяется к специфическому участку на ферменте, называемому активным центром. Активный центр – трехмерное образование, при этом на активный центр приходится относительно малая часть от общего объема фермента. Субстраты относительно слабо связаны с ферментами – энергия связи от 10 до 50 кДж/моль. Специфичность связывания субстратов зависит от строго определенного расположения атомов в активном центре – субстрат связывается с активным центром, только в случае если он соответствует ему по форме. Это и определяет высокую селективность ферментов. Роль активных центров в ферментах чаще всего играют ионы металлов, координированные аминокислотными остатками, так например, ионы железа и меди являются активным центром ферментов оксидаз, ионы никеля –

активный центр гидролаз и гидрогеназ, ионы цинка также выступают в качестве активного центра гидролаз.

2. Приведите строение активного центра уреазы (1 балл) и возможные механизмы взаимодействия активного центра с субстратом. (3 балла)

В настоящее время ферменты широко используются для создания биосенсоров, к преимуществам таких сенсоров следует отнести высокую селективность и хорошее быстрое действие.

3. Предложите принципиальную схему устройства сенсора на основе уреазы для определения наличия субстрата в исследуемом растворе, что будет служить сенсорным сигналом? (5 баллов) При этом учтите, что для проведения ферментативного катализа растворы белков практически не используют, поскольку после проведения реакции ферменты требуется отделить от раствора.

Общепризнанным решением данной проблемы является иммобилизация белков, то есть закрепление белка на какой-либо поверхности.

4. Выберите метод иммобилизации и наноматериал, на который будет проводиться иммобилизация, для создания высокоэффективного сенсора на основе уреазы, обладающего высокой стабильностью во времени. (4 балла) Какие внешние факторы и условия могут полностью вывести такой биосенсор из строя или привести к выдаче им ложных сигналов? (2 балла)

Шпионская история (2010, конструкционные материалы)

Юный химик Джеймс узнал, что на атомной станции организации СПЕКТР для защиты злодеев используется супербетон. По донесениям агентов он установил, что супербетон обладает высочайшей прочностью, но в то же время некоторой пластичностью, хорошо защищает от всех видов проникающей радиации и блокирует электромагнитные удары.

Взорвав по привычке станцию СПЕКТР-а, он решил оборудовать подобной защитой свой дачный домик. Притащив кусочек бетона для анализа доктору Кью, Джеймс с нетерпением стал ждать результатов.

Кью обработал образец избытком раствора щёлочи при нагревании и действии ультразвука. При этом он получил чёрный раствор, который ослаблял импульсное магнитное поле, но не обладал остаточной намагниченностью. Кью это удивило, поскольку исходный образец можно было намагнитить. Далее Кью обработал такую же навеску образца соляной кислотой. Образец полностью растворился, образовав рыжевато-коричневый раствор. Обработав солянокислый раствор избытком аммиака, профильтровал и упарив маточный раствор, Кью получил чистый хлорид аммония. Прокалив осадок при 700 °С и проведя его анализ, он обнаружил, что тот состоит из двух веществ и имеет ярко-красный цвет. Магнитные свойства при этом были утеряны. Как при обработке кислотой, так и при обработке щёлочью выделялся лёгкий бесцветный газ, который Кью использовал для увеселения своих внуков.

В принципе, по результатам анализов Кью уже смог установить состав этого бетона. Выписав в отделе снабжения компоненты, он попытался приготовить бетон, но в результате опять получил какое-то оружие. Результат его озадачил, и он провёл более тщательный анализ. Исследовав каплю чёрного щелочного раствора под атомно-силовым микроскопом, Кью установил, что твёрдые частицы, входящие в его состав имеют диаметр 15 нм. Тщательно обессолив щелочной раствор и осадив частицы на центрифуге – определил, что из 1 грамма бетона можно выделить 0,7 г наночастиц. Также из 1 грамма бетона при действии кислоты или щёлочи можно получить 249 мл газа (н.у.). Сопоставив полученные данные, Кью понял, что наночастицы были покрыты специально созданной оболочкой. Воссоздав её, он смог получить супербетон.

1. Почему раствор не обладал остаточной намагниченностью? Как называется это явление? Почему исходный образец можно было намагнитить? (2 балла)
2. Какое оружие получил Кью в первом опыте? (1 балл)
3. Как можно провести обессоливание раствора? (1 балл)
4. Расшифруйте компоненты и структуру бетона. Опишите назначение каждого компонента. (4 балла)

5. Напишите уравнения описанных в задаче реакций. (3 балла)
6. Рассчитайте толщину оболочки на наночастицах. (2 балла)
7. Можно ли использовать такой бетон в холодном климате? Почему? (1 балл)
8. Какой тип проникающей радиации данный бетон задерживает слабо? (1 балл)

Юный нанотехнолог (2010, конструкционные материалы)

Нанотехнолог Вася получил задание изготовить прочный и устойчивый к термическому удару материал. Поразмыслив, Вася решил использовать в качестве основы кварц, как доступный материал с хорошей термостойкостью. Хрупкость и непрочность кварца он решил компенсировать введением сетки из композита металла и нанотрубок. Для приготовления металло-углеродного композита Вася заказал проволоку высокочистого алюминия и аргон. Используя метод электровзрыва проводника в среде аргона, он получил нанопорошок металла. Смешав его с нанотрубками и перемолов в шаровой мельнице с титановыми шарами, Вася получил механоактивированный композит, который подверг прессованию в вакууме. Для контроля качества Вася определил с помощью рентгеновской дифракции фазовый состав, что показало полное отсутствие карбидов и сохранение целыми и невредимыми нанотрубок. Элементный анализ совпал с расчётным соотношением компонентов. При попытке экструзии данного композита при повышенной температуре Вася получил хрупкие прутки, которые не удовлетворяли его требованиям. Тщательно проанализировав вещество, он обнаружил довольно значительную примесь кислорода, который, вероятно попал в вещество из аргона. Проведя очистку аргона от кислорода и повторив процедуру получения композита, Вася смог изготовить армирующую решётку. Далее Вася взял высокочистый кварц и приготовил его расплав в алундовом тигле. На стандартном промышленном оборудовании он залил этим расплавом армирующую сетку и получил материал.

1. Опишите принцип процесса электровзрыва проводника. Насколько он перспективен как источник нанопорошков металлов? (2 балла)
2. Насколько рационально использование титановых шаров? (1 балл)
3. Почему примесь кислорода в аргоне испортила композит? (1 балл)
4. Опишите способы очистки аргона от кислорода, которые чаще всего применяют в лаборатории. (1 балл)
5. Охарактеризуйте состав и внешний вид конечного материала, полученного Васей. Опишите, какими свойствами (прочность, прозрачность и т.д.) он должен обладать. Совместимы ли его компоненты с химической и... физической точек зрения? Поясните ход Ваших рассуждений. (3 балла)

Двуликий Янус (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

«Наноракеты», «нанопловцы» и прочие самодвижущиеся частицы – одни из самых увлекательных жителей микро- и наномира. Рассмотрим в качестве такого «пловца» сферическую частицу-янус, состоящую из двух половинок: некаталитической и каталитической (частица диоксида кремния, полусфера которого покрыта платиной), помещенную в раствор пероксида водорода (рис. 1а).

1. Какие процессы при этом будут протекать на полусферах частицы? Запишите уравнение химической реакции. (1 балл)
2. Каким образом получают такие (и им подобные) бифункциональные частицы (рис. 1б)? (2 балла)

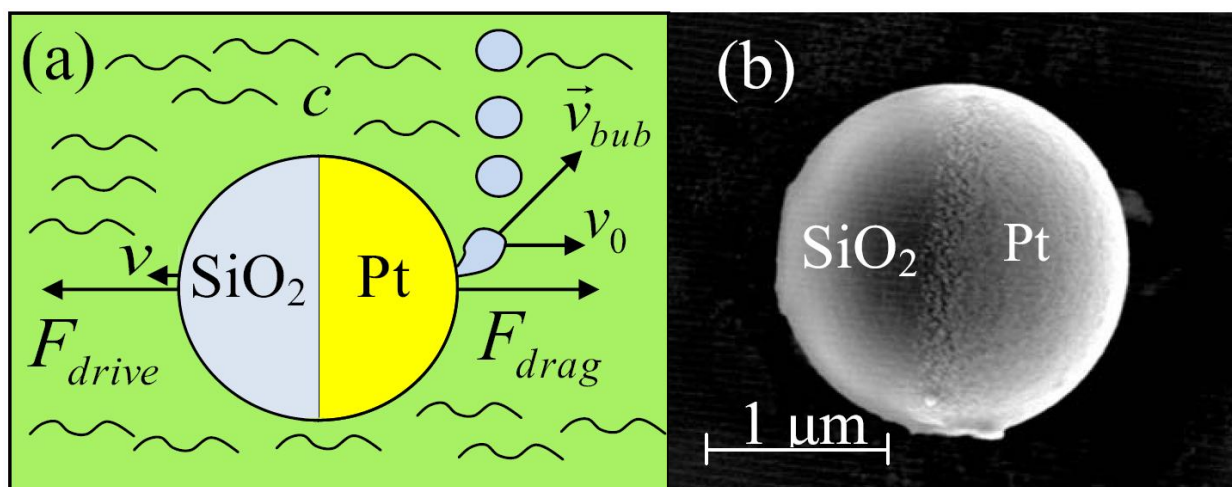


Рис. 1. (а) Схематическое изображение сферической частицы диоксида кремния, наполовину покрытой платиной. (б) СЭМ-изображение такой микросферы

Пусть

- R_o – минимальный радиус пузырька выделяющегося газа на одной из полусфер, при котором начинается его дальнейший рост;
 - R_d – радиус пузырька, по достижении которого он может оторваться от поверхности;
 - \vec{F}_{drive} – движущая сила;
 - \vec{F}_{drag} – сила вязкостного сопротивления;
 - c – концентрация пероксида водорода;
 - \vec{v}_{bub} – скорость отрыва пузырька от поверхности и ее горизонтальная составляющая \vec{v}_0 ;
 - \vec{v} – скорость движения коллоидной частицы.
3. Используя данные параметры, а также введенные Вами дополнительные необходимые величины, выведите формулу, позволяющую рассчитать частоту

вращения такой частицы; обоснуйте предложенную модель. Оцените, какие параметры и каким образом влияют на частоту вращения? (3 балла)

4. Предположите, по какой траектории будут двигаться такие частицы, ответ обоснуйте. (1 балл)
5. Для чего могут быть использованы частицы-янусы? (2 балла)

Молекулярные переключатели (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

Размеры электронных устройств уменьшаются по экспоненциальному закону. Гиганты компьютерной индустрии Intel и AMD вплотную подошли к техпроцессам 20 нм и 13 нм, но вскоре и эти рубежи будут покорены, а человечество вплотную приблизится к молекулярному пределу. Очевидно, что в таком случае для перехода к молекулярной электронике должны произойти резкие изменения, как в физических принципах создания таких устройств, так и в методах их промышленного производства.

Недавно были измерены вольтамперные характеристики так называемого "self-assembled monolayer (SAM)" (ССС – самособирающегося (моно)слоя), который состоит из молекул определённого вида. Такие молекулы синтезировались согласно следующей схеме. В качестве исходного соединения был выбран 1-амино-2,4-дибромбензол (А). Для защиты аминогруппы было использовано вещество В (выход в данной реакции составил 88 %) с образованием вещества С, которое в дальнейшем подвергается нитрованию в смеси кислот D и E с выходом 69 % и образованием вещества F. Дальнейшая реакция вещества F с этинбензолом (фенилацетиленом) в присутствии Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, NEt₃ с выходом 42 % образуется вещество G следующего строения (Рис. 1)

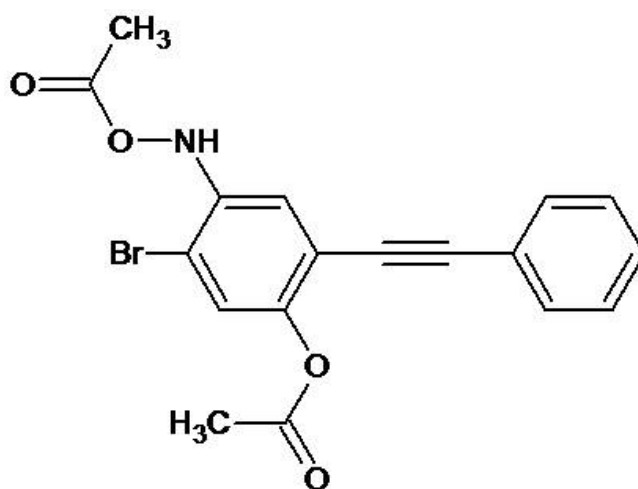


Рис.1. Вещество G

Затем полученное вещество G обрабатывалось 3 М раствором HCl в среде тетрагидрофурана и с выходом почти 100 % превращалось в вещество H, которое затем вводили в реакцию с веществом (рис. 2) в присутствии того же катализатора, что и в случае этинбензола (фенилацетилена). В результате с выходом в 67 % образуется вещество K, которое при взаимодействии с водным раствором аммиака даёт вещество L.

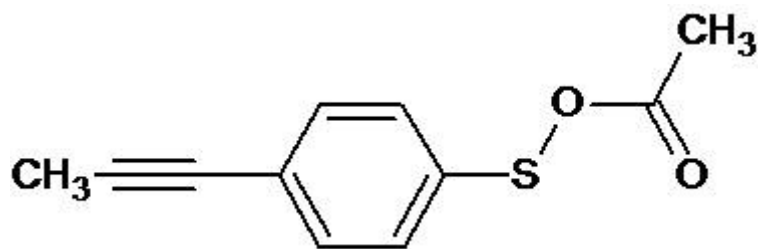


Рис.2.

1. Составьте схему реакции с указанием всех неизвестных веществ. Укажите все номенклатурные названия соединений *A – L*. (3 балла)

Для того, чтобы измерить проводимость молекул с помощью литографического процесса на поверхности Si (100) была создана "ямка" пирамидальной формы, которая завершалась круглым отверстием диаметром 30 нм. На одну из сторон конструкции нанесли слой золота толщиной 200 нм, а в "ямку" залили концентрированный раствор вещества *L*, который способен к образованию SAM. Через двое суток указанную выше подложку промыли и в мягких условиях напылили второй слой золота, а затем измерили ВАХ (Рис. 3).

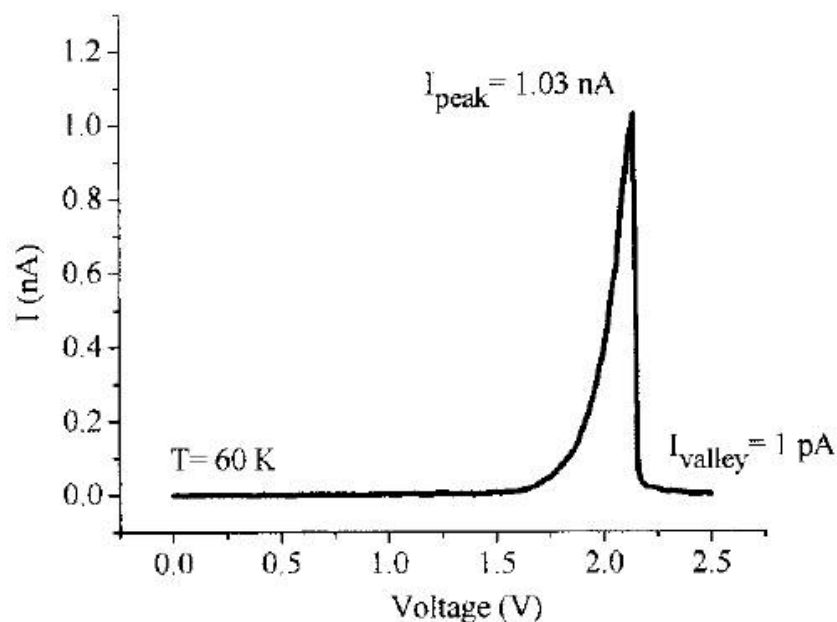


Рис.3. Полученная экспериментально ВАХ при температуре 60 К.

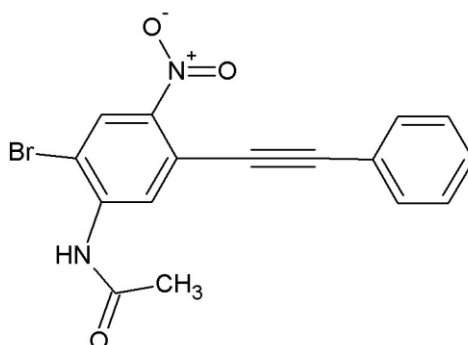
Оказалось, что при определённом напряжении учёные наблюдали так называемый эффект отрицательного дифференциального сопротивления.

2. Почему отверстие имеет столь маленький диаметр? (1 балл)
3. Как измениться ВАХ, если вместо вещества *L* для самосборки использовать вещество *K*. (2 балла)

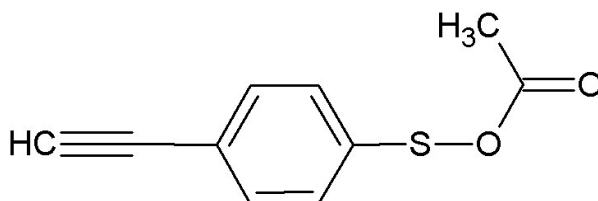
4. Предложите механизм, согласно которому возможно появление пика на ВАХ.
(2 балла)
5. Предположите, что может произойти с ВАХ при увеличении температуры до комнатной. (1 балл)
6. В чём заключается эффект отрицательного дифференциального сопротивления? Для чего он может использоваться в технике? (1 балл)

Приложение:

В русскоязычной литературе "этинбензол" следует называть этинилбензолом или фенилацетиленом. В случае обнаружения неточностей в условии – 1 балл за их устранение (за каждое) при подаче решения (после обоснования проблемы и Вашего решения этой проблемы - дополнительно к основному решению).



Исправленная формула вещества G (если Вы предложили уже решение с предыдущей формулой, Вам будут начислены дополнительные баллы)



Исправленная формула рис.2 (если Вы предложили уже решение с предыдущей формулой, Вам будут начислены дополнительные баллы)

Нанометаллы в полиэтиленовой бутылке (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

На сайте изобретателя, академика РАЕН В.И.Петрика (www.goldformula.ru) размещено множество интересной информации, которая заслуживает внимания химиков и физиков, например:

1. Цитата: *«Сегодня я хотел бы обратить ваше внимание на невзрачную полиэтиленовую бутылку из-под минеральной воды, стоящую посередине стола и заполненную чёрным порошком. Этому порошку нет цены. Это – наноникель. Крупнейшие лаборатории и институты мира усиленно работают над новыми наноматериалами. И добиваются успехов, о которых мгновенно оповещается весь мир, как об революционных достижениях. Где-то получен один миллиграмм наножелеза, где-то – одна десятая грамма наноникеля... В.И. Петрик вот уже несколько лет вырабатывает практически любые металлы в наноформе из периодической таблицы Менделеева в килограммовых количествах. Наноникель, наножелезо, наноцинк, нанохром, наноплатина, нанопалладий*

- Сколько вам надо, столько и сделаю, - улыбается Виктор Иванович в ответ на вопрос о мощностях его производства. – Чтобы произвести тонны мне, конечно, придётся построить цех, но десятки килограммов нанометаллов я могу наработать на своей лабораторной газофазной установке».

Прокомментируйте это высказывание; насколько важна масса получаемого наноматериала в лабораторных исследованиях? Где могут применяться килограммовые количества «нанометаллов»? (2 балла) Предложите свои способы синтеза наночастиц металлов. (3 балла)

2. Цитата: *«В.И. Петрик считает нанометаллы материалом будущего, ведь их физические и химические свойства кардинальным образом отличаются от свойств тех же элементов, пребывающих в обычном природном состоянии. Ведущие лаборатории мира научились производить нанометаллы в порошковом виде. Их сегодня используют в исследовательских целях. Но никто, кроме В.И. Петрика не освоил технологию изготовления из этих материалов каких-либо полезных изделий...*

В.И. Петрик:

- По свойствам наноникель полностью замещает металлическую платину как катализатор. Ни с чем сегодня не сравнится наноплатина, она стоит 220 000 \$ килограмм. Или, например, железо... Мы знаем, что все неприятности с железом связаны с его свойствами активно окисляться кислородом. Вот наножелезо. Если

вы его раскатаете в пластинку, вы получаете... абсолютный эффект... возможно, я вам подарю в ближайшее время... Эта пластина... она ведёт себя, как полиэтилен, по гибкости, совершенно гибкое... а ведь чистое железо очень хрупкое... Э-э-э, и она блестящая, как зеркало... и не ржавеет совсем, вообще не окисляется. Вот вам чудеса наномира.

- А что же вы сделали с поверхностью, чтобы железо вот так вело себя?

- А ничего не делал! Взял нанопорошок и раскатал его в пластину...

- И адгезия такова, что получился сплошной материал?

- Я думаю, что при давлении все эти ковалентные связи восстанавливаются, поскольку материал находится в таком состоянии, что формирование кластеров для него быстрое, удобное. Надо только нагреть и добавить давление... Путем давления и нагрева.

- То есть до роста кристаллов вы процесс не доводили, то есть практически это аморфное железо, а не кристаллическое?

- Я не думаю, что это аморфное железо. Данный нагрев как раз предполагает... Почему... Я сейчас две штуки сделал... Одна ушла на исследование... Но я думаю, что это будет поликристаллическая, высоко упорядоченная структура».

Прокомментируйте данное высказывание с точки зрения неорганической, структурной химии и здравого смысла? (4 балла) Может ли никель полностью заменить платину при изготовлении катализаторов? (1 балла) Оцените стоимость изготовления 1 кг наночастиц платины, с учетом того что в качестве исходного материала используется металлическая платины стоимость которой составляет 40-50 \$/грамм. (2 балла) Приведите примеры металлов в наносостоянии, которые применяются для изготовления полезных устройств. (1 балл)

3. Цитата: *«Нанометаллы В.И. Петрика уже активно работают, делая жизнь людей более качественной. Например, его наноплатина, сконденсированная на тефлоновую поверхность, является прекрасным «разрушителем» ядовитой молекулы метил-трет-бутилового эфира, загрязнение которым питьевых вод создало в США катастрофическую ситуацию. Сейчас это один из главных конструктивных элементов установок для очистки питьевой воды, внедряемых в большинстве штатов Америки. Та же наноплатина, а возможно и наноникель, в скором времени станут важнейшим звеном в автомобильных катализаторах, эффективность которых на порядок выше используемых в настоящее время».*

Прокомментируйте эти утверждения. Какие катализаторы сегодня используются для дожига выхлопных газов в автомобилях сегодня и каковы их функции, а также недостатки? (3 балла)

4. Цитата: *«В.И. Петрик внёс существенный вклад в изучение такого физического явления, как люминесценция. Им разработан новый класс антистоксовых люминофоров на основе редкоземельных элементов, обладающих аномально высокой интенсивностью люминесценции в видимой части спектра.*

Защита от подделки денег, ценных бумаг, товаросопроводительных документов, а также других объектов, имеющих особое значение и находящихся в обороте, всегда являлась одной из главных проблем обеспечения экономической безопасности для любого государства.

В настоящее время, для такой защиты широко применяются люминесцирующие в ультрафиолетовом спектре материалы. Однако сегодня известно более пяти тысяч люминофоров, что позволяет достаточно легко имитировать и подделывать соответствующие защитные метки. Например, только во Франции изымается до трети фальшивых купюр.

В 1959 году физик Н. Бломберген предложил использовать антистоксовую люминесценцию редкоземельных ионов для преобразования инфракрасного излучения в видимое.

С тех пор этот физический эффект стал применяться в различных областях техники, например, для конструирования приборов ночного видения. В 80-х годах антистоксовые люминофоры (зелёного цвета) стали использоваться в США для создания одного из видов защиты национальной валюты от подделок.

Разработана специальная метка, которая наносится на 100 долларовые денежные купюры. Однако она имеет ряд недостатков. Из-за низкой интенсивности свечения эта метка может быть обнаружена только в темноте и под мощным инфракрасным излучением, что требует применения специального и достаточно мощного оборудования для идентификации.

Академик В.И.Петрик создал принципиально новые антистоксовые соединения высокой разрешающей способности (АСВР) зеленого, синего и красного, а также, неизвестных ранее, белого и «вспышечного» свечения. Последнее находится в метастабильном состоянии и дает излучение оранжевого цвета при переходе в основное состояние. Государственная техническая комиссия при Президенте Российской Федерации удостоверила высшее качество АСВР по уровню защиты от подделки и высокие показатели по степени идентифицируемости, определив

возможность их использования в качестве основы для изготовления специальных защитных меток до Igo класса защищенности включительно.

Проведенные двумя ведущими институтами Российской Академии наук аналитические и сравнительные исследования параметров антистоксовой люминесценции образцов АСВР и соединений редкоземельных материалов, произведенных в США, выявили более сильную люминесцентную способность АСВР. Также установлено, что для нанесения одной защитной метки требуется в 30–50 раз меньшее количество АСВР, по сравнению с другими антистоксовыми люминофорами.

Свечение образцов антистоксового люминофора, изготовленных в НИИ ФФНМ, по интенсивности в десятки раз превышает известное до настоящего времени, так что для его регистрации требуется менее 0,0005 мг соединения. Существенным достоинством предоставленных для анализа образцов оксисульфидов редкоземельных металлов является также то, что они устойчивы к воздействию различных кислот, щелочей и высокой температуры. Например, будучи нанесены на бумагу, они излучают и после сжигания (пепел светится).

Таким образом, результаты анализа свидетельствуют о создании в НИИ ФФНМ антистоксовых соединений с непревзойденными излучательными и др. характеристиками, что является крупнейшим научным и технологическим достижением.

АСВР устойчиво в кислотных и щелочных средах, не разрушается при сгорании носителя. Это позволяет применять их во многих областях, где требуется обеспечение резервного и/или скрытого ориентирования. Например, для разметки аэродромных посадочных полос аварийного назначения, замаскированных военных объектов и так далее.

Академик В.И. Петрик создал прибор, имеющий размер обычной авторучки, для идентификации АСВР в инфракрасном диапазоне, а также способ такой идентификации, позволяющий получать контрольное свечение с расстояния в несколько метров, при любом освещении.

В.И. Петриком разработаны новые способы глубокой очистки редкоземельных металлов, являющихся основой антистоксовых соединений. Это позволяет:

- осуществлять промышленное производство АСВР с высоким уровнем рентабельности;*
- легко вносить АСВР в защищаемый объект любым из известных полиграфических способов».*

Прокомментируйте эти утверждения. (2 балла) Сравните интенсивность стоксовой и антистоксовой люминесценции? (1 балл) Какие люминесцентные материалы применяются сегодня для защиты денежных купюр? (1 балл) Предложите свои способы защиты денег от подделок с использованием наноматериалов. (2 балла)

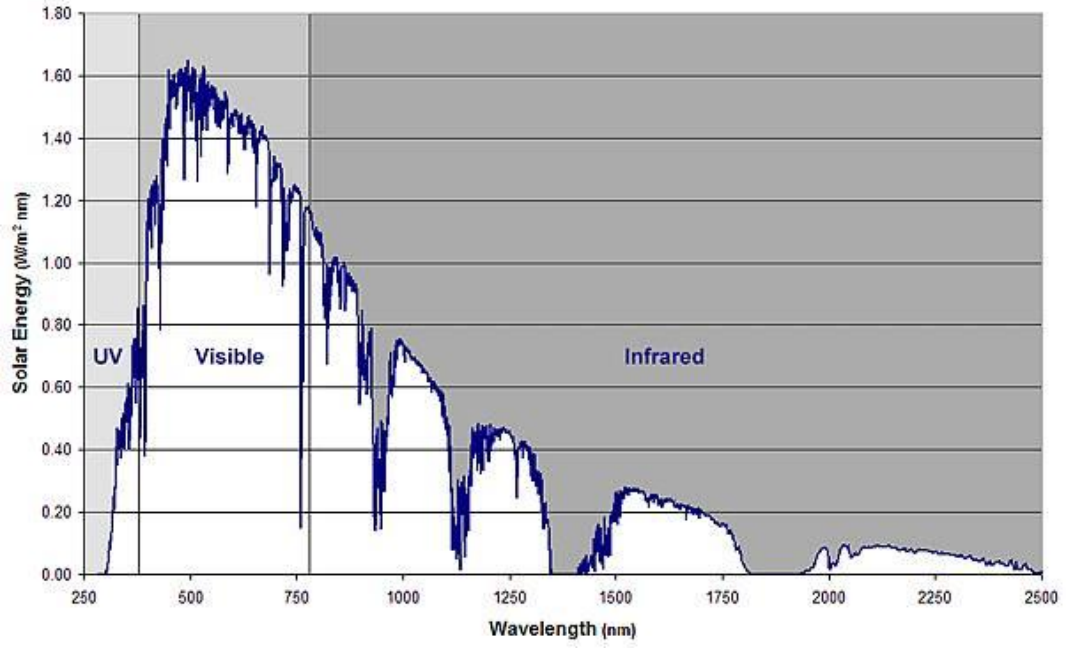
Теплица (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)



Квантовые точки – замечательные «фотонные конвертеры». Например, с их помощью можно преобразовать свет одной длины волны в другую. Зачем это нужно? Например... для выращивания красных спелых помидор и длинных, сочных зеленых огурцов. Для этого просто нужна теплица.... Но непростая, а такая, что отсекает вредный ультрафиолет, повреждающий нежные листья, и добавляет инфракрасное излучение, чтобы в теплице было тепло (и влажно).

1. Как бы Вы изготовили такую теплицу? (2 балла)
2. Какие бы выбрали квантовые точки и другие материалы? Какие преимущества и недостатки могут иметь квантовые точки в предложенной Вами конструкции (например, в сравнении с красителями). Ответ обоснуйте. (3 балла)
3. Введя все необходимые обозначения, выведите общую формулу, позволяющую рассчитать параметры материала, дающего максимальное соотношение прошедшего внутрь теплицы ИК и УФ излучений. (4 балла) Оцените, введя реалистичные значения параметров, необходимое количество предлагаемого Вами материала для строительства одной дачной теплицы. (1 балл)
4. Какие способы можно использовать для синтеза квантовых точек, поясните? Какие квантовые точки можно получить каждым из предложенных Вами способов? (2 балла)

Solar Spectrum (ASTM G173-03)



Вредоносность нано (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

Смешанные оксиды лития, марганца, кобальта и никеля широко используются в качестве катодных материалов в литиевых аккумуляторах. В одной из научных групп материал состава $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ был получен двумя различными методами. Средний размер частиц, определенный по данным растровой электронной микроскопии, составил 300–400 нм для материала, полученного золь-гель методом (в дальнейшем материал *A*), и 1–2 микрона для материала, полученного с использованием соосаждения гидроксидов (материал *B*). Рентгенограммы образцов обоих материалов практически идентичны. Электрохимическое исследование полученных материалов проводили методом гальваностатического циклирования в интервале потенциалов 2.5–4.3 В при различных плотностях тока в ячейке, состоящей из катода (80 % активного материала, 10 % сажи и 10 % поливинилиденфторида), анода из металлического лития и 1 М раствора LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната (объемное соотношение 1:1) в качестве электролита. При токе разряда 8С начальная емкость катода на основе материала *A* составила 133 мАч/г, а материала *B* – 124 мАч/г. Однако после 50 циклов заряда-разряда материал *A* показал емкость, равную 76% от начальной, а материал *B* – 91 %.

1. Рассчитайте теоретическую емкость C для $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (1 балл).
2. Объясните, почему начальная емкость для материала *A* больше, чем для материала *B*. Как будет изменяться разность начальных емкостей при уменьшении тока разряда? (2 балла)
3. С чем связано падение емкости литиевых аккумуляторов вышеуказанной конфигурации при увеличении числа циклов? (2 балла)
4. Почему при увеличении количества циклов для материала *B* емкость падает медленнее, чем для материала *A*? Какими экспериментальными методами можно подтвердить Ваши предположения? (2 балла)
5. С учетом приведенных электрохимических данных укажите возможные области использования аккумуляторов на основе материала *A* и материала *B* (1 балл).
6. ...И все-таки, чем могут быть полезны и почему вредны наноматериалы в химических источниках тока; ответ обоснуйте? (2 балла)

Ток разряда обычно обозначается как C/n , где C – это теоретическая удельная емкость материала, n – количество часов, за которое происходит разряд до теоретической емкости

Странный материал (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

72 г простого вещества *A* стехиометрически реагируют с 1 моль *n*-бутиллития в гексане, при этом образуется материал *B* (желтый порошок), который бурно реагирует с водным раствором спирта (выделяется газ *C*) с образованием материала *D*. Материал *D* при обработке ультразвуком переходит в материал *E*. Результаты термогравиметрического анализа и анализа методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) представлены на рисунках.

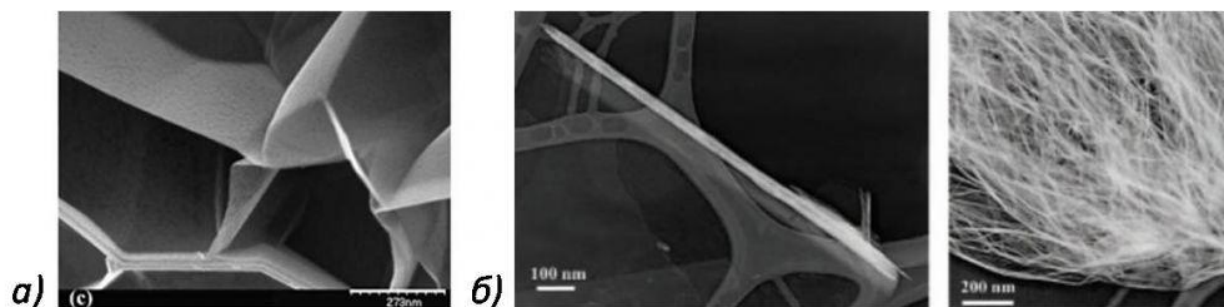


Рис.1. Изображения материалов *D* (а) и *E* (б), полученные при помощи ПЭМ (на заднем плане видна сетка подложки).

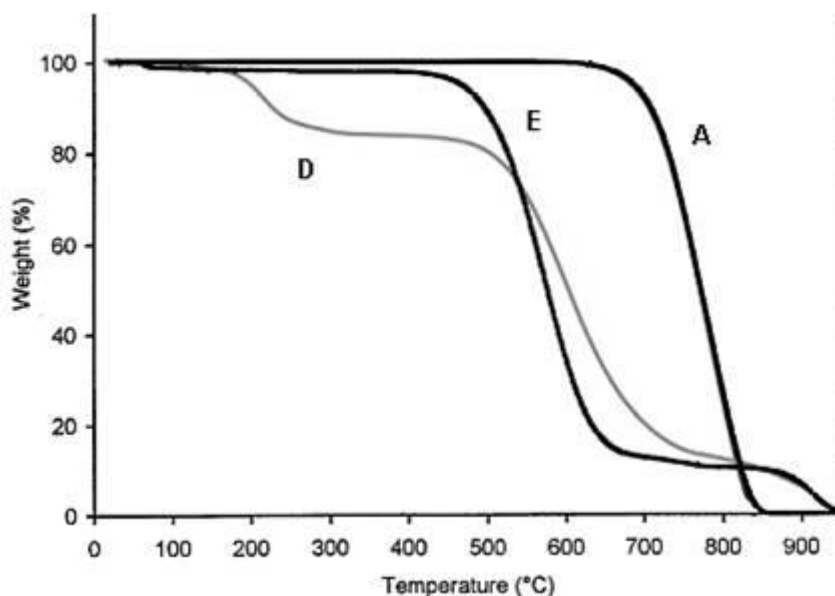


Рис.2. Результат термогравиметрического анализа *A*, *D* и *E*.

1. Расшифруйте схему превращений, объясните механизмы образования материалов *B*, *D*, *E*. Объясните результаты ТГА (Рис. 2). (3 балла)
2. Какое строение имеет материал *B*? Какое координационное число имеет литий? Где применяется материал *B*? Где могут применяться материалы *D* и *E*? (4 балла)
3. Оцените параметры, характеризующие наноструктуру материала *E*, считая, что он упакован максимально плотно и частицы имеют линейные размеры 80 x 1200 нм. (2 балла)

Удивительная химия наномира (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

Нанообъекты 2 (A2 и B2) получают с высоким выходом из производного фуллерена 1:

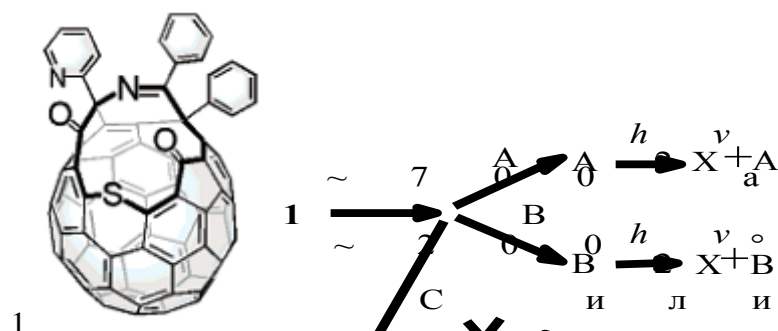


Схема 1.

Нанообъекты 3 (A3 и B3) получают из A2 и B2 в результате многостадийного химического синтеза, или же, с низкими выходами, при облучении лазером соединений 2 (при этом основным продуктом реакций является нанообъект X).

B3 и C3 получают из X в жестких условиях:

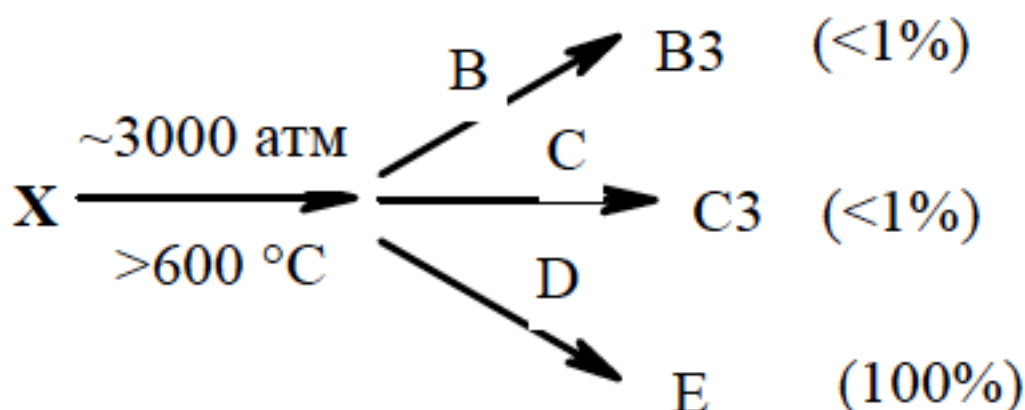


Схема 2.

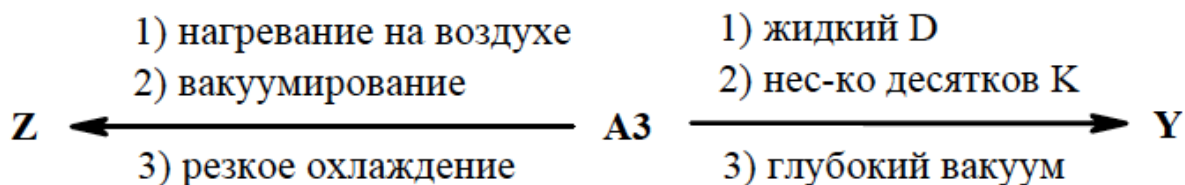
A, B, C, D, E – газы при н.у. A – присутствует в атмосфере в незначительном количестве, запасы B крайне ограничены (значительные запасы содержатся в реголите). C, D, E – широко распространенные газы.

Вещества 2 начинают разлагаться при нагревании до 200 °С, в то время как аналогичный распад 3 начинается лишь при температурах >500 °С. ЯМР спектры A2 и B2 имеют в сравнении с C3 по дополнительному сигналу.

1. Расшифруйте схемы превращений. (3 балла)
2. Оцените давление, при котором возможно образование A2 и B2 (сделайте необходимые предположения). Объясните различие полученного результата и давления, используемого на практике, если при более низком давлении происходит неполная конверсия 1 в 2. (2 балла)

3. Объясните причину применения жестких условий для синтеза соединений 3 по схеме 2 и их низкий выход, если в конечной реакционной смеси основным веществом является X. (2 балла)
4. В чем состоит стратегия многостадийного превращения 2 в 3, если при этом удается значительно сократить образование X? (2 балла)

Вещества Y и Z были получены из вещества A3 по схеме:



Y и Z устойчивы длительное время в инертной атмосфере при комнатной температуре, но на воздухе медленно превращаются в A3.

5. Расшифруйте Y и Z, объясните описанные превращения и роль D в них. Можно ли получить аналоги Y и Z для B3 и C3? (3 балла)
6. Оцените возможности, а также преимущества и недостатки использования A2, B2, A3, B3, C3 в энергетике. (2 балла)

Нанореакторы (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

Пространственно упорядоченные массивы частиц на сегодняшний день являются перспективными кандидатами для систем хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, асимметрических мембран, новых каталитических систем. Синтез таких частиц оказывается, на первый взгляд, чрезвычайно прост: надо сформировать нанокомпозиты на основе магнитных нанонитей с помощью электрохимического осаждения металла в пористую матрицу анодного оксида алюминия (Рис. 1).

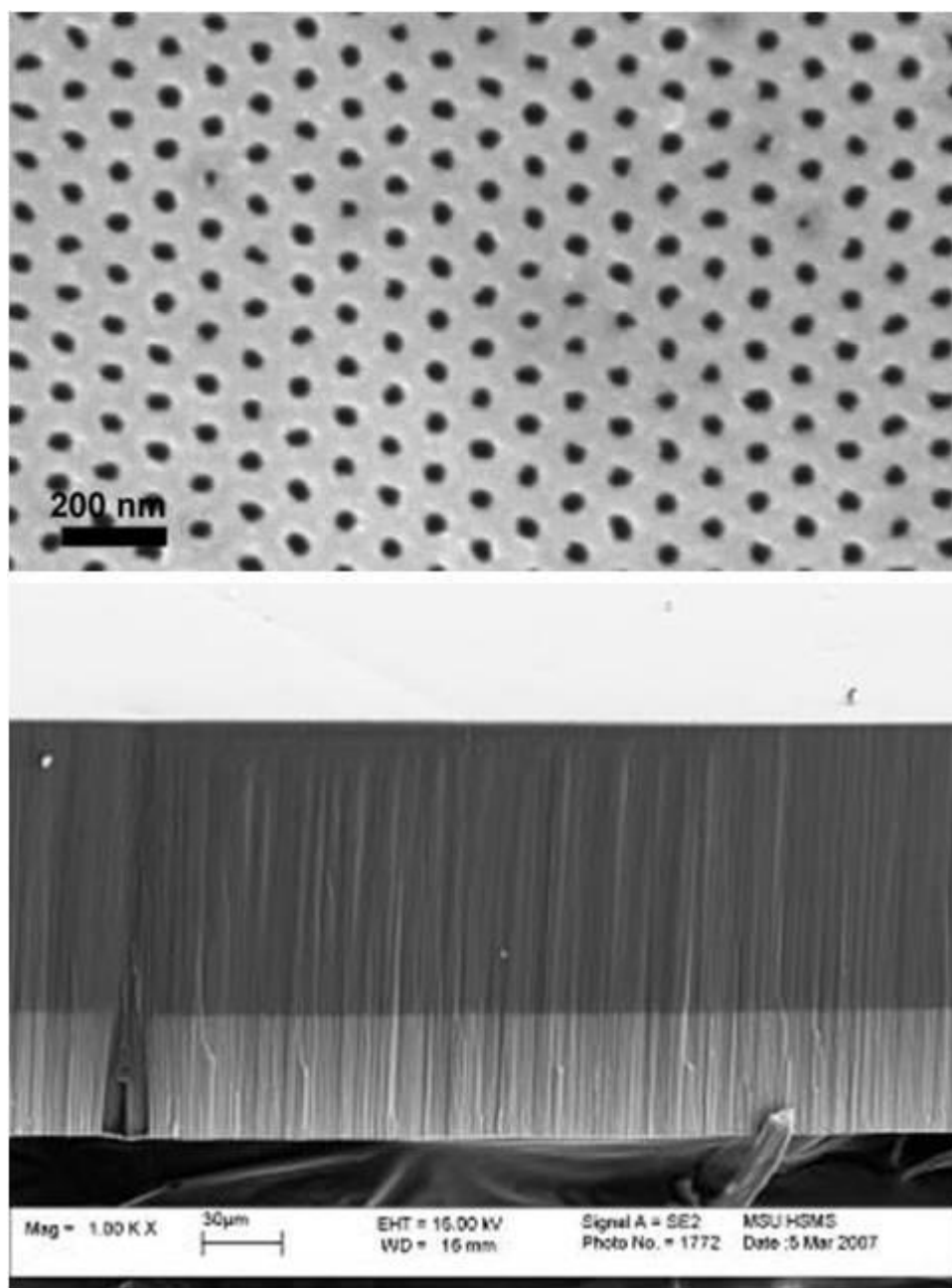


Рис. 1. Микрофотография поверхности пористой пленки анодного оксида алюминия с упорядоченной системой пор и срез пленки с осажденными нанонитями никеля.

Прочитав несколько научных статей, молодой ученый решил повторить синтез у себя в лаборатории. Для этого он провел анодное окисление алюминия при напряжении 40 В, отделил пленку селективным растворением алюминия в HgCl_2 , протравил ее в течение 1 часа в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нанес металлический контакт на одну из сторон пленки. Диаметр пор в полученной пленке оказался равным 40 нм, расстояние между соседними порами – 105 нм, а толщина пленки составила 50 мкм. Затем он приготовил 1 М раствор NiSO_4 в воде и провел электрохимическое осаждение никеля, используя пористую пленку оксида алюминия в качестве темплата («нанореакторов»), задавая необходимый потенциал относительно электрода сравнения «Ag/AgCl».

Как амбициозный экспериментатор, ученый, в первую очередь, сравнил циклические вольтамперограммы (ВА), полученные в электролите для осаждения никеля, для электрода в форме золотой пластинки и электрода на основе анодного оксида алюминия (Рис. 2).

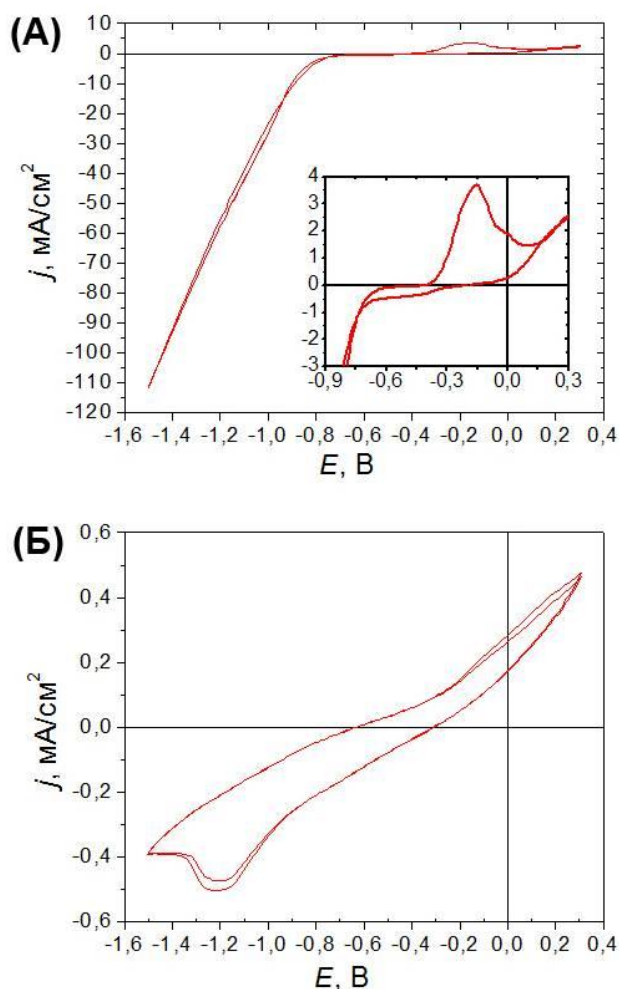


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в электролите для осаждения никеля, для электрода в виде Au пластинки (а) и изготовленного электрода на основе анодного оксида алюминия (б).

Он обнаружил, что ход кривых в области высоких перенапряжений сильно отличается. В случае электрокристаллизации никеля в матрице пористого оксида алюминия увеличение потенциала от $-1,2$ до $-1,5$ В приводит к уменьшению, а затем к выходу плотности тока на насыщение. Кроме того, значения токов насыщения оказались в значительной степени зависящим от рН электролита и температуры.

1. К сожалению, ученому не удалось объяснить данное явление и провести необходимый теоретический расчет. (сделайте это за него, 5 баллов)

В дальнейшем, в ходе потенциостатического осаждения при $-0,8$ В им была получена зависимость плотности тока от времени, приведенная на (Рис. 3).

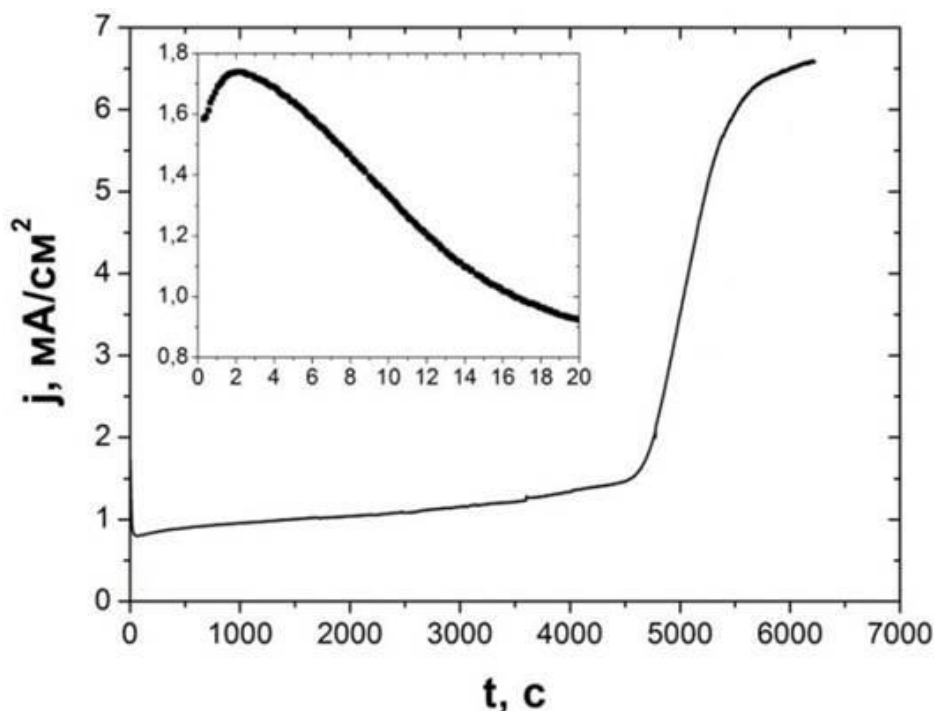


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени при потенциостатическом осаждении Ni в матрицу анодного оксида алюминия. На врезке указан начальный участок хроноамперограммы

2. Объясните ход полученной им кривой. (3 балла)

Из подобных зависимостей, зарегистрированных при различных потенциалах осаждения, были определены экспериментальные значения заряда Q_{exp} (см. Таблицу), прошедшего во время осаждения нанонитей (до выхода нанонитей на поверхность пленки).

Потенциал осаждения, В	Выход по току, %	Q_{exp} , Кл/см ²
- 0,8	81,3	13,72
- 0,9	89,8	7,17

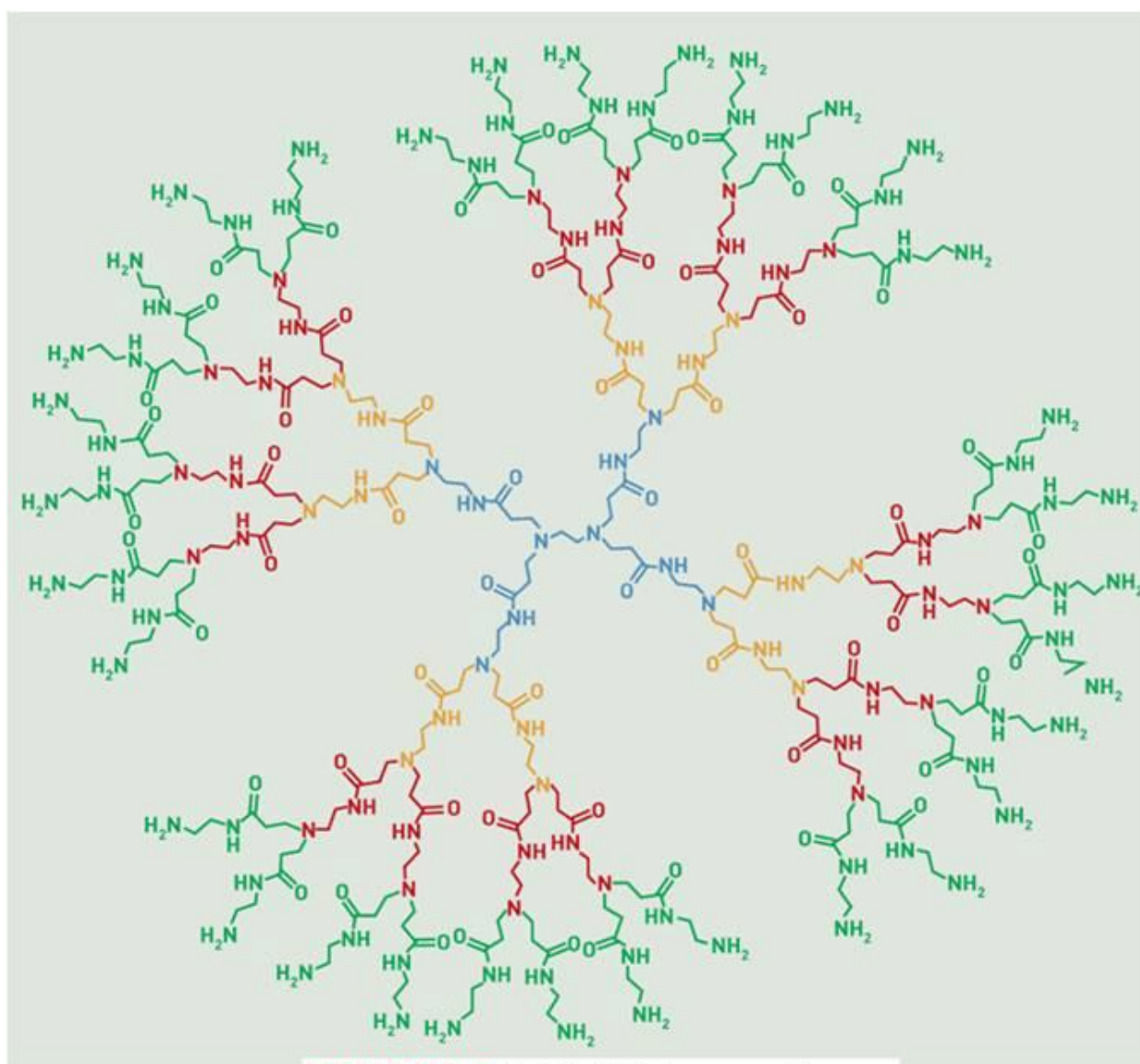
- 1,0	90,8	3,54
- 1,1	80,4	0,63
- 1,2	65,2	0,14
- 1,5	18,8	0,10
- 2,0	13,4	0,02

Выход по току для различных условий электрокристаллизации металла был определен с помощью элементного анализа растворов, полученных при растворении образцов (см. Таблицу).

3. Используя полученные экспериментатором данные, рассчитайте степень заполнения пор никелем (*3 балла*) в зависимости от потенциала осаждения, а также объясните полученные зависимости. (*2 балла*)
4. Укажите, почему ученый совершил ошибки: (*2 балла*)
 - 1) ...выбрав обычный технический алюминий в качестве материала для формирования пористых пленок оксида алюминия;
 - 2) ...используя раствор HgCl_2 для растворения алюминия;
 - 3) ...используя серебряную пасту для формирования электрода на одной из сторон пленки;
 - 4) ...используя раствор NiSO_4 в качестве электролита для осаждения нанонитей.

Дендримеры (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers (Fig. 1) have recently attracted much attentions from biomedical researchers due to their biocompatibility and biodegradability. In one application, third generation PAMAM dendrimers were conjugated to an anti-inflammatory drug, N-Acetyl-L-Cysteine (NAC) via a crosslinker containing a disulfide bond. PAMAM-NAC conjugates were found to be highly efficient in treatment of a number of inflammatory conditions occurring in different parts of the body, including chorioamnionitis (an inflammation of fetal membranes due to a bacterial infection that can lead to cerebral palsy of the newborn), secondary spinal cord injuries, and macular degeneration.



TENDRILS In this third-generation PAMAM dendrimer, the core is shown in blue and each successive generation is shown in a different color.

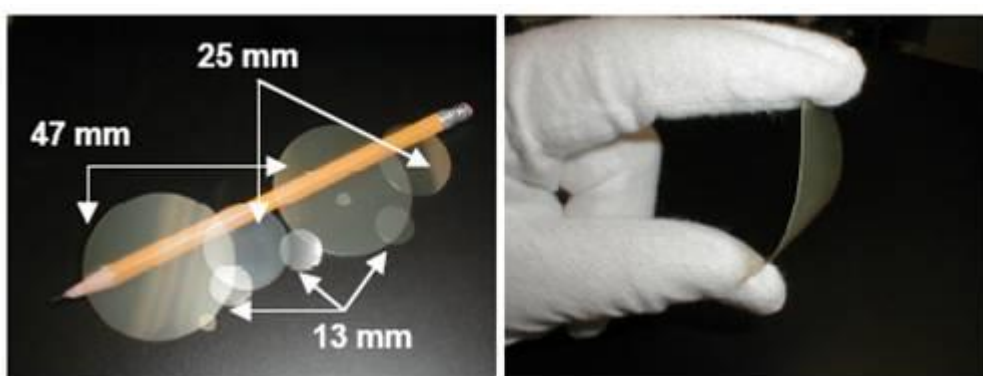
Figure 1. Structure of a third generation PAMAM dendrimer

1. What is molecular weight of the dendrimer shown in Fig. 1? (1 pt)
2. How would you synthesize this dendrimer? You can use any commercially available reagents. (2 pts)
3. Propose a synthetic route to prepare PAMAM-NAC conjugates from the PAMAM dendrimer shown in Fig.1 and NAC. You can use any commercially available crosslinker (please provide the name of the supplier and verifiable catalog number). It is important that NAC is attached via a disulfide bond and the conjugate will release exactly the NAC molecule upon cleavage of this bond. (2 pts)
4. Calculate drug loading (wt. % of the drug in the conjugate) for your conjugate. (1 pt)
5. It was noted that injected PAMAM-NAC conjugates remain stable in the blood stream or in extracellular fluids but quickly release the drug after being internalized by cells. Explain the chemistry of this finding. (2 pts)
6. In order to determine the reason for universal action of PAMAM-NAC conjugates in different inflammatory conditions, researchers performed animal studies of biodistribution of the conjugates. The experiments showed that majority of the injected conjugates accumulated in the sites of inflammation, while unconjugated NAC was uniformly distributed with the body. Explain why accumulation in the sites of inflammation results in higher efficacy of PAMAM-NAC conjugates compared to the free drug. (2 pts)
7. Suggest a possible mechanism of targeted delivery of PAMAM-NAC conjugates to inflammatory sites. (2 pts)

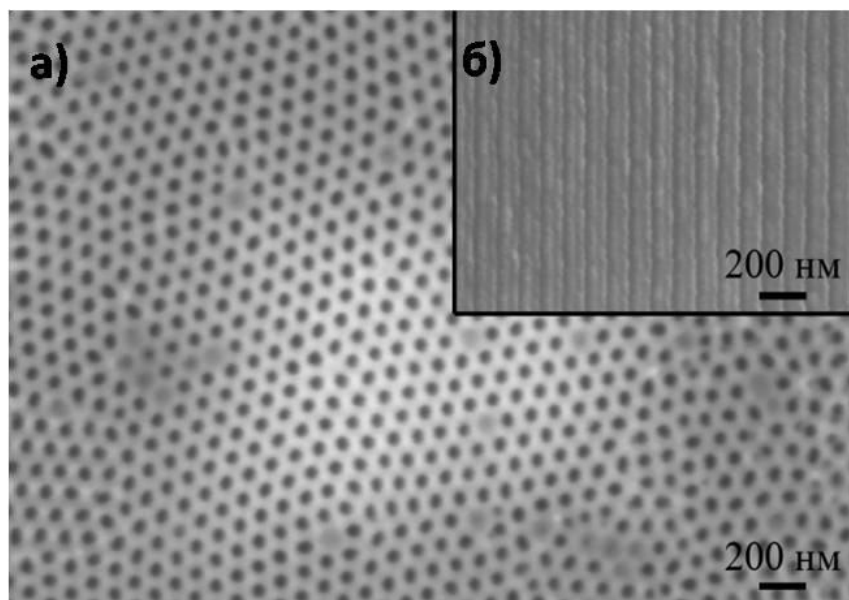
За решение на английском языке – дополнительные 2 балла.

Неорганические мембраны» (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, химико-материаловедческая)

Анодный оксид алюминия (АОА) синтезируют методом электрохимического окисления металла в кислой среде при $\text{pH} < 5$ (растворы H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и напряжении от 5 до 250 В. В результате образуются пленки различной толщины и диаметром пор от 2 до 200 нм, обладающие упорядоченной пористой структурой. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как узкое распределение пор по размерам, малой извилистости пор и возможности варьирования параметров пористой структуры в зависимости от условий анодирования, АОА применяется в качестве темплата для синтеза наноструктур с контролируемым размером и высокой степенью геометрической анизотропии.



Фотография мембран на основе оксида алюминия



Микроструктура мембраны анодного оксида алюминия а) верх б) скос

Новым и весьма перспективным направлением исследований является применение анодного оксида алюминия в мембранной технологии. В таблице приведены экспериментальные значения проницаемости различных газов при температуре 25 °С, и

зависимости проницаемости для 4 газов: гелий, азот, аргон и углекислый газ от температуры.

- Исходя из этих данных, укажите, какой механизм диффузии газа реализуется при проникновении газов через мембрану анодного оксида алюминия (3 балла) и объясните размерность величины проницаемости мембраны. (1 балл)

Проницаемость мембраны по различным газам

Газ	Проницаемость мембраны, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{час})$
Водород	138,1
Гелий	99,1
Метан	53,5
Азот	36,8
Кислород	33,2
Аргон	31
Углекислый газ	28,9

Зависимость проницаемости мембраны по различным газам

Температура, К	Проницаемость мембраны, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{час})$			
	He	N ₂	Ar	CO ₂
298	99,1	36,8	31,0	28,9
353	84,6	32,7	27,9	24,9
393	79,9	30,7	25,7	23,4
436	72,4	28,1	23,2	21,4
464	68,7	27,2	23,1	20,3
516	64,8	25,3	21,2	19,6

- С использованием закона диффузии Фика выведите соотношение, связывающее проницаемость мембраны с диаметром пор, толщиной, температурой и молекулярной массой газа. (3 балла)
- Предложите схему экспериментальной установки и способ измерения проницаемости мембраны. (2 балла)
- Укажите мембранные технологии, в которых могут применяться мембраны анодного оксида алюминия, приведите примеры. (2 балла)

Металлические фотонные кристаллы (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, структурно-электрохимическая)

Коллоидные кристаллы, состоящие из сферических частиц, часто называют искусственными опалами, что связано с их структурным сходством. С практической точки зрения такие материалы привлекают большое внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве фотонных кристаллов (ФК), позволяющих управлять световыми потоками.

Теоретически показано, что для достижения полной запрещенной зоны фотонный кристалл должен обладать гранецентрированной кубической структурой, состоять из элементов несферической формы и иметь высокий оптический контраст. Выполнение всех этих условий возможно при получении так называемых фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала. При формировании инвертированной структуры пористую матрицу, состоящую из микросфер (см. рис. 1), заполняют требуемым материалом, а затем проводят удаление сферических частиц. Таким образом формируется структура, повторяющая систему полостей в исходной матрице.

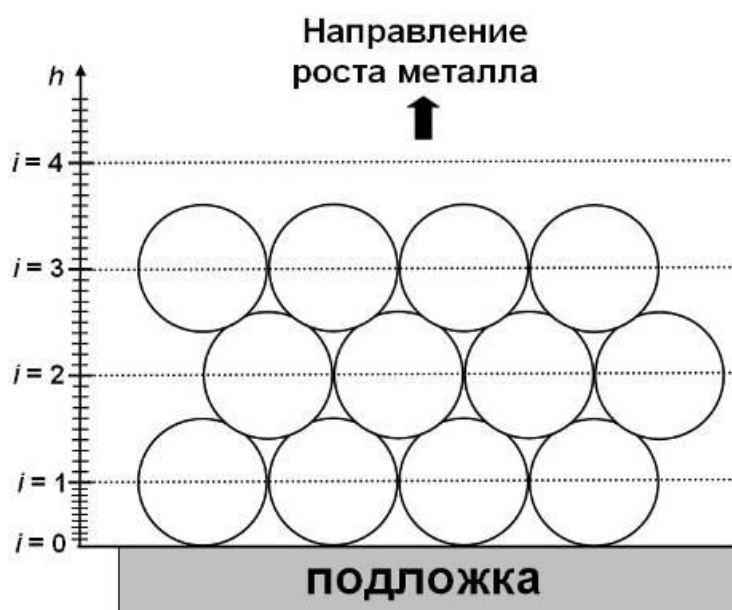


Рис. 1. Схематическое изображение 3-х слойного коллоидного кристалла на поверхности электрода.

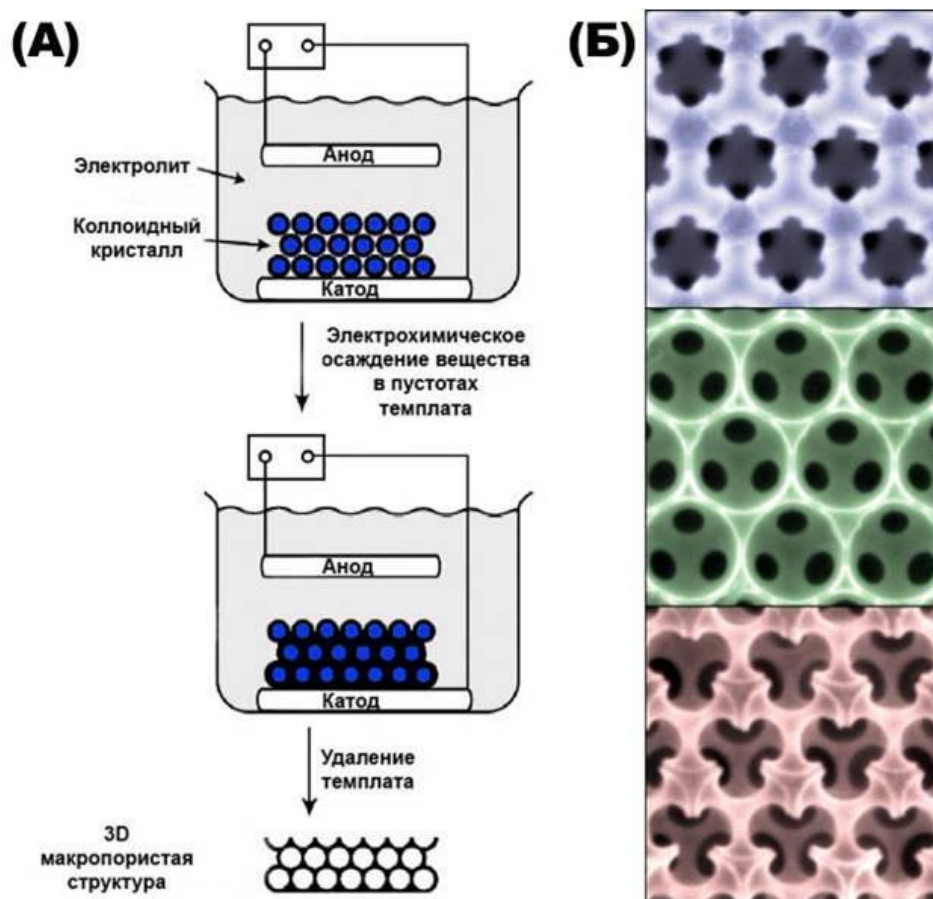


Рис.2. (А) Схема получения инвертированных фотонных кристаллов электрохимическим методом. (Б) Морфология внешней поверхности фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала, отвечающая различным уровням среза i .

На рис. 2 приведена схема получения фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала методом электрохимического осаждения. В данном случае оказывается возможным осуществить кулонометрический контроль степени заполнения пористой структуры, и, создавая, таким образом, фотонные кристаллы с контролируемой толщиной h . В предположении 100 % выхода по току и полного заполнения пустот матрицы коллоидного кристалла, состоящего из плотноупакованных сферических частиц диаметром 500 нм, определите:

1. Каким значениям i (см. рис. 1) отвечают микрофотографии, приведенные на рис. 2Б? Ответ обоснуйте. (2 балла)
2. Рассчитайте заряд, необходимый для заполнения коллоидного кристалла до середины первого, второго и третьего слоев микросфер золотом. Укажите все допущения, сделанные в ходе расчета. (3 балла)
3. Как будет выглядеть зависимость плотности тока от времени при потенциостатическом осаждении металла на электрод с нанесенной на его поверхность пленкой коллоидного кристалла с идеальной гранецентрированной

кубической структурой (см. рис. 1), состоящего из 1, 5, 10 слоев при равномерном заполнении матрицы металлом по всей поверхности? Ответ аргументируйте. (3 балла)

4. Как соотносятся плотности тока в начальный момент осаждения металла ($i = 0$ на рис. 1), при электрокристаллизации в пустотах матрицы ($i = 1 \div 3$ на рис. 1) и при формировании сплошной металлической пленки на внешней поверхности образца ($i = 4$ на рис. 1)? (2 балла)
5. Влияет ли уровень среза h (см. рис. 1) на точность контроля толщины инвертированной структуры при кулонометрическом контроле? Ответ пояснить расчетами. (2 балла)
6. Где могут быть специфически использованы полученные металлические фотонные кристаллы, в чем их преимущества и недостатки по сравнению с исходными опалоподобными фотонными кристаллами? (2 балла) Есть ли смысл использовать где-либо гетерометаллические («сэндвичевые») фотонные кристаллы? (2 балла)

Сказка – ложь, да в ней намек... (2010, задачи для начинающих)

Однажды царь Горох послал своих сыновей по белу свету чудеса искать, да нанотехнологии разведывать. Вернулись сыновья и рассказывают.

Первый сын: «Батюшка, странствовал я в далёкой стране, и свалила меня хворь живота от консервы несвежей. Великий шаман У-у-кык взялся меня исцелить. Он сунул в огонь кость священного оленя и долго кружил вокруг костра с бубном. Потом истолок ту кость с водой и дал мне выпить. Хворь прошла. Это есть чудо нанотехнологии великое!»

Второй сын: «Батюшка, странствовал я в далёкой стране, и встретился мне человек со странным именем Кул-и-бин. Продал он мне в топливо добавку, чтобы газотурбинный двигатель моей машины меньше масла расходовал. Проверил я уровень масла – а он прежний остался. Это есть чудо нанотехнологии великое!»

Третий сын: «Батюшка, странствовал я в далёкой стране, и встретил я человека в изумрудных очках. Он назвался волшебником Гудвиным и так обработал стекло моей машины, что стало оно прозрачнее, чем было. Это есть чудо нанотехнологии великое!»

Четвёртый сын: «Батюшка, странствовал я в далёкой стране, и встретил там мастера великого. При мне он выковал графена листы, столь тонкие, что их и видно не было! Затем ушёл в кузницу жаркую и сварил их. Да полученный материал мне продал. И сказал, что лишь захочу я графен сделать, надобно мне по гербовой бумаге провести да лентой липкой тот графен собрать. Это есть чудо нанотехнологии великое!»

Пятый сын: «Батюшка, странствовал я в далёкой стране, и встретил там учёного Теслу. И продал он мне волшебное средство, которое делает из любого металла магнит. Спрыснул он им фольгу от шоколадки моей, а как высохло – так фольга за магнитом двигаться стала! Это есть чудо нанотехнологии великое!»

Выслушал царь сыновей и говорит им: «Сыновья мои славные, выполнили вы мой наказ! А теперь марш учиться, оболтусы!»

Объясните, где сыновьям довелось встретить нанотехнологии, а где их обманули. *(по 2 балла за каждого сына)*

Секрет фараонов (2010, задачи для начинающих)

При раскопках был найден удивительный рецепт:

«Для получения эликсира.....

в первый дождь весны выйди под струи со священной серебряной чашей и трижды восславь светлых богов.

В первую песнь вылей воду из чаши на землю,

Во вторую песнь окропи водой священный алтарь,

В третью песнь вылей воду на себя.

После можешь набрать по милости богов сильной и светлой воды с небес. Закрой её плотной крышкой из крепчайшего обсидиана, дабы не потеряла вода силы.

Во второй дождь весны вознеси чашу на верх Пирамиды Великой, чьи грани покрыты волшебным узором из серебра, вставь сквозь отверстие крышки жреческий посох из металлов царя и окуни его в светлую воду.

Усердно моли бога грома и яростной молнии о силе его небесной, дабы дал он её твоему эликсиру. Да не смей стоять рядом, когда бог ответит тебе... Ибо как вспыхнет с раскатом копьё бога молний, то лишь силы узоры из серебра не дадут ему сокрушить пирамиду. И ударит бог молнией в жреческий посох и перейдёт его сила в светлую воду.

Долей же туда сока с дерева вишни священной, что надсечь ты обязан за год до того и трижды встряхни.

И получишь ты кровь дракона густую, что болезни и раны врачует и силу даёт неземную...»

1. При здравом рассмотрении, данный манускрипт описывает вполне конкретный технологический процесс и почти каждая его строка содержит ценные указания. Расшифруйте, что происходит на каждом этапе данного действия. Как может называться полученный эликсир? (7 баллов)
2. Разряд молнии протекает за 1 мкс. Сила тока в ней 100000 А, напряжение – 20000 В. Определите концентрацию “крови дракона” если объём чаши 5 литров, а выход полезного продукта составляет 1%. В чашу попало 5 молний. (3 балла)

Нано вокруг и вокруг нано (2010, задачи для начинающих)

Как вы хорошо знаете, нанотехнология сейчас считается передовым рубежом современной науки. Проводятся широкомасштабные исследования по разработке и применению нанотехнологических устройств, внедряются в жизнь новые понятия, термины и подходы. В то же время, многочисленны проявления того, что называется сейчас нанотехнологией, были всегда. Мало кто об этом задумывается, но многие окружающие нас вещи созданы и работают по принципам, на которых базируется нанотехнология. Это мыло и бумага, памперсы и пластики, наша пища и одежда.

1. Небольшой тест:

Ниже приведены пары материалов (или предметов), работающих на одном принципе (да зачастую имеющие и похожий состав) и выполняющие сходные функции. Укажите и объясните используемый принцип (*по 2 балла за пункт*):

- Обойный клей и загуститель йогурта.
- Медицинский активированный уголь и глина.
- Силикагель-осушитель (наверняка находили пакетики в обуви) и молекулярные сита.
- Ситалловые зубные коронки и бронебойный победитовый сердечник.
- Сажа и аэросил в производстве полимеров.
- Мыло и промышленные флоагенты
- Буровой загуститель и зубная паста.

2. Подобных примеров можно привести очень много. Найдите их сами, внимательно оглянувшись вокруг. Опишите применение нанотехнологического принципа (модификация структуры или поверхности материала, сам материал) в быту. Желательно описывать уже используемые в быту материалы и предметы и не уходить в потенциальное применение новых материалов. (*по 1 баллу за пример*)

Сказки для незнаек (2010, задачи для начинающих)

Как-то раз Незнайка посетил одно модное кино и решил сходить к профессору Знайке, который был великим знатоком в области нанотехнологий, чтобы рассказать ему о нанокатализаторе, который увеличивает эффективность топлива в миллион раз. Пока Незнайка шёл к знакомому профессору, он размышлял о том, как же было бы здорово заполучить такой нанокатализатор и сделать на его основе чудо-топливо для своей старенькой машины, ведь тогда она летать будет!

Застал Незнайка своего "головастого" друга в саду, где тот опять проводил какие-то эксперименты со своими наноматериалами.

- Привет, Знайка! Чем это ты занимаешься?! - начал разговор Незнайка.

- Здравствуй, Незнайка! - ответил профессор - Я проверяю, насколько пригодны покрытия с эффектом Лотоса для сбора бензина.

- Ух ты, интересно, как это?

- Очень просто, вот смотри, - Знайка стал показывать, - если я капну бензин на обычную поверхность, то он растечётся по ней ровным слоем, почти. Если я возьму мою недавнюю разработку, то на ней бензин соберётся в каплю.

- Интересно, но я пришёл к тебе по другому поводу. Сегодня я ходил в кино и увидел там чудо-топливо, которое получается, если в обычный бензин добавить совсем чуть-чуть нанокатализатора. Можешь ли ты помочь мне создать такой нанокатализатор, чтобы я смог летать на моей машине?

На всегда ровном и спокойном лице профессора Знайки проявилось изумление.

- Давай я тебе расскажу, как работает нанокатализатор, а ты потом решишь, так ли он эффективен или нет. Недавно на химии тебе рассказывали, что катализатор - вещество, ... , но не Бывают ... и ... катализаторы, которые, соответственно, находятся в одной фазе с реагирующими веществами или образуют самостоятельную фазу. Например, наверняка даже в твоём стареньком автомобиле стоит ... катализатор (обычно называемый ...), который представляет собой ..., на поверхность которой нанесён тонкий слой Недогоревшие остатки ... в виде ... касаясь поверхности каталитического слоя, ... до конца кислородом, присутствующим также в выхлопных газах.

Теперь вернёмся к твоему вопросу о нанокатализаторе. В 1824 году ... выпустил книгу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой показал, что максимальный КПД тепловой машины, работающей по предложенному им идеальному циклу (...), не может быть больше ~80%. КПД современных двигателей внутреннего сгорания, работающих на бензине и кислороде воздуха составляет Поэтому более чем в ... раза КПД увеличить вряд ли удастся.

- Кажется я понял,- ответил Незнайка.

1. Заполните пробелы, расшифровав то, что сообщил профессор Незнайке. (5 баллов)
2. Предложите механизм работы катализатора в автомобильном нейтрализаторе выхлопных газов. (3 балла)
3. Что же понял Незнайка в конце диалога? (2 балла)
4. На основании того, как работает двигатель внутреннего сгорания, объясните, почему в топливе не используются наночастицы в качестве катализатора более полного сгорания топлива. (3 балла)
5. Из любых справочных данных возьмите удельную теплоту сгорания бензина и оцените, какое расстояние сможет проехать автомобиль весом 1 тонна, при условии данных, предоставленных профессором Знайкой, на 1 литре такого бензина (обязательно указать источник информации, коэффициент трения принять равным 0,3). (5 баллов)
6. Назовите не менее 5 фильмов, в которых обыгрывалась тема нанотехнологий, и скажите, что ТАМ было неправильно? (5 баллов)

Красим сами! (2010, задачи для начинающих)

Все знакомы с красками. Их спектр чрезвычайно широк: от акварели для детского сада, до фасадных красок, от высокотоксичных спецкрасок, применяемых для покраски днища кораблей, до медицинских материалов. Все краски состоят из трёх основных материалов: пигмента, лака и растворителя. Зная их свойства можно предсказать поведение краски и способы её приготовления.

Самыми современными лакокрасочными материалами (ЛКМ) считаются краски на водной основе. Они негорючи, менее токсичны, чем растворимые только в органических растворителях, удобны в применении, регенерации и утилизации.

1. Опишите, что из себя представляет такая краска. (2 балла)

Промежуточным материалом между вододисперсионными и органоразбавляемыми красками являются водонаполненные, которые получают приготовлением эмульсии краски на органических растворителях в воде.

2. Как это можно сделать? (1 балл)

Краски на водной основе пригодны для регенерации. Собраный на водяной завесе аэрозоль, выходящий из покрасочной камеры можно сконцентрировать и применить в покраске повторно.

3. Как это можно сделать? Какие наноматериалы могут для этого использоваться? (2 балла)

Помимо красок обычного назначения существует масса материалов специального назначения. Например, пропитки для гидрофобизации бетона. Они представляют эмульсии соединений в воде.

4. Опишите, какие соединения могут применяться и почему именно в виде водной эмульсии. (2 балла)

Наконец, есть металлонаполненные краски. Чаще всего для этих целей применяется алюминиевая пудра – “серебрянка”.

5. Будет ли проводить ток покрытие из такой краски, приготовленной на тощем алкидном связующем? Ответ поясните. (2 балла)

Краски бывают медицинские и алгицидные, противокоррозионные и светоотражающие... Список их использования можно продолжать долго. Тем не менее, введение в ЛКМ наноматериалов придаёт им совершенно новые свойства и позволяет применять в совершенно неожиданных областях.

6. Пофантазируйте, как может быть использована краска, содержащая наноматериалы. (3 балла) Фантазию желательно подкрепить теоретическим обоснованием, поясняющим, почему такое применение возможно.

Слоновый питомник (2010, школьники, региональный тур)



Индийский слон – одно из самых больших прирученных человеком животных. В Индии слоны до сих пор используются для поднятия и перемещения различных грузов, в том числе бревен (в строительстве и пр.). Высота (рост) слона от копыт до холки – типично 4 метра, а длина, если его растянуть от кончика хобота до кисточки хвоста, - около 10 метров. При этом слон (но не слоненок, как на рисунке) может таскать бревна 1 метр в диаметре и длиной с него самого.

Спустимся в наномир, абсолютно пропорционально уменьшив все объекты. В наномире – свои бревна (одностенные углеродные нанотрубки) и их, при нашей определенной фантазии, могут таскать свои нанослоны ростом 10 нанометров (приставка «нано», как известно, означает одну миллиардную долю).

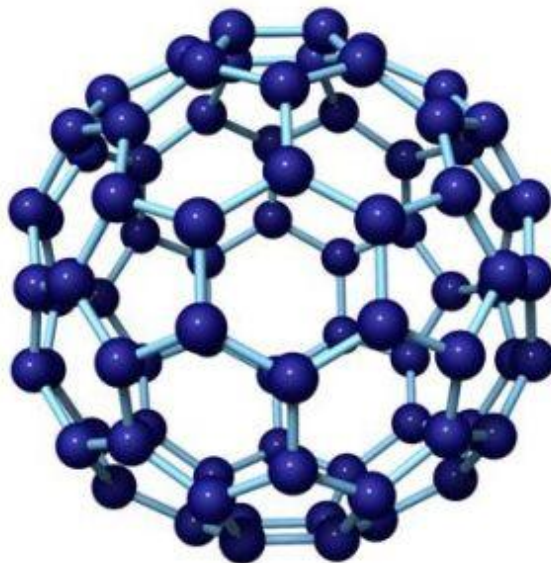
1. Какой при этом будет диаметр и длина углеродной нанотрубки для нашего нанослона? (1 балл)
2. Какую работу (в джоулях) совершит один такой нанослон, поднимая с «земли» одностенную углеродную нанотрубку в поле силы тяжести на высоту своего нанороста? (6 баллов) (данные можно получить, помня о том, что все уменьшено пропорционально!) При расчете поверхностной плотности атомов углерода стоит учесть, что нанотрубка – это сетка шестиугольных ячеек из атомов углерода, покрывающих пространство сплошняком, свернутых сторона к стороне в замкнутый цилиндр с открытыми концами, причем любой атом углерода в ячейке принадлежит трем соседним ячейкам сетки.

Слон, конечно же, не может работать «за просто так», он все делает за сахар, причем так эффективно, что сколько съел сахара, столько и совершил работы по поднятию нанотрубок (при этом сахароза полностью окисляется в диоксид углерода и воду с выделением 5644 кДж энергии на 1 моль сахарозы).

3. Сколько наногамм сахара съест нанослон, чтобы переподнимать на свою холку 10 молей нанотрубок? (3 балла)

Напомним, что 1 а.е.м. и число Авогадро – константы, которые неизбежно появятся в Вашем решении, а чтобы не искать, скажем, что длина связи углерод – углерод в нанотрубке – 1.42 ангстрема.

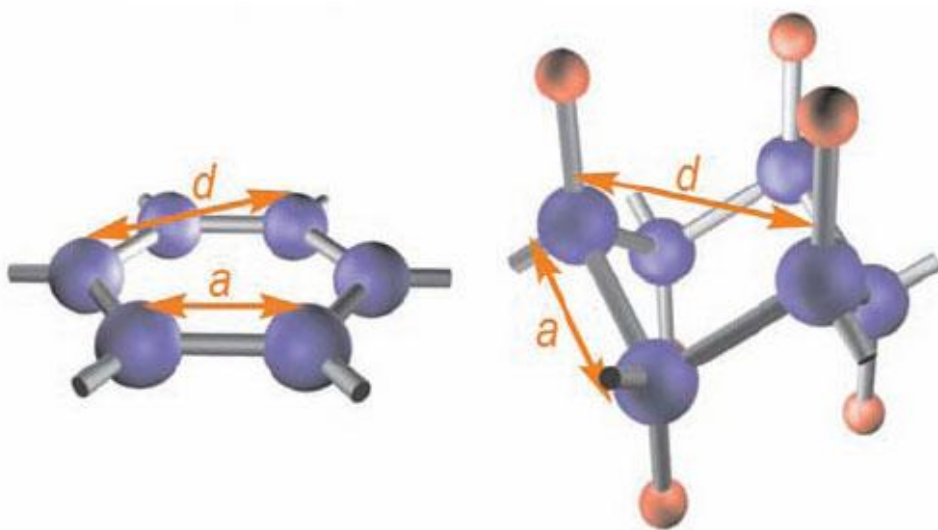
Мучаем углерод (2010, школьники, региональный тур)



Шарики на рисунке – атомы углерода

При полном сгорании 0.01 моля фуллерена получено 18.82 л углекислого газа при нормальных условиях.

1. Найдите формулу фуллерена. (2 балла)
2. Чем фуллерен отличается от других «модификаций» углерода? (1 балла)

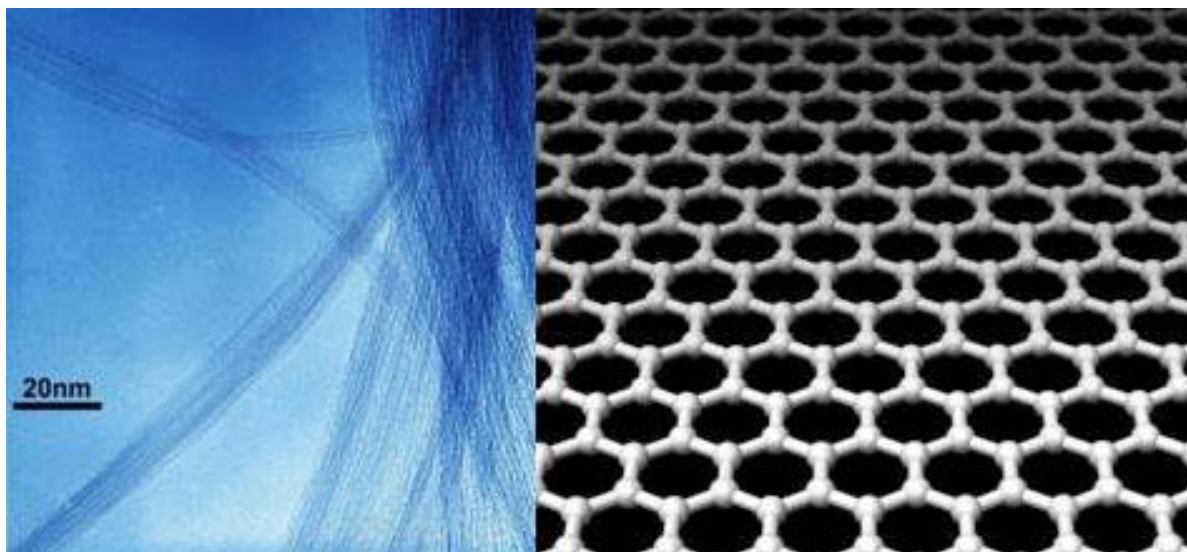


Структура графена (слева) и предполагаемая структура графана (справа). Красные шарики - атомы водорода, остальное - углерод.

3. Сколько граммов графана можно получить из одного грамма графена? (2 балла)
4. Назовите основные особенности графена, сколько придумаете. (1 балл)

Волосы нанорусалки (2010, школьники, региональный тур)

На одном из Фестивалей науки, которые обычно проходят в Москве осенью, на выставке - конкурсе научной фотографии, организуемой факультетом наук о материалах МГУ, призовое место заняла фотография с просвечивающего электронного микроскопа под интригующим названием «Волосы нанорусалки», изображающая одностенные углеродные нанотрубки. Эти типичные для наномира образования построены сворачиванием ребра к ребру в цилиндр графенового листа типа того, что показан на рисунке справа.



Полученные нанотрубки применимы в огромном числе направлений – от медицины до «космического лифта» (по крайней мере, гипотетически). В то же время, основной областью наиболее вероятного использования углеродных нанотрубок является микроэлектроника, для чего внутри таких нанотрубок интеркалируют (внедряют) различные вещества, позволяющие четко контролировать основные практически – важные свойства получающихся объектов. К числу таких веществ относится селен, который Вам известен как аморфный полупроводник на фоточувствительных барабанах «лазерных принтеров» и в старых моделях ксероксов.

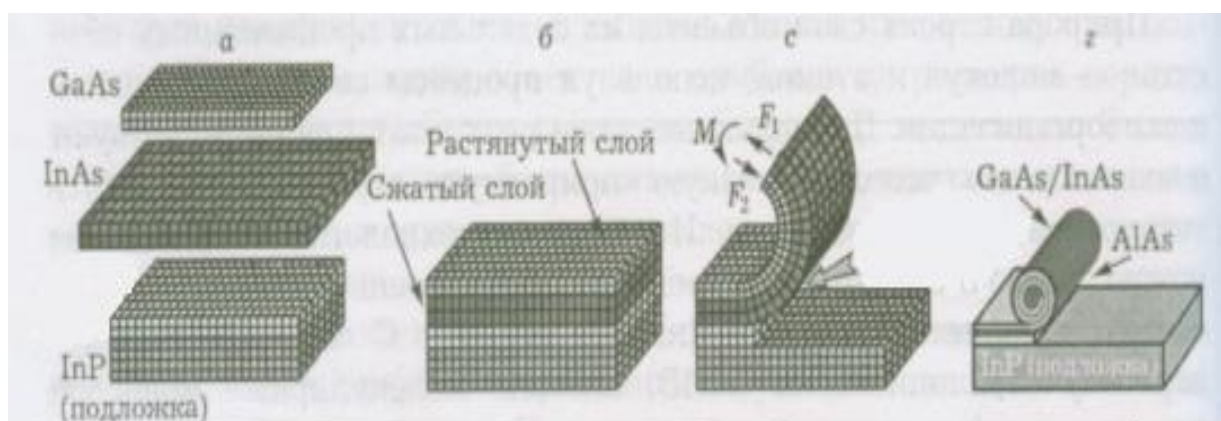
Учитывая, что селен имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 4,364 \text{ \AA}$, $c = 4,959 \text{ \AA}$ и своей длинной осью располагается вдоль канала в углеродной нанотрубке,

1. Рассчитать, сколько граней (связанных ребрами одинарных шестиугольников из углерода, замкнутых в «поясок») будет в каждом сегменте такой нанотрубки, если она впритык опоясывает нанокристалл селена, помещенный внутри нее (ответ округлить до ближайшего целого числа в большую сторону). (5 баллов) В сечении нанокристалл селена имеет ровно одну элементарную ячейку. (И это сечение –

ромб со стороной a и углом 120° .) Поперечное сечение нанотрубки – окружность, длина связи углерод – углерод в нанотрубке – 1.42 \AA .

Жертва во имя нанoeлектроники (2010, школьники, региональный тур)

В настоящее время развиваются методы формирования 3D-нанообъектов, в частности, методы направленного сворачивания пленок, позволяющие формировать сложные конструкции, организованные массивы нанотрубок и нанообъектов, которые могут применяться в качестве базовых элементов для создания приборов нанoeлектроники. Так, Принц-технология названа в честь учёного, работающего в Институте физики полупроводников СО РАН Виктора Яковлевича Принца, предложившего этот метод в 1995 году. В основе этого метода лежит процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых пленок. Этот процесс иллюстрирует, например, рисунок:



Процесс освобождения пленки от подложки обычно проводят за счет растворения (селективного вытравливания) «жертвенного слоя», скреплявшего до момента селективного вытравливания этого слоя пленку и подложку.

Предположим, что материал этого жертвенного слоя – диоксид кремния (альфа – кварц с плотностью 2.6 г/см^3).

1. Какой из кислот вы бы стали вытравливать этот слой (ответ химика): соляной, азотной, плавиковой, золотой, олеиновой, йодистоводородной, хлорной, царской водкой? (1 балл)
2. Какова сумма минимальных целочисленных коэффициентов в предложенной Вами реакции травления? (1 балл)
3. Какова приблизительно масса в граммах раствора 0.01 М раствора выбранной Вами кислоты, требующейся для вытравливания жертвенного слоя диоксида кремния толщиной 10 микрон на площади 10 мм x 30 мм при количественном протекании реакции? (1 балл)

В пух и прах! (2010, школьники, региональный тур)



Все когда – нибудь держали в руках металлический никель – сплавы из него буквально наводнили наши кухни и ... кошельки. Чего только стоят мельхиоровые столовые приборы и наши металлические деньги из монетных сплавов, содержащих никель.

А вот для получения наноникеля нужны особые подходы. Для получения нанопорошка никеля термическому разложению в вакууме подвергали бесцветную жидкость массой 34,2 г. В результате реакции выделился ядовитый газ с плотностью по водороду 14, а на дне сосуда образовалось $3,92 \text{ см}^3$ нанопорошка с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$.

1. Определите состав неизвестной жидкости. (3 балла)
2. Напишите уравнение разложения жидкости. (1 балл)
3. Оцените число полученных наночастиц никеля, считая, что каждая из них состоит из 1000 атомов. (2 балла)
4. Где может быть использован полученный наноматериал? (1 балл)

Магнитные палочки (2010, школьники, региональный тур)

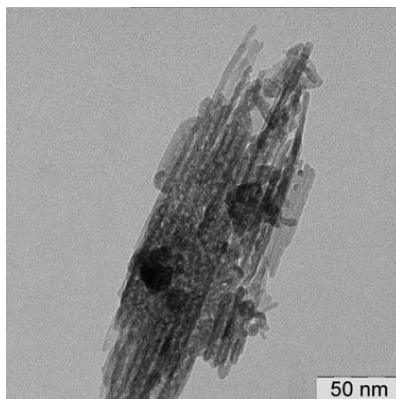
Получить наночастицы для магнитной жидкости просто, это делали многие. Но есть и другие полезные магнитные материалы, например, магнитные палочки, да еще и дырявые, как на рисунке. Так и хочется узнать, что это такое, и как их можно сделать. Юный химик Петя достал в лаборатории купорос бледно – зеленого цвета и растворил прямо в водопроводной воде. При добавлении к нему водного раствора аммиака выпал студенистый осадок зеленого цвета (*A*).

1. Почему цвет у осадка зеленый? (1 балл)
2. Подсчитайте число индексов в идеальной формуле предполагаемого соединения *A*. (1 балл)

При длительном пробулькивании воздуха через осадок при комнатной температуре получают иглообразные кристаллы – чешуйки оранжево – коричневого цвета (*B*).

3. Что за реакция происходит? Подсчитайте сумму минимальных целочисленных коэффициентов реакции, ведущей к получению из *A* продукта *B*. (1 балл)

После отжига продукта *B* на воздухе получается магнитное вещество красно – коричневого цвета с размерами удлинённых кристаллитов – палочек в диапазоне размеров 5 – 200 нм, да еще и с порами. Иными словами, вот так просто юный химик получил полезный и интересный магнитный наноматериал.



Чтобы проанализировать вещество, химик Петя отдал свое творение в университетскую лабораторию, где ему сняли рентгенограмму – но не так, как обычно делают в кабинете флюорографии, а чтобы определить кристаллическую структуру соединения. Так вот оказалось, что размер ребра кубической элементарной ячейки данного соединения – 8.35 ангстрема (элементарная ячейка – простейший строительный кирпичик кристаллических веществ, ее можно размножить в пространстве, приставляя друг к другу во всех трех направлениях, пока не получится весь кристалл). Дефекты в структуре привели к тому, что в среднем на такую ячейку приходится 10 и 2/3 формульные единицы. Из

независимых экспериментов химик Петя оценил, что плотность полученного материала - 4.86 г/см^3 .

4. Посчитайте молекулярную массу соединения. (2 балла)
5. Где магнитные нанопалочки могут найти свое применение? (1 балл)

Очный тур (2010, школьники, химия)

Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по химии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы химии)

1. Какой из типов выражения концентрации не требует знания молярной массы (в своем определении): молярная, моляльная, массовые проценты, объемные проценты, ppm. Ответ обоснуйте. *(1 балл)*
2. Какие из перечисленных связей не наблюдаются в ДНК: ковалентная, ионная, водородная, металлическая, ван-дер-ваальсова. Ответ обоснуйте. *(2 балла)*
3. Предложите геометрическую фигуру, которую можно собрать из одной кольцевой одноцепочечной ДНК и трех линейных одноцепочечных ДНК, причем три линейных ДНК комплементарны к разным соседним участкам кольцевой ДНК. *(3 балла)*
4. Какое максимальное число молей фуллерена фуллерита C_{60}^*Cs можно получить из одного грамма углеродных нанотрубок? *(1 балл)*
5. Где, по-вашему, прочнее связь C – C, в карбине или графене? Обоснуйте ответ. *(1 балл)*
6. Назовите **неметаллические** материалы с металлическим типом связи, металлы с большим вкладом **ковалентных** связей, соединения с большим вкладом ионной связи, но с **ван-дер-ваальсовыми** взаимодействиями, соединения (как считается) **без** химических связей вообще. *(3 балла)*
7. Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту А, содержащую 32,0 мас.% углерода и бесцветный порошок Б (содержит 4,5 мас.% углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н.у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества С. Они бесцветны, растворимы в воде, а их раствор дает черный осадок под действием сероводорода и коричневый – под действием раствора гипохлорита натрия. Черный осадок при действии пероксида водорода становится белым. При нагревании вещества В до 400°C в вакууме был получен нанопорошок металла Г с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок Д, содержащий 7,17 мас.% кислорода. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций. Приведите примеры получения пирофорных порошков других металлов. *(4 балла)*

8. Твердое вещество, довольно хорошо проводящее электрический ток, содержит 9.59% бария и 51.78% циркония (по массе), а также еще один неметаллический элемент. Определите этот элемент, запишите брутто-формулу вещества, определите основной тип проводимости (катионная, анионная, электронная, дырочная) в нем и укажите частицу (квазичастицу), ответственную за возникновение проводимости. (3 балла)

Вариант 2. Вариативная часть по контролю общих знаний по химии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы химии)

1. Какой из типов выражения концентрации не требует знания массы (в своем определении): молярная, моляльная, массовые проценты, объемные проценты, ppm. Ответ обоснуйте. (1 балл)
2. Какие из перечисленных связей не наблюдаются в квантовой точке CdTe: ковалентная, ионная, водородная, металлическая, ван-дер-ваальсова. Ответ обоснуйте. (2 балла)
3. Какими типами связей соединены нуклеотидные остатки в нуклеиновых кислотах? Выберите один из ответов: а) водородных связей; б) ионных связей; в) 3', 5' - фосфодиэфирных связей; г) координационных связей; д) иных связей. (2 балла)
4. Какое максимальное число молей фуллерена C₈₄ можно получить из одного грамма углеродных нанотрубок? (1 балл)
5. Где, по-вашему, прочнее связь C-C, в фуллерене или графите? Обоснуйте ответ. (1 балл)
6. Назовите **неметаллические** материалы с металлическим типом связи, металлы с большим вкладом **ковалентных** связей, соединения с большим вкладом ионной связи, но с **ван-дер-ваальсовыми** взаимодействиями, соединения (как считается) **без** химических связей вообще. (3 балла)
7. Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту А, содержащую 26,67% углерода и зеленый порошок Б (содержит 10,1% углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность по воздуху 1,517. В результате реакции был получен светло-зеленый осадок вещества С, чернеющий под действием сероводорода и становящийся коричневым под действием раствора гипохлорита натрия. При нагревании вещества В до 400°C в инертной атмосфере был получен нанопорошок металла Г с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется,

- постепенно превращаясь в черно-коричневый порошок Д, содержащий 21,3% кислорода. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций. Приведите примеры получения пирофорных порошков других металлов. (4 балла)
8. Твердое вещество, довольно хорошо проводящее электрический ток, содержит 7.42% рубидия и 37.47% серебра (по массе), а также еще один неметаллический элемент. Определите этот элемент, запишите брутто-формулу вещества, определите основной тип проводимости (катионная, анионная, электронная, дырочная) в нем и укажите частицу (квазичастицу), ответственную за возникновение проводимости. (3 балла)

Вариант 3. Вариативная часть по контролю общих знаний по химии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы химии)

1. Какой из типов выражения концентрации не требует знания мольного объема (в своем определении): молярная, моляльная, массовые проценты, объемные проценты, ppm. Ответ обоснуйте. (1 балл)
2. Какие из перечисленных связей не наблюдаются в графите: ковалентная, ионная, водородная, металлическая, ван-дер-ваальсова. Ответ обоснуйте. (2 балла)
3. Найдено, что очищенный препарат ДНК содержит 30,4% аденина и 19,6% цитозина. Отношение аденин/тимин равно 0,98, а гуанин/цитозин 0,97. Вычислите количество гуанина и тимина в этой ДНК, а также соотношение пуриновых и пиримидиновых оснований. (3 балла)
4. Какое максимальное число молей фуллерена C_{70} можно получить из одного грамма углеродных нанотрубок? (1 балл)
5. Где, по-вашему, прочнее связь C – C, в графене или графите? Обоснуйте ответ. (1 балл)
6. Назовите **неметаллические** материалы с металлическим типом связи, металлы с большим вкладом **ковалентных** связей, соединения с большим вкладом ионной связи, но с **ван-дер-ваальсовыми** взаимодействиями, соединения (как считается) **без** химических связей вообще. (3 балла)
7. Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту А, содержащую 32% углерода и бесцветный порошок Б (содержит 10,4% углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего относительную плотность по воздуху 1,517. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества С. Они

бесцветны, растворимы в воде, а их раствор под действием сульфида натрия дает черный осадок, а под действием раствора гипохлорита натрия – коричневый осадок. Оба осадка растворимы в серной кислоте. При нагревании вещества В до 400°C в инертной атмосфере был получен нанопорошок металла Г с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок Д, содержащий 30% кислорода. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций. Приведите примеры получения пирофорных порошков других металлов. (4 балла)

8. Твердое вещество, довольно хорошо проводящее электрический ток, содержит 1.27% натрия и 78.29% вольфрама (по массе), а также еще один неметаллический элемент. Определите этот элемент, запишите брутто-формулу вещества, определите основной тип проводимости (катионная, анионная, электронная, дырочная) в нем и укажите частицу (квазичастицу), ответственную за возникновение проводимости. (3 балла)

Вариант 4. Вариативная часть по контролю общих знаний по химии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы химии)

1. Какой из типов выражения концентрации не требует знания объема (в своем определении): молярная, моляльная, массовые проценты, объемные проценты, ppm. Ответ обоснуйте. (1 балл)
2. Какие из перечисленных связей не наблюдаются в наночастицах золота: ковалентная, ионная, водородная, металлическая, ван-дер-ваальсова. Ответ обоснуйте. (2 балла)
3. В составе РНК содержится: рамноза; фруктофураноза; β ,D-рибофураноза; β ,D-галактоза; β ,D- 2-дезоксирибофураноза. Дайте правильный ответ (или ответы), обоснуйте. (2 балла)
4. Какое максимальное число молей фуллерена C₆₀ можно получить из одного грамма углеродных нанотрубок? (1 балл)
5. Где, по-вашему, прочнее связь C – C, в графите или в алмазе? Обоснуйте ответ. (1 балл)
6. Назовите неметаллические материалы с металлическим типом связи, металлы с большим вкладом ковалентных связей, соединения с большим вкладом ионной связи, но с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, соединения (как считается) без химических связей вообще. (3 балла)

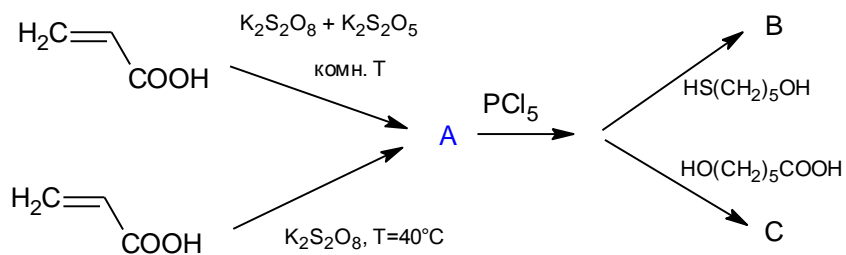
7. Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту А, содержащую 26,67% углерода и розовый порошок Б (содержит 10,1% углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н.у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен розово-красный осадок вещества С, чернеющий под действием сероводорода и становящийся коричневым под действием раствора гипохлорита натрия. При нагревании вещества В до 400°C в инертной атмосфере был получен нанопорошок металла Г с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в черно-коричневый порошок Д, содержащий 21,3% кислорода. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций. Приведите примеры получения пирофорных порошков других металлов. (4 балла)
8. Твердое вещество, довольно хорошо проводящее электрический ток, содержит 18,72% калия и 58,30% сурьмы (по массе), а также еще один неметаллический элемент. Определите этот элемент, запишите брутто-формулу вещества, определите основной тип проводимости (катионная, анионная, электронная, дырочная) в нем и укажите частицу (квазичастицу), ответственную за возникновение проводимости. (3 балла)

Сложные задания

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показывая Ваши знания и эрудицию в химии. Задания можно решать в любом порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)

1. Юный химик Петя растворил 0,95 г. вещества А в 200 мл. H₂O и при сильном перемешивании прилил этот раствор к 100 мл. водного раствора вещества Б с концентрацией 0,0235 моль/литр. Раствор приобрёл интенсивную ярко - рубиновую окраску и из него выделился газ объёмом 52,6 мл (н.у.). Плотность газа по СО₂ равна 1. После длительного стояния из раствора выпал встречающийся в природе высокодисперсный жёлтовато-коричневый осадок простого вещества В массой 0,62 г. Пропустив в раствор хлор, Петя растворил осадок с образованием вещества Г массой 1,06 г. Определите вещества, если известно, что после пропускания в раствор хлора там остались только 2 растворённых вещества. Назовите хотя бы 2 химических способа добычи В. Определите массовые доли всех веществ в растворах. (HCl и HClO, образующиеся при растворении Cl₂ в воде, не учитывать). Напишите уравнения всех протекающих реакций. (6 баллов)

2. С технологией микропечати часто связывают будущее микроэлектроники. Струйная печать электронных схем позволит отказаться от «грязных» производств, на которых основана современная полупроводниковая промышленность. Стандартный коллоидный синтез наночастиц можно применять при изготовлении чернил для микропечати, однако такой синтетический подход достаточно трудно масштабировать. Новым подходом является разложение летучих органических прекурсоров в газовой фазе с образованием наночастиц с последующей их функционализацией поверхностно-активными веществами из газовой фазы. Предложите прекурсоры, которые позволят синтезировать наночастицы ZnO, ZnS и ZnSe, и поверхностно-активные вещества, которые предотвращают агрегацию наночастиц. Укажите, в какой атмосфере необходимо проводить синтез. Как связаны молекулы ПАВ с поверхностью наночастицы? В каких растворителях будут растворяться наночастицы, стабилизированные предложенными Вами ПАВами? (6 баллов)
3. Для получения нанопорошка X в домашних условиях юный химик взял тонкую металлическую проволоку, разрезал ее на мелкие части, смешал с веществом B, налил к смеси воду и нагревал на электроплитке до полного растворения. При упаривании раствора и его охлаждении выделились красно-коричневые кристаллы вещества D, которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество D постепенно превратилось в черный порошок Y, притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости, вызывающей изменение окраски хлорида кобальта(II). В запаянной ампуле порошок Y устойчив, однако при вскрытии ампулы и высыпании на воздухе он воспламеняется. Назовите все вещества, обозначенные буквами, если известно, что вещество B содержит 37,50%, а вещество D – 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций. Какими веществами можно заменить вещество A? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут использоваться вместо A для синтеза нанопорошка Y. Магнитный нанопорошок Z также воспламеняется на воздухе, но в отличие от Y утрачивает способность притягиваться магнитом при нагревании в пламени горелки. Что это за порошок? Как его можно получить? (6 баллов)
4. Полимер A был получен методом радикальной полимеризации с использованием двух различных иницирующих систем, а затем модифицирован с образованием двух новых полимеров B и C.



Запишите уравнения реакций инициирования полимеризации акриловой кислоты в обоих случаях. Какие функциональные группы могут находиться на концах полимерной цепи в каждом из вариантов инициирования? Какими методами анализа полимера А можно различить эти методы инициирования? Изобразите структуры полимеров В и С. Полимеры А, В, С способны эффективно связываться с металлическими наночастицами, например серебром и золотом. Какой из трех упомянутых полимеров эффективнее других связывает наночастицы золота? Какой из полимеров (А, С) более эффективно связывает наночастицы серебра? Ответы поясните. (6 баллов)

5. Юный нанотехнолог Вася решил сделать эффективный и универсальный сорбент. Он знал, что “подобное растворяется в подобном” и решил сделать сорбент по принципу костяного угля. Костей у него не было, но сходя в ресторан, Вася смог раздобыть кучу раковин от устриц. Вася знал, что раковины, как и кости, содержат минеральные включения и предполагал, что прокаливанием он получит аналог костяного угля. Вася прокалил раковины без доступа воздуха при 1000°C . Полученный рыхлый материал серо-чёрного цвета действительно проявлял неплохие сорбционные свойства. Материал, полученный из 1 г раковин связывал и выводил из раствора 1,449 г ионов свинца или 0,261 г железа (+3). Цинк и алюминий он, правда, удалял плохо. Ёмкость по нафталину составила 15 мг/1 г готового сорбента, что свидетельствовало о его универсальности. Поясните, почему костяной уголь проявляет универсальные сорбционные свойства. Объясните полученные Васей результаты. Напишите уравнения протекающих реакций. Считая длины всех связей в молекуле нафталина равными 1А и учитывая, что нафталин образует плоский монослой на поверхности сорбента, оцените удельную площадь сорбента. Действительно ли Вася получил уникальный материал? (6 баллов)
- б. У многих людей понятие «нанотехнологии» сейчас ассоциируется с фуллереном: большой ажурной конструкцией из атомов углерода. Её размеры указывают на изучаемую область, а изящная упорядоченность кажется искусственным творением. Рассмотрим эту молекулу с разных точек зрения.

Химия. Предположим, у нас есть полностью гидрированный фуллерен $C_{60}H_{60}$. Опишите его химические свойства по отношению к следующим реагентам: вода, сера при нагревании до 300 градусов, концентрированная соляная кислота, металлический натрий при комнатной температуре. К какому классу органических веществ Вы бы его отнесли? Напишите уравнения реакций.

Физика. Рассчитайте, с какой скоростью должен лететь фуллерен, чтобы при ударе рассыпаться на атомы. Сопротивление среды считать равным 0. Энергия связи C-C – 480 кДж/моль.

Материаловедение. Предположим, что фуллерен врезался в металлическое железо. Опишите процессы, которые будут протекать при ударе и какие продукты могут получиться. В более щадящем эксперименте фуллерен нагрели с металлическим калием. Полученный материал проявил очень интересные свойства. Какие?

Биология. Фуллерен является типичным гидрофобным веществом. Опишите, как он будет вести себя по отношению к следующим биологическим объектам: клеточная мембрана, клеточная стенка, ДНК, липазы. Возможно ли использование фуллерена как нанокапсулы для доставки лекарства? Что будет, если на молекулу фуллерена «нападёт» вирус?

Математика. Рассчитайте число атомов углерода в нанотрубке, чтобы в неё можно было вложить, как горошины в стручок, 10 молекул фуллерена. Диаметр фуллерена считать равным 1 нм. Длину связи C-C в нанотрубке принять равной 1,42Å. Диаметр нанотрубки больше диаметра фуллерена на минимально возможную величину. Нанотрубку считать сплошной системой шестиугольных ячеек из атомов углерода, свернутых сторона к стороне в замкнутый цилиндр с открытыми концами.

По 3 балла за каждую «точку зрения»!

Очный тур (2011, школьники, химия)

Вариативный блок задач

Набор 1

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Кратко объясните, почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. (2 балла)
Элементы: бор, углерод, азот, кислород, фтор.
2. Определите формулу наночастицы палладия Pd_n , которая в 133 раза тяжелее атома кислорода ($A_r(Pd) = 106.4$, $A_r(O) = 16.0$). (2 балла)
3. Оцените, при каком минимальном n размер частицы Au_n может попасть в нанодиапазон? Радиус атома золота – 136 пм. ($\pi = 10^{-12}$). (2 балла)
4. Сколько наночастиц Pd_{100} теоретически можно получить из 1.0 нг хлорида палладия $PdCl_2$? (1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(Cl) = 35.5$). (2 балла)
5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 20 нм, а второго – 100 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? Объясните. (2 балла)

Набор 2

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Кратко объясните, почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. (2 балла)
Элементы: алюминий, кремний, хлор, аргон, железо.
2. Определите формулу наночастицы платины Pt_n , которая в 13 раз тяжелее молекулы фуллерена C_{60} ($A_r(Pt) = 195.1$, $A_r(C) = 12.01$). (2 балла)
3. Оцените, при каком минимальном n размер частицы Mo_n может попасть в нанодиапазон? Радиус атома молибдена – 154 пм. ($\pi = 10^{-12}$). (2 балла)
4. Сколько наночастиц Pt_{100} теоретически можно получить из 1.0 нг хлорида платины $PtCl_4$? (1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(Cl) = 35.5$). (2 балла)
5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 15 нм, а второго – 60 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? Объясните. (2 балла)

Набор 3

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Кратко объясните, почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. (2 балла)
Элементы: водород, титан, хром, бром, криптон.
2. Определите формулу наночастицы платины Pt_n , которая в 26 раз тяжелее молекулы фуллерена C_{70} ($A_r(Pt) = 195.1$, $A_r(C) = 12.01$). (2 балла)
3. Оцените, при каком минимальном n размер частицы Pd_n может попасть в нанодиапазон? Радиус атома палладия – 139 пм. ($n = 10^{-12}$). (2 балла)
4. Сколько наночастиц Pt_{200} теоретически можно получить из 4.0 нг хлорида платины $PtCl_4$? (1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(Cl) = 35.5$). (2 балла)
5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 20 нм, а второго – 100 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? Объясните. (2 балла)

Набор 4

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Кратко объясните, почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. (2 балла)
Элементы: гелий, бериллий, палладий, ртуть, золото.
2. Определите формулу наночастицы молибдена Mo_n , которая в 3 раза тяжелее наночастицы титана Ti_{60} ($A_r(Mo) = 95.9$, $A_r(Ti) = 47.9$). (2 балла)
3. Оцените, при каком минимальном n размер частицы Pt_n может попасть в нанодиапазон? Радиус атома платины – 136 пм. ($n = 10^{-12}$). (2 балла)
4. Сколько наночастиц $(TiO_2)_{300}$ теоретически можно получить из 1.0 нг титана? (1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(O) = 16.0$). (2 балла)
5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 50 нм, а второго – 20 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? Объясните. (2 балла)

Набор 5

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Кратко объясните, почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. (2 балла)

Элементы: азот, сера, иод, молибден, платина.

2. Определите формулу наночастицы золота Au_n , которая в 344 раза тяжелее атома серы ($A_r(Au) = 196.97$, $A_r(S) = 32.06$). (2 балла)
3. Оцените, при каком минимальном n размер частицы Fe_n может попасть в нанодиапазон? Радиус атома железа – 132 пм. ($n = 10^{-12}$). (2 балла)
4. Сколько наночастиц Au_{55} теоретически можно получить из 1.0 нг хлорида золота $AuCl_3$? (1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(Cl) = 35.5$). (2 балла)
5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 200 нм, а второго – 40 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? Объясните. (2 балла)

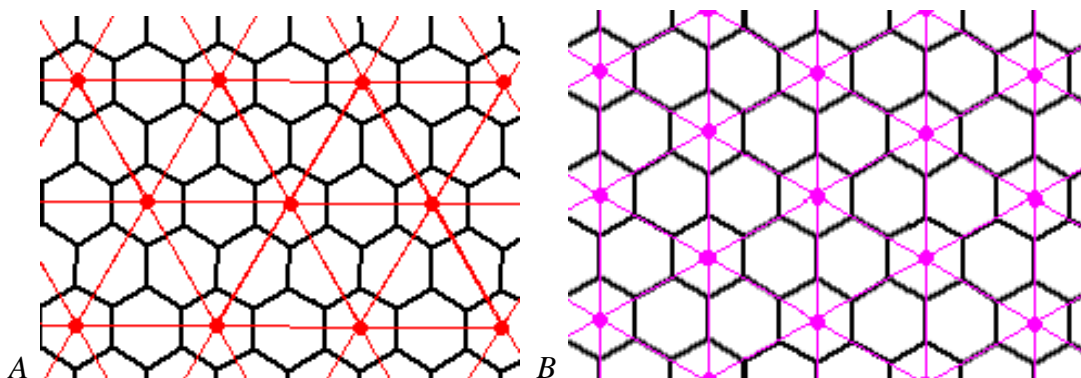
Набор 6

1. Одностенные углеродные нанотрубки получают разложением метана на Ni-катализаторе. Рассчитайте, какой объем метана (н.у) потребуется для получения 6 граммов нанотрубок. (2 балла)
2. Известно, что горение наночастиц алюминия может сопровождаться мощным объемным взрывом. Определите какое количество кислорода (л, н.у.) потребуется для полного сгорания пробы частиц алюминия сферической формы с диаметром 10 нм и суммарной площадью поверхности 100 м^2 . (1 балл) Какое количество тепла выделится в результате объемного взрыва, вызванного горением этого количества наночастиц алюминия, если при горении 1 моль Al выделяется энергия 10,7 кДж (1 балл). Плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$.
3. Катализатор получают пропиткой мезопористого Al_2O_3 раствором $Pd(NO_3)_2$ с последующим отжигом при 400С. Масса Al_2O_3 после пропитки и отжига составляет 100,25 % от начальной массы. Рассчитайте количество активного вещества (моль), находящегося в 100 граммах катализатора. (2 балла)
4. В результате гидролиза тетрахлорида титана при температуре 5⁰С образовалось вещество белого цвета, прокаливание которого при температуре 1000⁰С приводит к потере 35% массы. Определите, вещество какого состава образовалось в процессе гидролиза тетрахлорида титана. (2 балла)
5. Наночастицы PbS получают пропусканием сероводорода через раствор $Pb(NO_3)_2$, содержащий поливиниловый спирт. Определите минимальный объем (н.у.) H_2S , необходимый для полного проведения реакции образования PbS в 1 литре 0,01M

раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. (1 балл) Каким способом можно выделить полученные из раствора частицы PbS ? (1 балл)

Сложные задачи

1. **Интеркалянты.** Внедрение атомов щелочных металлов между слоями графита является одним из этапов химического подхода к созданию углеродных наноматериалов. На рисунке представлены два таких соединения внедрения с максимально возможным содержанием щелочных металлов в каждом из случаев.



- 1) Определите химическую формулу соединений A и B . Какое из них отвечает калию, а какое литию? Ответы обоснуйте. (3 балла)
 - 2) Каково координационное число атомов металла в каждом из случаев, если при интеркаляции половина графеновых листов в графите смещается так, что все атомы углерода в соединении внедрения находятся друг над другом? (1 балл)
 - 3) Напишите уравнение реакции A и B со спиртом, что при этом образуется? Объясните. (2 балла)
 - 4) Где могут применяться соединения A , B и продукт их взаимодействия с водой? (2 балла)
2. **Нанохимия кремлевских звезд.** Первые кремлевские звезды из рубинового стекла были установлены в 1937 году. Современное остекление они получили сразу после Великой отечественной войны. Сейчас звезды представляют собой стальной каркас, заполненный рубиновым и молочно-белым стеклом, прослоённым прозрачным хрустальным. Молочное стекло рассеивает свет ламп и отражает значительную долю дневного света, тем самым делая рубиновое стекло светлее. Окрашивание стекла в рубиново-красный цвет объясняется присутствием в нем наночастиц вещества X_1 . Для их синтеза используют желтый порошок X_2 (бинарное соединение, встречающееся в природе в виде минерала, массовая доля одного из элементов равна 22.16%) и простое вещество X_3 серого цвета с неярким

серебристым блеском. Эти вещества вводят в расплавленное стекло и нагревают его в печи. Известно, что X_3 легко сгорает в кислороде, причем продукт этой реакции дает с водным раствором газа, образующегося при обжиге X_2 на воздухе, другую аллотропную форму вещества X_3 красного цвета. А обжиг X_2 в кислороде приводит к образованию коричневого соединения X_4 , которое легко восстанавливается водородом до металла.

- 1) Что происходит при взаимодействии X_2 с X_3 ? (2 балла)
- 2) Запишите уравнения всех упомянутых реакций и назовите все неизвестные вещества. (4 балла)
- 3) Какие частицы придают стеклу рубиново-красный цвет? (1 балл)
- 4) Приведите способ получения этих веществ в виде коллоидного раствора. (2 балла)

3. **Нано-абразив.** В СССР для увеличения срока службы двигателей внутреннего сгорания использовался моталин - пентакарбонил железа. Его добавляли в топливо, и при сгорании такого топлива образовывался мельчайший абразивный порошок, размеры которого можно было регулировать.

Моталин добавили к топливу – чистому изооктану, который количественно и стехиометрически сгорает в смеси с воздухом с образованием диоксида углерода и воды. Топливно-воздушная смесь формируется при впрыске жидкого топлива в камеру сгорания, содержащую воздух, при начальной температуре 500°C и давлении 10 атм. При сгорании моталина образовались кубические частицы размером 100 нм и плотностью 5.1 г/см^3 , причем одна частица формируется из объёма $0,01 \text{ мм}^3$. Массовая доля железа в этих частицах в 2.45 раза больше, чем в моталине. Температуру и давление в процессе горения считайте постоянными. Изменением давления при впрыске пренебречь, при расчетах, где нужно, смесь считать чистым воздухом (без примеси топлива).

- 1) Что такое «октановое число» топлива и зачем его пытаются повысить для дорогих «марок» бензина? (2 балла)
- 2) Напишите уравнения реакций окисления топлива и моталина. (2 балла)
- 3) Рассчитайте массовую долю моталина в топливе, исходя из приведенных данных. (5 баллов)

4. **Философская шерсть.** Юный химик Вася решил воспроизвести опыты древних алхимиков и получить "философскую шерсть". Для этого он взял металл A , который известен с древних времён в Китае и Египте и вскипятил его (буквально) в атмосфере аргона. Полученный ток раскалённого газа, содержащий пары металла,

он смешал с кислородом и пропустил через слой асбеста ($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$). В результате он получил... странный асбест! Вася решил, что его опыт не удался и попытался выделить исходный металл A , восстановив его синтез - газом, для чего пропустил синтез - газ через раскалённый "странный асбест". Но непокорный материал и тут отличился: "странный асбест" остался неизменным, а на выходе сконденсировалась бесцветная, летучая и горючая жидкость. Определив, что жидкость к тому же изрядно ядовита, Вася призадумался. Сплавив асбест с избытком щёлочи, обработав плав водой, затем залив его избытком соляной кислоты и выделив чистый хлорид, Вася определил, что тот содержит 47,8% металла, как и ожидалось.

- 1) Определите металл A (2 балла) и назовите, что такое "философская шерсть". (1 балл)
- 2) Что происходило с синтез-газом и что за жидкость получилась (2 балла), в чем заключалась роль "странного асбеста"? (1 балл)
- 3) Напишите уравнения всех описанных реакций, включая реакции, использовавшиеся для выделения хлорида металла. (4 балла)

5. **Модификация фуллерена.** Высокая электроотрицательность фуллерена C_{60} позволяет использовать его при изготовлении солнечных батарей, в нанoeлектронике и наномедицине. Еще большую электроотрицательность имеют фторфуллерены. Высшим полифторфуллереном является $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, который получают прямым фторированием фуллерена. Обработка C_{60} фторидами металлов, находящихся в высших степенях окисления (MnF_3 , CeF_4 , K_2PtF_6 и т.п.) приводит к фторфуллеренам с меньшим содержанием фтора. В одном из них $\omega_{\text{C}} = 67.82\%$.

- 1) Определите молекулярную формулу этого полифторфуллерена. (2 балла)

В 2010 г. было изучено взаимодействие C_{60} с AsF_5 в жидком SO_2 . После окончания реакции и упаривания летучих продуктов был выделен продукт A , содержащий 65.61 масс.% углерода. Наилучший выход A достигается при соотношении $\text{C}_{60}:\text{AsF}_5 = 1:3$. Полученное соединение – очень эффективный акцептор электронов. Оно легко восстанавливается, например, иодидом натрия. Кроме того, A даже при комнатной температуре проявляет слабую электрическую проводимость. Однако в отличие от обычных полифторфуллеренов A оказался неустойчивым на воздухе, а продукт его восстановления не содержит фтора.

- 2) Определите формулу вещества A и предположите его возможное строение. (3 балла)

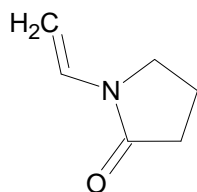
- 3) Напишите уравнения реакции образования *A* и реакции *A* с иодидом натрия.
(2 балла)

Примечание. Поскольку молекулы полигалогенфуллеренов содержат большое число атомов, для расчета необходимо использовать точные, а не округленные атомные массы элементов.

6. **Наноклей.** В технике широкое применение находят так называемые компрессионные клеи – адгезивы, прочно соединяющие поверхности деталей при кратковременном приложении давления.

- 1) Какими свойствами должен обладать адгезив, склеивающий поверхности за счет внешнего давления? Примечание: рассмотрите механические свойства (вязкость и упругость) и молекулярную структуру адгезива (типы внутри- и межмолекулярных взаимодействий, полярность и гидрофильность молекул и пр.). (2 балла)

Пример такого клея – смесь поли-N-винилпирролидона и полиэтиленгликоля. Каждый из этих полимеров сам по себе адгезивом не является, но их смесь при определенном соотношении компонентов и их степеней полимеризации за счет структурирования на наноуровне склеивает даже тефлоновые детали, к которым обычный клей не "прилипает".



N-винилпирролидон

- 2) Приведите структуры повторяющихся звеньев указанных полимеров. Каким методом (радикальная, ионная полимеризация, поликонденсация) можно синтезировать каждый из этих полимеров? Исходя из схемы инициирования, роста и обрыва цепи при синтезе укажите, какие группы присутствуют на концах полученных макромолекул. (3 балла)

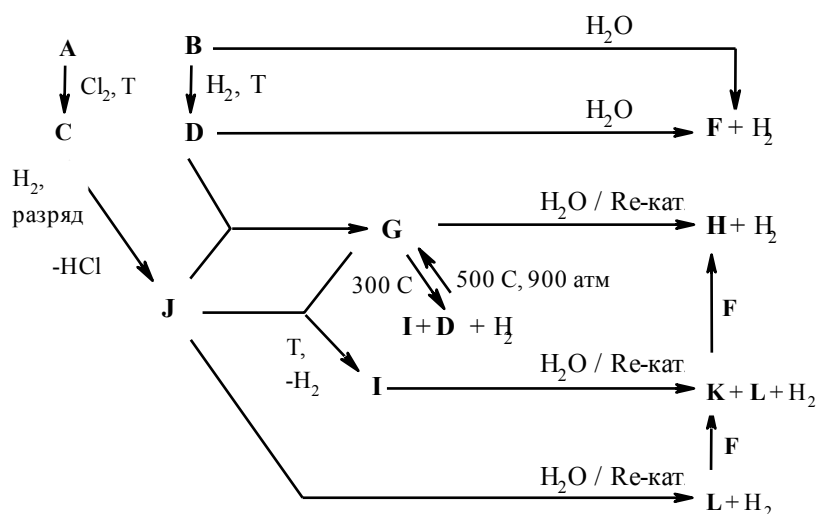
Наилучшими адгезионными свойствами проявляют смеси высокомолекулярного поли-N-винилпирролидона с небольшим содержанием короткоцепочечного (олигомерного) полиэтиленгликоля. На свойства клея сильно влияет относительная влажность окружающего воздуха.

- 3) Какие функциональные группы полимеров взаимодействуют при их смешении и по какому механизму (ковалентная связь, ионная связь,

водородная связь, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, что-то еще)?
Обратимо ли это взаимодействие? (4 балла)

- 4) Почему качество клея ухудшается при использовании а) высокомолекулярного полиэтиленгликоля и б) большого избытка олигомерного полиэтиленгликоля? При необходимости иллюстрируйте ваши ответы схемами взаимного расположения цепей полимеров и взаимодействующих групп в структурированных смесях. (2 балла)

7. **От энергетики до медицины.** Разнообразные производные элемента А находят широкое применение от энергетики (возобновляемые и невозобновляемые источники водорода) до терапии раковых опухолей.



- 1) Расшифруйте схему превращений и напишите уравнения соответствующих реакций (4 балла), если известно, что
- A и B – простые вещества;
 - содержание водорода в J составляет 21,7 масс.%;
 - соотношение масс A/B в соединении I равно 9,4;
 - содержание самого легкого из элементов в I составляет 7,7 масс.%.

Каково строение аниона, входящего в I, если он представляет собой высокосимметричный «дианион»? (2 балла)

- 2) Разработка наиболее экономичных и эффективных способов хранения водорода представляет собой одну из главных технологических проблем водородной энергетики. Материал является перспективным, если из него можно обратимо извлекать не менее 6 % водорода по массе. Соединения D, G, I, J могут, вероятно, рассматриваться как портативные источники водорода, который образуется при их взаимодействии с водой. Найдите массовые доли получающегося водорода (соотношения реагентов считать

стехиометрическим), а также сравните эти соединения с точки зрения удобства получения водорода. (2 балла) Можно ли считать их перспективными для хранения водорода и почему? (2 балла)

- 3) Соединение I термически стабильно до ~500 °С, входящий в его состав анион устойчив к действию многих кислот и щелочей. Производные I малотоксичны и перспективны для радиотерапии раковых опухолей тепловыми нейтронами. На чем основано такое их применение? (3 балла)

РЕШЕНИЯ

Лунный воздух (2007, задание для тех, кто знает основы химии)

Аэрогели, будучи внешне похожи на «лунный камень» из-за рассеяния света на микроскопических неоднородностях, являются одним из самых удивительных примеров неупорядоченных пористых материалов, размер пор в которых сопоставим с размером структурных полостей в гелях. Это весьма своеобразный материал с большим количеством потенциальных практических применений, который представляет собой фактически макроскопический (иногда говорят, что фрактальный) кластер, состоящий из жестко связанных наночастиц (обычно размером около 2 – 10 нм), при этом сам каркас занимает малую часть объема, и почти весь объем приходится на поры размером менее 100 нм (до 99% пор). Первая часть названия «аэро» как раз и характеризует малую плотность аэрогелей. Уже первые образцы аэрогеля двуокиси кремния, полученные Самюэлем Кистлером в конце 1920-х г.г. XX века, имели плотность всего 20 кг/м³. Для известных аэрогелей эта величина варьируется в пределах 1 – 150 кг/м³. Несмотря на это в целом аэрогель весьма прочный материал – образец аэрогеля может выдержать нагрузку в 2000 раз больше собственного веса

1. При обычном способе удалении растворителя из геля, представляющего собой трехмерный каркас из коллоидных частиц, заполненный растворителем, структура геля, как правило, разрушается. Это, в частности, происходит при нагревании, ведущем к испарению растворителя. Чтобы этого избежать, используют метод сверхкритической сушки, который основан на «неразрушающем» удалении растворителя из структуры геля при температуре, выше так называемой критической температуры (растворителя). Дело в том, что выше критической точки не существует различий между жидким и газообразным состоянием вещества. Поэтому метод сверхкритической сушки позволяет избежать процесса испарения растворителя с частиц геля, который разрушает систему пор геля.

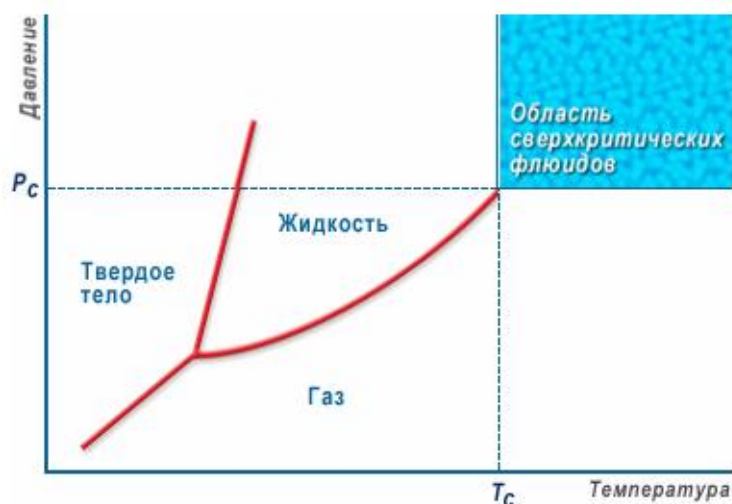
Выделяют высокотемпературную и низкотемпературную сверхкритическую сушку. Удаление смешанного растворителя, например, вода – спирт методом высокотемпературной сверхкритической сушки осуществляется при температуре около 250 °С и давлении 5–8 МПа. Этому процессу сопутствует процесс старения и деградации структуры геля. При низкотемпературной сверхкритической сушке исходный растворитель замещают (экстрагируют), например, на жидкую двуокись углерода. Нагревание под давлением 8 МПа до температуры выше критической точки CO₂ (это всего лишь 30–40°С) приводит к переходу CO₂ в «текущее»

состояние, и он легко покидает поры геля (то ли как газ, то ли как жидкость), так что при снятии внешнего давления в них оказывается только газ (остатки CO_2) – получается аэрогель, сохранивший каркас своего прародителя-геля. Коэффициент диффузии сверхкритического газа более чем в десять раз выше, чем у жидкости. Этот метод применяют и для неорганических, и даже для органических материалов с целью получения аэрогелей.



*Установка для сверхкритической сушки (кафедра неорганической химии,
Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова)*

Таким образом, сверхкритический газ / жидкость может лучше, чем классический растворитель, проникать в экстрагируемый материал, поглощать и транспортировать его составляющие. Применение углекислого газа позволяет в щадящем режиме полностью отделять его от экстракта и материала-носителя в противовес классическим растворителям, выведение которых не всегда оказывается полным. Сверхкритические газы обладают высокой экстрагирующей способностью и, при соответствующих условиях, достаточной селективностью; простое изменение параметров давления и температуры как во время экстракции, так и при процессе отделения позволяет регулировать концентрацию веществ в экстракте.

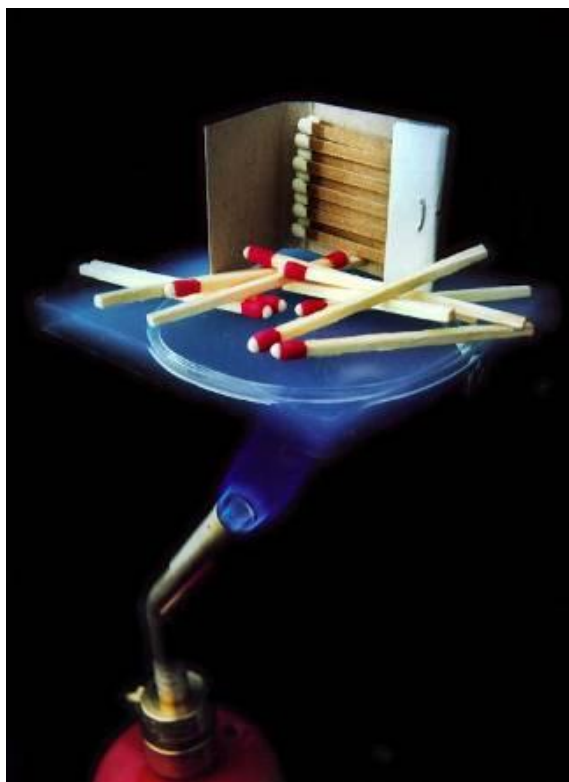


Типичная диаграмма состояния растворителя с критической точкой

Наименование газа	Температура критической точки (°C)	Давление критической точки (атм)	Критическая плотность (г/см ³)
Трифторметан	25.9	46.9	0.52
Углекислый газ	31.0	72.9	0.47
Этан	32.2	48.2	0.2
Гексафторид серы	45.6	37.7	0.73
Пропилен	91.9	45.4	0.22
Пропан	96.8	42.4	0.22

- Синтез аэрогелей осуществляют из гидрогелей, которые обычно получают по золь-гель технологии. Аэрогель SiO₂ можно получить высушиванием геля SiO₂·nH₂O, формирующегося при гидролизе тетраэтоксисилана или даже обычного силиката натрия. Эти гели имеют достаточно крупные поры, что делает их структуру стабильной в условиях сверхкритической сушки. Аэрогель состава BaTiO₃ может быть, например, получен золь-гель методом из коммерчески доступного алкоголята Ti(OC₄H₉)₄ и алкоксида бария после их контролируемого гидролиза. Синтез аэрогелей оксида ванадия осуществляется из гидрогеля V₂O₅·nH₂O, который обычно получают гидролизом алкоксидных прекурсоров состава VO(OR)₃, взаимодействием оксида ванадия (V) с перекисью водорода, кислотной «полимеризацией» метаванадата аммония, приводящей к формированию изополиванадиевых кислот и, в конечном итоге, геля V₂O₅·nH₂O.
- Аэрогели известны уже давно, однако интерес к ним сильно повысился в последние время в связи с отличными перспективами практических применений. Так, будучи высокопористым веществом с большой площадью поверхности

(достигающей часто $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) аэрогели могут быть использованы в качестве катализаторов (носителей катализаторов) в тонкой химической технологии. Кроме того, большая внутренняя емкость аэрогеля может быть использована для хранения различных газов и жидкостей. Основная часть получаемого аэрогеля двуокиси кремния используется в качестве материала в черенковских детекторах. Например, детектор на ускорителе DESY (Гамбург) включает в себя 1700 л аэрогеля двуокиси кремния. Из-за очень низкой теплопроводности аэрогеля, которая сравнима с теплопроводностью газа, его можно использовать в качестве высокоэффективного изолятора. В силу своей структуры аэрогель характеризуется низким модулем Юнга и малой скоростью распространения звука в нем, которая даже ниже скорости звука в газах. Это представляет интерес для различных акустических применений – в разработках линий задержки звука, звуконепропускаемых и звукоотражающих перегородок и т. д. Аэрогели обладают низкими диэлектрическими константами, и использование их, например, в качестве изоляционных слоев в многослойных печатных платах позволяет значительно повысить быстродействие электроники. Благодаря большой суммарной площади пор аэрогеля на его основе можно изготавливать высокоэффективные фильтры и сорбенты различного назначения. Из некоторых типов аэрогелей можно делать несмачивающиеся полупрозрачные тигли для плавления металлических сплавов. Аэрогель оксида ванадия было предложено применять в качестве электродного материала в химических источниках тока, в том числе в составе композитного материала с углеродными нанотрубками, с полипирролом. Есть попытки применения аэрогелей в фотокатализе (TiO_2). Аэрогель титаната бария интересен как материал с сегнетоэлектрическими свойствами, на его основе создан композитный материал с проводящим полимером.



Демонстрация низкой теплопроводности аэрогеля.

При соприкосновении с поверхностью кожи, аэрогель, обладающий очень низкой теплопроводностью и очень малой площадью контакта с кожей, «обманывает» тактильные и температурные рецепторы, благодаря чему он воспринимается как «горячий» материал.

Изысканные формы наномира (2007, студенческий уровень)

Решения участников

1. Алмаз образует гранецентрированную кубическую решетку. Параметр ячейки: $a = 3.56 \text{ \AA}$, $Z = 4 (C)$, $V = 45.1 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза (рис.1) представляет собой гранецентрированный куб, в котором в четырех секторах, расположенных в шахматном порядке, находятся атомы углерода.

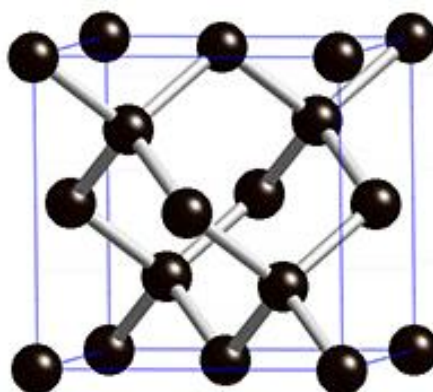


Рис. 1. Элементарная ячейка алмаза

Иначе алмазную структуру можно представить как две кубических гранецентрированных решетки, смещенных друг относительно друга по главной диагонали куба на четверть её длины. В результате возникает структура, в которой каждый атом углерода окружен по тетраэдру четырьмя соседями. Отметим одну важную особенность структуры алмаза. Если повернуть структуру алмаза таким образом, чтобы одна из осей третьего порядка приняла вертикальное положение (рис.2), можно заметить сходство строения алмаза и графитового слоя (но не структуры графита в целом, так как в его структуре графитовые слои сдвинуты друг относительно друга). Алмазные «слои» складчатые, связи углерод-углерод между слоями имеют ту же длину (1.54 \AA), что и внутри слоев. Графитовые же слои плоские и расстояние между слоями больше, чем длина связи углерод-углерод внутри слоя.

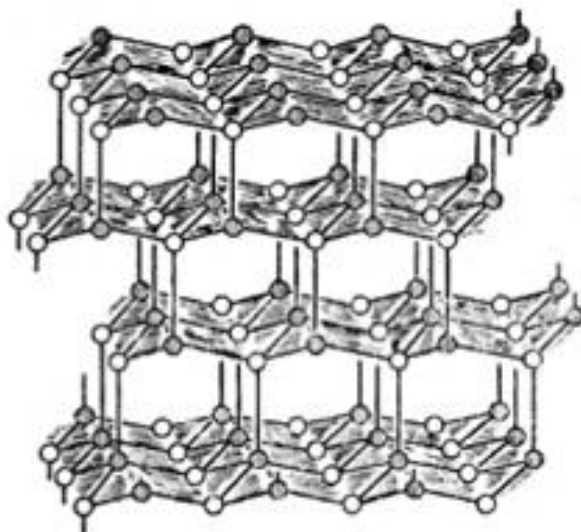


Рис. 2. Вид структуры алмаза перпендикулярно оси третьего порядка

2. Имеющий икосаэдрическую симметрию кластер наноалмаза можно представить как набор оболочек (естественно, между оболочками имеются связи углерод-углерод той же длины 1.54 Å). Стоит отметить, что для образования выпуклой замкнутой структуры, состоящей из пяти- и шестиугольников, количество пятиугольников должно равняться точно 12, следовательно, простейшей оболочкой является додекаэдр. Общая формула для количества атомов в таких оболочках $C(k) = 20 \cdot k^2$ (20, 80, 180, 320, 500, ...), общее количество атомов в нанокластере $20 \cdot k \cdot (k + 1) \cdot (2k + 1) / 6$ (20, 100, 280, 600, 1100, ...). Экспериментальные данные рассеяния электронов и рентгеновских лучей на икосаэдрических кластерах наноалмаза показывают, что они всегда имеют внешнюю фуллереноподобную оболочку (точнее, переходную между алмазоподобной с гибридизацией орбиталей sp^3 и фуллереноподобной с гибридизацией sp^2) толщиной 2-3 слоя. Это происходит из-за энергетической невыгодности существования неспаренных электронов в sp^3 -гибридизации. Поэтому без разрыва каких-либо связей внутри слоя происходит переход нескольких внешних слоев в фуллереноподобную конфигурацию. Взаимная топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек пояснена на рис.3.

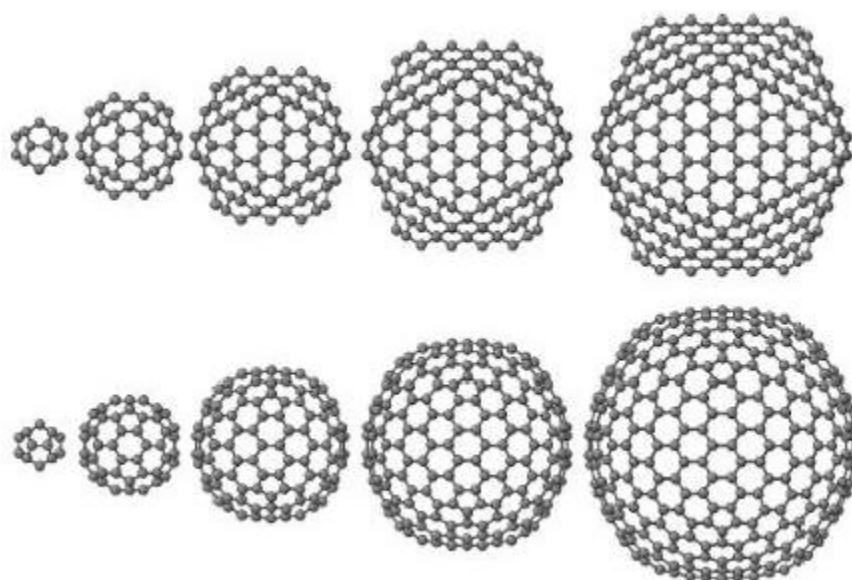


Рис. 3. Топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек

3. Наночастицы (и наноалмаз в том числе) являются неравновесным состоянием вещества. Если говорить о структурных особенностях, то более стабильной является структура обычного алмаза. Во-первых, на поверхности алмазных нанокластеров существуют некомпенсированные, оборванные связи (данный вклад несколько ослаблен за счет образования внешних фуллереноподобных оболочек), во-вторых, структура содержит пятичленные плоские кольца, образование которых связано с возникновением существенных торсионных и валентных напряжений в структуре.
4. Поскольку для частицы размером, например, ~ 4 нм (средний размер алмазных нанокластеров) доля атомов, находящихся на поверхности, составляет более 15 %, то состояние поверхности существенно сказывается на свойствах такого кластера. А поскольку структура поверхности сильно зависит от способа получения, то нанокластеры, полученные различными способами, могут иметь разные свойства. Общей чертой всех наноалмазов является тенденция к агрегации. Стоит ожидать, что материал, состоящий из частиц наноалмаза, будет химически активен, возможно, химическое поведение будет сходно с полиароматическими соединениями.

Кажущаяся величина твердости наноалмазов зависит от величины приложенной силы. Поскольку верхние слои наноалмаза фуллереноподобны, то при малой силе твердость такого материала будет значительно ниже твердости нормального алмаза за счет того, что при приложении небольшой внешней силы будут деформироваться внешние оболочки. Более того, наноалмазом не получится

«поцарапать» какую-либо поверхность при малых силах, наоборот, внешние рыхлые оболочки придают таким наночастицам свойства смазки. Если же прикладываемая сила будет велика, то внешние оболочки полностью деформируются и выше некоторого предела дальнейшая деформируемость материала резко уменьшится, сравниваясь с таковой для обычного алмаза. В результате ультрадисперсные алмазы могут использоваться, как ни странно, в качестве компонентов смазок. Наноалмаз является также полупроводником с большой шириной запрещенной зоны. Как и другие наноструктурированные углеродные материалы, частицы наноалмаза, нанесенные на поверхность вольфрама, могут быть использованы в качестве полевого электронного эмиттера (fieldelectronemitter), работающего при низких напряжениях (порядка 200 В) и относительно низком вакууме. Ультрадисперсные алмазы могут использоваться в гальванических покрытиях, для модифицирования пластмасс, в качестве специального класса сорбентов, для векторной доставки лекарств.

Платинированная углеродная бумага (2007, студенческий уровень)

Авторское решение

1. Согласно первому закону электролиза Фарадея, масса вещества, выделившегося на электроде прямо пропорциональна электрическому заряду, прошедшему через электролит: $m = I \cdot t \cdot M / n \cdot F = 1.09 \cdot 10^{-5} \text{ г} = 11 \text{ мкг}$. Удельная масса осажденной Pt $W = m / A_g = 11 \text{ мкг/см}^2$.
2. $S = A_r / m = 17 \text{ м}^2/\text{г}$.
3. Считая, что при переходе от объемного образца платины к наночастице плотность ее не изменится, суммарный объем осажденной платины $V_r = m / \rho = 5.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$. Для частицы диаметром d отношение объема к поверхности $V_l / S_l = [1/6 \cdot \pi \cdot d^3] / [\pi \cdot d^2] = d/6$. Для ансамбля одинаковых частиц $V_l / S_l = V_r / A_r = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 2.7 \text{ нм}$. Отсюда $d = 16 \text{ нм}$. Вычислим объем единичной наночастицы $V_l = 2.2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Отсюда поверхностная плотность расположения осажденных частиц $N = V_r / (V_l \cdot A_g) = 2.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.
4. Используем ранее выведенную формулу для сферических частиц $S/V = 6/d$.
 - а) $S/V = 3.7 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{см}^2$.
 - б) Рассмотрим слой атомов толщиной $2 \cdot r = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Объем dV части слоя, ограниченного внешней поверхностью $dS dV = 2 \cdot r \cdot dS$. Отношение $S/V = dS/dV = 1/2 \cdot r = 3.9 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{см}^2$.
 - в) Вычислим диаметр такой сферы: $d = [6 \cdot V/\pi]^{1/3} = 1.24 \text{ см}$. Отсюда $S/V = 4.8 \text{ см}^3/\text{см}^2$.

Применение метода электроосаждения для получения покрытий металлов платиновой группы основано на том, что их потенциал восстановления положителен и возможно осаждение металла без побочного выделения водорода (в отличие от многих более активных металлов). Кроме того, возможности данного метода подробно изучены, понятны механизмы процессов и возможные мешающие факторы. Таким образом, электрохимическое осаждение платины на твердых подложках является дешевым, простым и эффективным методом получения наночастиц. Основным параметром, «контролирующим» процесс, является потенциал восстановления. А в целом, можно получать наночастицы платины на углеродных подложках и иными методами, например восстановлением водородом ацетилацетоната платины в метаноле, однако данный метод родился сравнительно недавно и пока «далек от совершенства».

5. В электролите для проведения электроосаждения платины необходимо поддерживать значение pH около 1 для предотвращения образования гидроксокомплексов платины (IV).

Ионы ClO_4^- слабо адсорбируются на центрах восстановления платины (в противоположность ионам Cl^-), вместе с тем, выполняя роль вспомогательного электролита, понижают скачок потенциала на внешней плоскости Гельмгольца (эффект Фрумкина), понижая перенапряжение восстановления ионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Таким образом, HClO_4 как и H_2SO_4 , используемые в качестве вспомогательного электролита, ускоряют реакцию электроосаждения платины на углеродных подложках.

6. Изучение процессов электроосаждения металлов на поверхностях с низкой поверхностной энергией методами SEM и AFM показывает, что на ранних стадиях они протекают по модели Волмера-Вебера, то есть модели островкового роста. В данной модели предполагается, что на поверхности существует фиксированное число равноценных сайтов нуклеации, количество растущих затравок достигает насыщения во времени по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_o \cdot [1 - \exp(-A \cdot t)],$$

где N_o – поверхностная плотность доступных сайтов нуклеации, A – константа скорости нуклеации.

Согласно модели зародышеобразования, предложенной Scharifker&Hills, зародышеобразование в процессе электрохимического осаждения металлов, может происходить в двух режимах: быстрое зародышеобразование, когда $N(t) \approx N_o(A \cdot t \gg 1)$, или прогрессирующее, когда N развивается во времени. Из экспериментов по электроосаждению платины из растворов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих или не содержащих HClO_4 в качестве сопутствующего электролита, известно, что при положительных потенциалах процесс нуклеации идет по прогрессирующему механизму, при переходе в отрицательные потенциалы – по быстрому, следовательно, при понижении потенциала перенапряжения за одно и то же фиксированное время будет образовываться большее количество затравок.

7. Поскольку при положительных потенциалах скорость процесса лимитируется скоростью электровосстановления, а не диффузии, увеличение концентрации $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ существенно не изменит размер получаемых наночастиц.

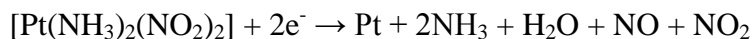
8. Поясним принцип работы прямого метанольного топливного элемента. Он состоит из двух разделенных мембраной частей. В одной из них происходит электрохимическая реакция окисления метанола: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$.

Ионы водорода диффундируют через ионопроницаемую мембрану во вторую часть, где происходит электрохимическое восстановление кислорода (из воздуха): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$. Электроны от анода к катоду транспортируются через внешнюю цепь, выполняя требуемую работу при замыкании цепи. Общая реакция для топливного элемента: $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

«Углеродную бумагу» платинируют, поскольку платина является катализатором обеих протекающих полуреакций. Платину на поверхность углеродной бумаги можно наносить как электрохимически, так и обычными химическими методами. При этом в обоих способах возможно использовать целый спектр соединений платины в качестве прекурсоров. Электрохимические методики:

- Уже упомянутое в задаче электровосстановление $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

$$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 6\text{Cl}^-$$
- Электровосстановление цис-динитродиминокомплекса платины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в электролите, содержащем нитрат натрия, нитрит аммония и аммиак:



Химические методики:

- Восстановление ацетилацетоната платины (II) водородом в метаноле:
 $\text{Pt}(\text{AcAc})_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{AcAc}$, где $\text{AcAc} = \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CHO}^-\text{CH}_3$
- Фотохимическое разложение органических комплексов платины под действием ультрафиолетового излучения:
 $(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Pt} + \text{C}_2\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4$

Очень маленькие магниты (2007, студенческий и аспирантский уровень)

1. Доменная структура объемного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии системы, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленная существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитострикционная энергия, вызванная стремлением доменов изменить свой размер. Замыкание магнитных полей доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим суммарную магнитостатическую энергию.

Домены, которые представляют собой спонтанно намагниченные области ферромагнетика, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. При уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности, поэтому достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными. Однако однодоменная частица при дальнейшем уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц. Этот процесс характеризуется некоторым энергетическим барьером, величина которого прямо пропорциональна объему частицы. Для наночастиц малых размеров (порядка десятков нм) процесс спонтанной разориентации происходит за времена порядка миллисекунд, таким образом малые частицы ферромагнетика будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства.

2. Рассмотрим количественные характеристики переходов, описанных в п.1.

Значение предельного, или критического радиуса, R_c , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c \approx 0.95 I_s \cdot (10 \cdot A)^{1/2} \cdot [Q - 2 \cdot K / I_s^2 - H / I_s]^{-1/2},$$

где I_s – намагниченность насыщения; A – параметр обменной энергии; K – константа анизотропии; Q – размагничивающий фактор; H – напряженность поля.

Частица с радиусом, удовлетворяющим данному уравнению, при всех значениях поля $H > -2 \cdot K / I_s$ остается однодоменной. Условие однодоменности:

$$R < R_c \approx 0.95 I_s \cdot [10 \cdot c \cdot z^2 \cdot A / (a_o \cdot Q_R)]^{1/2},$$

где $c = 1/2, 1$ и 2 для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток соответственно; z – число некомпенсированных спинов на атом; A – обменный интеграл; a_o – параметр кристаллической решетки; Q_R – размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле

$$H_{c,max} = 2 \cdot K_e / I_s$$

где $H_{c,max}$ – максимальная коэрцитивная сила; K_e – эффективная константа анизотропии.

Как уже было сказано, процесс спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц характеризуется энергетическим барьером E . Вероятность такого процесса пропорциональна $\exp[-E/(k_B \cdot T)]$. Вектор суммарного магнитного момента отдельной частицы $M = V \cdot I_s$. Суммарная намагниченность $I = N \cdot M$ ансамбля из N частиц, возникающая в поле H , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов M отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \cdot \exp(-t/\tau),$$

где t – время; τ – время релаксации.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом M . Теория предполагает, что время релаксации τ зависит от энергетического барьера $E = K \cdot V$:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[E/k_B \cdot T],$$

где τ_0 – частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен 10^9 с.

3. Коэрцитивная сила есть такое размагничивающее магнитное поле напряженностью H , которое необходимо приложить к ферромагнитному образцу, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность. Схематическая зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц представлена на рис.1.

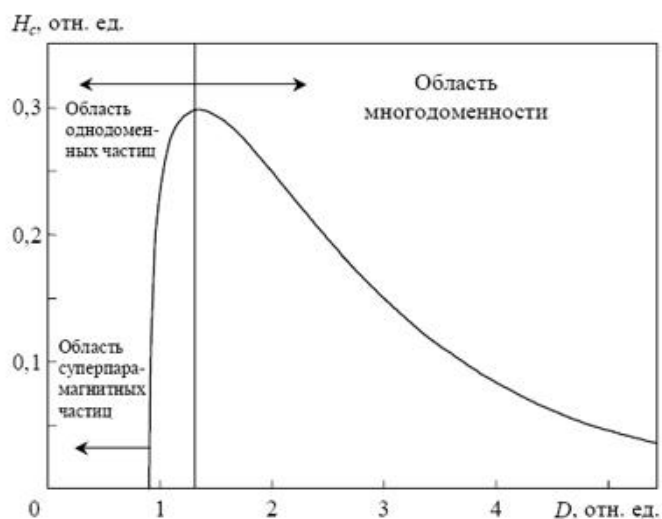


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

Пояснения к рис.1: размагничивание многодоменного объемного материала происходит за счет движения доменных границ, поэтому для осуществления данного процесса необходимо поле относительно небольшой напряженности. При приближении к области однодоменности преимущественным механизмом размагничивания становится когерентное вращение спинов, которое для однодоменного образца становится единственно возможным механизмом размагничивания. Это процесс затруднен, т.к. ему препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, поэтому для определенном размере наночастиц коэрцитивная сила проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении размера, как уже было сказано, происходит скачкообразный переход к спонтанному размагничиванию образца за счет броуновской разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц, т.е. образец становится «суперпарамагнитным».

4. Кривые гистерезиса схематически представлены на рис.2–4.

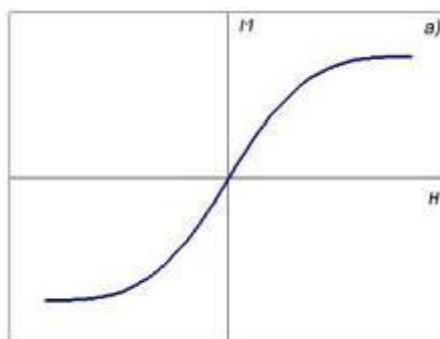


Рис. 2. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для ансамбля суперпарамагнитных частиц

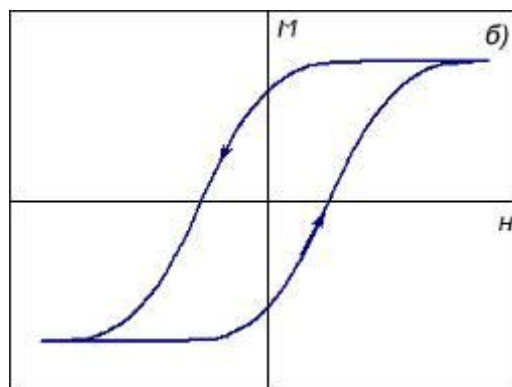


Рис. 3. Кривая гистерезиса для ансамбля однодоменных наночастиц

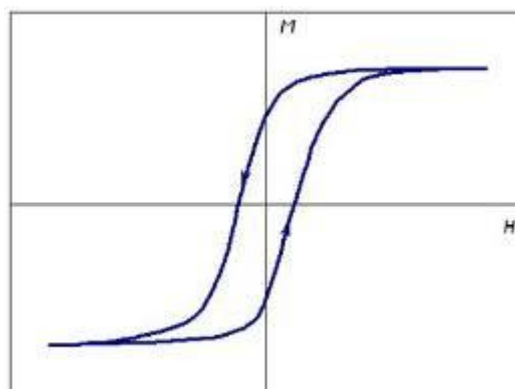


Рис. 4. Кривая гистерезиса для ансамбля мультидоменных частиц

Для суперпарамагнитных частиц петля гистерезиса при комнатной температуре отсутствует, поскольку частицы успевают разориентироваться очень быстро. Для однодоменной частицы коэрцитивность велика, что выражается в широкой петле гистерезиса. При возрастании размера частиц петля гистерезиса приближается к таковой для объемного образца. В случае наночастицы никеля (ферромагнетик), покрытой оксидом никеля (II) (антиферромагнетик) мы сталкиваемся с проявлением т.н. обменного смещения, эффекта, возникающего при контакте ферромагнетика и антиферромагнетика. Дополнительно к этому, возможно ожидать увеличения коэрцитивности такой частицы по сравнению с частицей без оболочки из NiO.

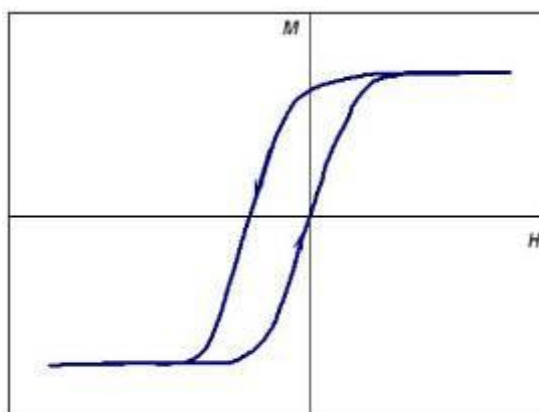


Рис. 5. Кривая гистерезиса для ансамбля ододоменных наночастиц Ni, покрытых оболочкой NiO (масштаб по оси H больше, чем для всех предыдущих рисунков, то есть коэрцитивность такой частицы будет выше, чем коэрцитивность такой же ододоменной частицы никеля без покрытия NiO)

5. Используем формулу для времени релаксации:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[K \cdot V / k_B \cdot T]$$

где $V = 1/6 \cdot \pi \cdot d^3$.

Подставляя все значения, получим $\tau = 6.8 \cdot 10^5$ с (≈ 8 сут).

Для вычисления $D_{кр}$ перепишем эту формулу в виде:

$$D_{кр} = [6 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(\tau/\tau_0) / (K \cdot \pi)]^{1/3} = 2.7 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 27 \text{ нм.}$$

6. Причиной разогрева магнитных наночастиц в переменном магнитном поле является так называемый «гистерезисный нагрев» (hysteresisheating), являющийся частным случаем магнетокалорического эффекта. Суть «гистерезисного нагрева», заключается в выделении энергии частицей при смене ее ориентации с противоположного полю на совпадающее с направлением поля. С термодинамической точки зрения суть эффекта состоит в изменении энтропии образца под воздействием магнитного поля, сопровождающегося выделением теплоты (изменением внутренней энергии материала в адиабатических условиях при совершении работы перемагничивания, то есть на гистерезисные потери). При этом важным оказывается правильно подобрать температуру Кюри ферромагнетика. Выше этой температуры вещество теряет ферромагнитные свойства и перестает нагреваться в осциллирующем магнитном поле. Все перечисленные материалы относятся к разным классам магнитных материалов:

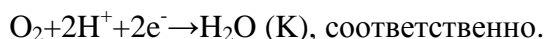
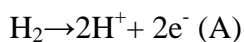
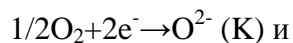
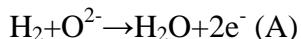
- платина - парамагнетик
- медь - диамагнетик
- LiMn_2O_4 - фрустрированный антиферромагнетик
- YFeO_3 - слабый неколлинеарный ферримагнетик
- Fe_3O_4 - ферримагнетик
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ферримагнетик
- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - ферримагнетик
- альнико - магнитно-твердый сплав на основе Fe-Co-Ni-Al для постоянных магнитов; получают литьем, из порошков и горячей деформацией слитка (по первым буквам от названий «алюминий», «никель», «кобальт»).

Платина, медь и литий-марганцевая шпинель будут нагреваться в переменном магнитном поле ничтожно мало. Для остальных соединений необходимо привести данные по максимальной намагниченности на единицу объема, чтобы расставить их в ряд по нагревательной способности. Альнико - единственный из всех веществ магнитотвердый сплав, однако он фактически представляет собой композит и приобретает свои выдающиеся магнитные свойства после процедуры отжига в сильном магнитном поле, что невозможно сделать в случае наночастиц - они спекутся. С учетом данной оговорки ряд по гипертермической активности наночастиц будет выглядеть следующим образом: альнико > магнетит > маггемит > гексаферрит бария > ортоферрит иттрия > гематит > литий-марганцевая шпинель > платина ~ медь. Практически безвредными для клеток являются магнитные наночастицы на основе оксидов железа - гематит, маггемит и магнетит.

Делаем нанокерамику (2007, студенческий и аспирантский уровень)

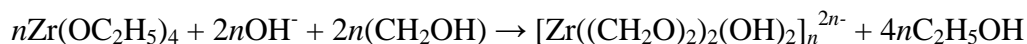
Авторское решение

1. Реакции на электродах

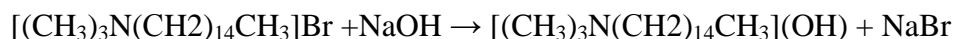


В случае СО будет работать только первая ячейка.

2. В композите: $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ служит для транспорта ионов O^{2-} , увеличения реакционной поверхности, металлический Ni необходим для отвода электронов и, в некоторой степени, для атомизации молекулярного водорода, он также должен находиться в высокодисперсной форме для увеличения реакционной поверхности.
3. Происходит образование золя, содержащего полимерные анионные цепи гидроксиэтиленгликолята циркония (соединение через мостиковые OH^- группы). Замена этилатных групп на анионы этиленгликоля предотвращает выделение геля.



4. Катионы цетилтриметиламмония при достаточно высокой концентрации формируют в водном растворе мицеллы гидрофильного золя (цетильные радикалы ориентированы к центральной оси мицеллы).



В двойном электрическом слое мицеллы внутреннее ядро заряжено положительно, а внешнюю оболочку занимают анионы полимерных цепей гидроксиэтиленгликолята циркония, которые вытесняют в водный раствор простые анионы за счет энтропийного вклада.

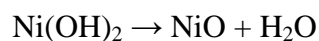
5. Сначала происходит образование гидроксонитрата никеля, то есть катионов $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, которые втягиваются под отрицательную внешнюю оболочку мицеллы (энтропийный и электростатический факторы):



6. При нагревании гидролиз доходит до образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности положительно заряженного ядра мицеллы (под Zr-содержащей оболочкой).



7. При высушивании происходит агрегация мицелл в виде параллельных трубок (мицеллярные ряды). Органическая часть мицеллы окисляется кислородом воздуха до летучих продуктов (CO_2 , N_2 , H_2O), внутри трубок оксида циркония образуются наночастицы NiO.



8. Наночастицы NiO восстанавливаются до металлического никеля.
9. Таким образом, используя палочковидные мицеллы СТАВ (цетилтриметиламмоний бромида) в качестве шаблона, удалось на их поверхности «выстроить» гликолятные комплексы циркония и частицы золя гидроксида никеля. Далее гель гликолята был «состарен» и образовал жесткий каркас, в котором по-прежнему находился мицеллярный шаблон из СТАВ, не позволяя гелю занять свое место. Фильтрация и отжиг на воздухе (в окислительной атмосфере) способствовали переводу металлов в оксидную форму, упрочнению каркаса, выгоранию ПАВ, потере образцом воды и оставшегося этиленгликоля. При этом, однако, температура была явно недостаточна для «залечивания» мезопористой структуры, что потенциально может произойти только при высокотемпературном спекании. Поэтому после отжига остается только оксидный композит, представляющий собой пористый материал, фактически, упаковка ажурных горизонтальных трубок из оксида циркония, начиненных нанокластерами оксида никеля. При восстановительном отжиге в водороде оксид никеля переходит в металлическую форму и получается требуемый кермет.

Органические светодиоды (2007, аспирантский уровень)

Предисловие к решению

Проблема создания высокоэффективных «белых» светодиодов является в настоящей момент важной и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения. «Белые» светодиоды уже производятся коммерчески и находят применение в большом количестве устройств. Белое светодиодное освещение используется в разных областях: многоцветные табло и дисплеи; наружная реклама; интерьерная подсветка домов или освещение ландшафта; "здоровое" освещение, устраняющее некоторые из побочных физиологических и психологических эффектов, вызываемых традиционным освещением; подсветка дисплеев портативных электронных приборов; освещение транспортных средств, карманные фонарики, автомобильное освещение и даже... прожектора. Особенности светодиодов позволяют производить не только белый свет, но и широкую смесь цветовых оттенков с использованием специального управления, тем самым создавая различные цветовые эффекты. В настоящее время потребление белых светодиодов составляет более 50% от общего потребления светодиодов высокой яркости. Световая эффективность, измеряемая в люменах на ватт (лм/Вт, lm/W) - величина, используемая для определения эффективности преобразования энергии в свет. Обычные лампы накаливания работают в диапазоне 10–15 лм/Вт. Эффективность светоотдачи новейших светодиодов достигает 150 лм/Вт (световой поток ~10 лм с цветовой температурой 4600 К при силе тока 20 мА). Это более, чем на порядок, выше по сравнению с лампами накаливания, в ~ 2 раза выше, чем у современных люминесцентных ламп и даже лучше соответствующих показателей натриевых ламп высокого давления, до сих пор являющимися рекордсменами по эффективности источниками света среди традиционных ламп. Основными преимуществами белых светодиодов как новых источников белого света являются:

- долговечность и рекордные коэффициенты полезного действия,
- малое тепловыделение и низкое рабочее напряжение;
- высокая механическая прочность и надежность;
- отсутствие разогрева или высоких пусковых напряжений при включении, безынерционность включения / выключения;
- регулировка яркости и цвета в полном динамическом диапазоне;
- компактность и удобство в установке;
- не применяются опасных веществ (ртути и пр.).

Американские специалисты подсчитали, что при переходе на светодиодные источники света будет ежегодно экономиться около 170 млрд кВт·час электроэнергии, совокупная

экономия к 2025 году может составить \$ 87 млрд, а сэкономленная мощность – 17,2 ГВт, что эквивалентно 29 новым электростанциям по 600 МВт.

Когда свет от всех частей цветового спектра накладывается друг на друга (то есть все цвета присутствуют), совокупная смесь кажется белой. Это так называемый полихроматический белый свет. Основными цветами, из которых можно получить все оттенки, являются красный, зеленый и синий (RGB). На данный момент большинство выпускаемых белых светодиодов и построены по принципу сочетания синего излучения полупроводникового светодиода и излучения соответствующих люминофора(ов) / фосфоров. Естественный («холодный») белый свет с цветовой температурой выше 4000 К получают применением желтого или желто-зеленого люминофора. Для того, чтобы получить «теплый» белый свет, необходимо использовать смесь желтого, зеленого и красного люминофоров или люминофора с более широким, чем обычно, спектром излучения, характеризующегося эффективной длиной волны в оранжевой области спектра.

Таким образом, существует несколько способов получения белого света от светодиодов. Первый – смешивание цветов по технологии RGB. На одной матрице размещаются красные, синие и зеленые светодиоды, излучение которых смешивается при помощи оптической системы. Во втором способе желтый (или зеленый и красный) люминофор наносится на синий светодиод, в результате два или три излучения смешиваются, образуя белый или близкий к белому свет. Третий способ заключается в том, что на поверхность светодиода, излучающего в ультрафиолетовом диапазоне, наносятся три люминофора, излучающих, соответственно, синий, зеленый и красный свет, что. В принципе, аналогично тому, как формируется свет в люминесцентной лампе «дневного света». В основе четвертого способа лежит использование полупроводника ZnSe. Структура представляет собой синий светодиод ZnSe (и некоторые другие), "выращенный" на подложке аналогичного состава. Активная область проводника при этом излучает синий свет, а подложка - желтый.

Белые светодиоды с люминофорами (phosphor-converted LEDs) существенно дешевле, чем светодиодные RGB-матрицы (в пересчете на единицу светового потока), и позволяют получить хороший белый цвет, однако у таких светодиодов меньше, чем у RGB-матриц, светоотдача из-за потерь при преобразовании света в слое люминофора; во-вторых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора в технологическом процессе, в-третьих – люминофор стареет, причем быстрее, чем сам светодиод. Белые светодиоды ZnSe обладают работают при напряжении 2,7 В и устойчивы к статическим разрядам, позволяют излучать свет в гораздо более широком

диапазоне цветовых температур, чем устройства на основе GaN (3500–8500 К по сравнению с 6000–8500 К).

Расширение производства и использования белых светодиодов для указанных выше целей планируется и в Российской Федерации, что становится еще более актуальным в связи с созданием Государственной корпорации РоснаноТех и в связи с принятием ряда государственных программ по коммерциализации результатов внедрения нанотехнологий.

Решение (основано на решении Е.А.Смирнова, 1 место на Интернет-олимпиаде)

1. Стоит обратиться к механизму фосфоресценции в частности и люминесценции в общем. Люминесценция обусловлена испусканием фотонов при переходе системы (молекулы или атома) из возбуждённого состояния той же мультиплетности, что и основное состояние. Время люминесценции составляет $\sim 10^{-9}$ с. Фосфоресценция – длительное свечение, которое возникает при переходе в основное из возбуждённого состояния иной мультиплетности. Такой переход происходит с нарушением спинового правила отбора, т.е. является запрещённым переходом. После возбуждения молекула может вернуться в основное состояние из возбуждённого двумя путями (см. рис. 1), переходы 1 (с испусканием фотона) и 3 (без испускания фотона), переход 2 соответствует безизлучательному переходу на нижележащий колебательный подуровень). То есть существует некоторое количество безизлучательных переходов (переход 3), которые будут снижать внутреннюю квантовую эффективность, тогда как переход 4 (см.рис. 1 позволяет этого избежать. Таким образом, система избавляется от избыточной энергии только переходом 5. Как следствие, теоретически можно добиться 100% внутренней квантовой эффективности. Для изготовления OLED в основном используются хелаты металлов. Органической составляющей таких комплексных соединения являются гетеро-производные циклических непредельных углеводородов. Заменой выше указанных материалов могут служить соединения цинка, алюминия, галлия, тербия (например, $Zn(BTZ)_2$ (см. рис. 2) или $Tb(acac)_3Ph$). При правильной подборке органических комплексообразователе, 100 % внутренняя эффективность в принципе достижима.

Альтернативные ответы участников:

- При рекомбинации инжектированных носителей заряда в OLED образуется в 3 раза больше триплетных экситонов, чем синглетных. Синглетные экситоны вызывают флуоресценцию, а триплетные – фосфоресценцию. Поэтому чтобы добиться 100 % внутренней квантовой эффективности, в OLED необходимо использовать

фосфоресцентные молекулярные материалы, которые действуют как акцепторы триплетных экситонов и имеют высокий квантовый выход при комнатной температуре. Указанным требованиям удовлетворяют октаэтилпорфирин платины и комплексы иридия с производными пиридина. Однако исследования переноса энергии электронного возбуждения показали, что электрофосфоресценция этих соединений не возбуждалась в результате захвата триплетных экситонов, а возникала при рекомбинации электронов с дырками, захваченными указанными молекулярными материалами. При этом существенное увеличение квантовой эффективности электролюминесценции в основном обуславливается улучшением баланса между концентрациями электронов и дырок, инжектированных в излучающий слой. В качестве альтернативы электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) и платины(II) перспективно использовать металл-органические координационные соединения на основе редкоземельных элементов (III), например, разнолигандные комплексы тербия $Tb(Sal)_3(TOPO)_2$ (HSal – салициловая кислота, TOPO – 3-(н-октил)-фенилоксид), а также комплекс европия с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом и 1,10-фенантролином [Eu(DBM)₃phen]. К сожалению, последний электролюминесцентный материал характеризуется невысокой стойкостью к деградации при возбуждении.

- Внутренняя квантовая эффективность определяется соотношением числа испущенных фотонов к числу инжектированных электронов. Свечение OLED возникает при рекомбинации электронов и дырок в слое электролюминесцентного вещества. Перенос электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь электролюминесцентного вещества (аналог зоны проводимости в полупроводниках). Перенос дырок - через высшую занятую молекулярную орбиталь (аналог валентной зоны). Подвижность электронов и дырок определяет их рекомбинацию и, в конечном итоге, внутренний квантовый выход. При создании OLED возникает проблема подбора материала электродов с работами выхода, соответствующими значениям энергии нижней свободной молекулярной орбитали и высшей занятой молекулярной орбитали. У большинства подходящих в качестве активного слоя веществ подвижности электронов и дырок сильно отличаются, и это приводит к дисбалансу их потоков и снижению квантовой эффективности. Одним из путей решения проблемы является использование фосфоресцирующих, время фосфоресценции превосходит время флуоресценции, что позволяет уменьшить дисбаланс в потоках электронов и дырок и увеличить квантовый выход.

- Можно добиться квантовой эффективности больше 100% при использовании материалов способных к «фотонному умножению» (размножение электронно-дырочных пар в полупроводниках, ступенчатые внутрицентровые или кроссрелаксационные межзонные переходы в редкоземельных ионах). При эффективности больше 100% люминесцентный материал должен охлаждаться, а путем подвода дополнительной тепловой энергии можно поддерживать высокую эффективность.
2. В принципе такое возможно, так как существуют квантовые точки с длиной волн испускаемого излучения, соответствующего синему и ближнему УФ диапазону. Так как селенид кадмия является полупроводником n-типа, то структура такого OLED будет следующей: анод – ITO – транспортный слой дырок – квантовые точки – транспортный слой электронов – катод. Таким образом, нанеся квантовые точки диаметром на подложку и покрыв получившийся OLED люминофором, получаем как раз белое (или почти белое) излучение. *(Прим. ред: в настоящее время все же рассматривают прямой, безлюминофорный вариант с использованием квантовых точек, испускающих излучение в дополнительных цветах по схеме «красный-зеленый-голубой» (см. Предисловие к решению), при этом академик Ж.И.Алферов считает, что это будет сделано в течение ближайшей пятилетки. Получение квантовых точек рассмотрено в следующей задаче)*

Альтернативные ответы участников:

- Создание «белых» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия возможно. Для этого нужно взять смесь квантовых точек с разным диаметром, что при люминесценции даст практически весь спектр видимого излучения на одном и том же веществе. Квантовые точки CdSe можно получить, например, методом коллоидной химии путем конденсационного роста фазы CdSe в присутствии поверхностно-активного вещества (ТОРО), адсорбированного на поверхности растущих частиц и регулирующего скорость их роста. Оболочка из ТОРО в дальнейшем может быть удалена отмывкой в пиридине и вакуумной сушкой. Так можно осадить квантовые точки и прочно связать их с твердой подложкой. Можно получать квантовые точки и наносить многослойные пирамидальные слои методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

(Прим. ред.: в принципе необходимо будет брать смесь квантовых точек, но, возможно, различного состава, поскольку точки должны излучать не только в

дополнительных цветах и при соответствующих интенсивностях, что в той или иной мере достигается за счет изменения их диаметра, но и делать это при возбуждении в «близких условиях», например, при одном и том же напряжении на электродах. Спектры возбуждения даже у квантовых точек одного и того же состава, но различного размера, могут не совпадать).

3. Одним из основных ограничений является недостаточная прозрачность материалов, из которых состоит светодиод, вследствие чего часть излучения поглощается. Другой причиной является недостаточно гладкая, дефектная поверхность слоёв, что может очень сильно снижать эффективность OLED. Третья причина - вероятностный характер перехода с синглетного на триплетный энергетические уровни, что при большом количестве возбуждений молекулы будет влиять на квантовый выход. Возможно, что оптимизация конструкции самого диода сможет повысить квантовую эффективность.

Альтернативные ответы участников:

- Квантовая эффективность OLED часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным OLED, в которых электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие материалы с близкими подвижностями электронов и дырок в них, что имеет решающее значение для работы OLED. Эффективный биполярный транспорт электронов и дырок, удачное относительное расположение электронных уровней (HOMO, LUMO) используемых материалов, облегчающее инжекцию электронов и дырок с поверхности электродов в электролюминесцентный материал (энергетические барьеры инжекции электронов из катода и дырок из анода должны быть равны), а также возможность удержания генерированных экситонов в светоизлучающей зоне - обеспечивают высокую квантовую эффективность OLED. Без изменения общей структуры и состава слоёв повышения квантовой эффективности частично можно добиться за счёт уменьшения толщины слоёв, что уменьшит время транспорта электронов и дырок, увеличит срок службы диода. Ещё один способ – увеличить напряжение между анодом и катодом. Это приведёт к увеличению потока инжекции электронов и дырок, но может сократить срок службы диода за счет деградации электролюминесцентного материала. Внешняя квантовая эффективность определяется оптическими потерями в OLED.

Ограничения на квантовую эффективность накладывает температура, конструкционные особенности и свойства используемых материалов. По конструкционным особенностям OLED после слоя электролюминесцентного материала идет слой обеспечивающий транспорт дырок, затем слой «индий-оловянного оксида», а затем стекло. Фотоны, образующиеся в процессе рекомбинации электронов и дырок, для выхода из OLED должны пройти 3 слоя: слой обеспечивающий транспорт дырок, затем слой «индий-оловянного оксида», а затем стекло. Соответственно снижение квантового выхода будет обусловлено потерями в этих слоях. Необходимо подбирать материалы для этих слоев не только по критериям обеспечения необходимых характеристик процессов светоизлучения, но и исходя из уменьшения поглощения в этих слоях фотонов.

4. Недавно были получены OLED без использования ITO. (*Прим. ред.: к классу прозрачных проводящих оксидов кроме достаточно дорогого оксида индия, легированного диоксидом олова, ITO, относятся и другие гетеровалентно легированные оксиды, например, оксид цинка, легированный цирконием (ZZO) или галлием (GZO), индий-цинковый оксид (IZO) и др.*). Предложенный вариант заключается в использовании полупрозрачных металлических анодов, полученных с помощью "нанопечатной" литографии (nanoimprint lithography-NIL). Прозрачность и электрическая проводимость зависят друг от друга. Таким образом, при повышении проводимости снижается прозрачность и наоборот. Однако NIL-технология позволяет получать медные наносетки с достаточной проводимостью и оптимальной прозрачностью. К тому же, это ощутимо снижает стоимость таких OLED, поскольку индий – дешёвый металл. Для того чтобы работал OLED, на ITO необходима очень гладкая, ровная поверхность, без дефектов, иначе эффективность значительно снижается. Скорее всего эта "нежелательная" технологическая стадия заключается в подготовке особо чистых веществ и нанесении их в вакууме на поверхность подложки.
5. OLED состоят из фактически одного дырочного "транспортного слоя" и одного электрон-транспортного слоя, образующих так называемый гетеропереход. "Дырки" с анода и электроны с катода мигрируют в этих транспортных слоях, пока не образуют экситон, который затем релаксирует, давая электролюминесцентное свечение. Следовательно, необходимо иметь тонкие слои, иначе выход квантов света будет практически нулевым. Дырки и электроны "заблудятся" в большом, объёмном материале: произойдёт рассеивание энергии другим путём, нежели испускание фотона.

Альтернативные ответы участников:

- Использование тонких наноразмерных плёнок необходимо, чтобы уменьшить напряжение питания OLED для транспортирования носителей зарядов, снизить потребляемую мощность, увеличить квантовую эффективность OLED за счёт снижения тепловых потерь и безизлучательного превращения экситонов. Кроме того, при увеличении толщины OLED падает КПД за счет увеличения взаимодействий сгенерированного излучения с веществом слоёв OLED, прежде чем излучение покинет диод.
- Если слой электролюминесцентного материала будет толстым, то возрастут потери, связанные с поглощением и переизлучением образующихся при рекомбинации электронов и дырок фотонов. Поэтому этот слой должен быть по толщине таким, чтобы, с одной стороны, обеспечить оптимальную скорость рекомбинации (скорость притока электронов и дырок должна быть равна скорости их рекомбинации), а с другой стороны не давать эффекта переизлучения поглощенных фотонов. Величину слоев, обеспечивающих транспорт электронов и дырок, необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить в слое электролюминесценции равенство потоков электронов и дырок, т.к. их подвижность может быть различной. Слой «индий-оловянного оксида», являясь прозрачным материалом, выполняет роль анода. И его толщину можно выбрать исходя из условия минимальности поглощения в нем фотонов.
- При уменьшении толщины пленки происходит: увеличение плотности заряда на границе ЭЛ/НТЛ, что приводит к увеличению вероятности туннелирования электронов, устранение тушения экситонов и захвата носителей заряда, уменьшение шероховатости пленки, также уменьшается вероятность присутствия кристаллических включений. Все эти характеристики позволяют добиться повышения квантовой эффективности OLED.

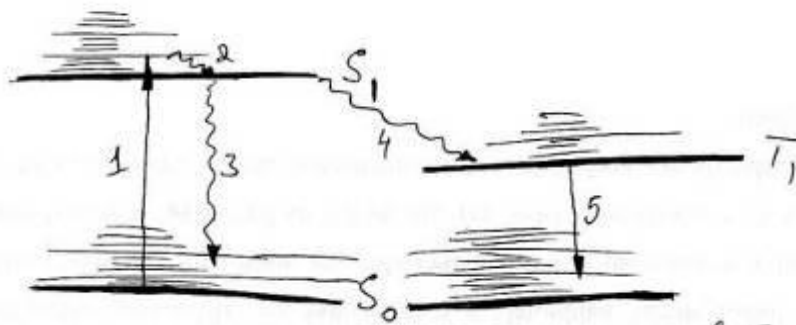


Рис.1. Схематическое изображение переходов электронов в молекуле (жирная черта означает электронный уровень, тонкие - колебательные и вращательные уровни энергии)

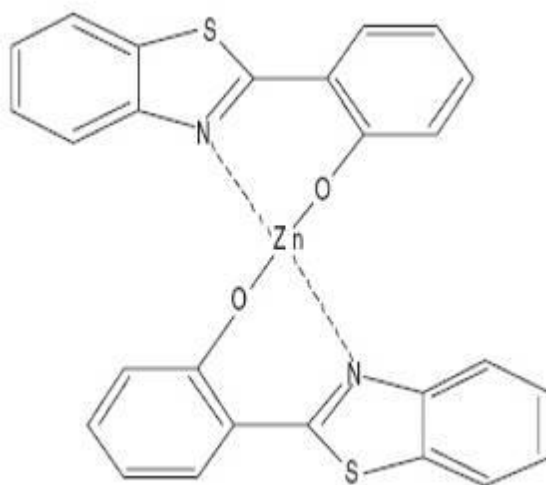
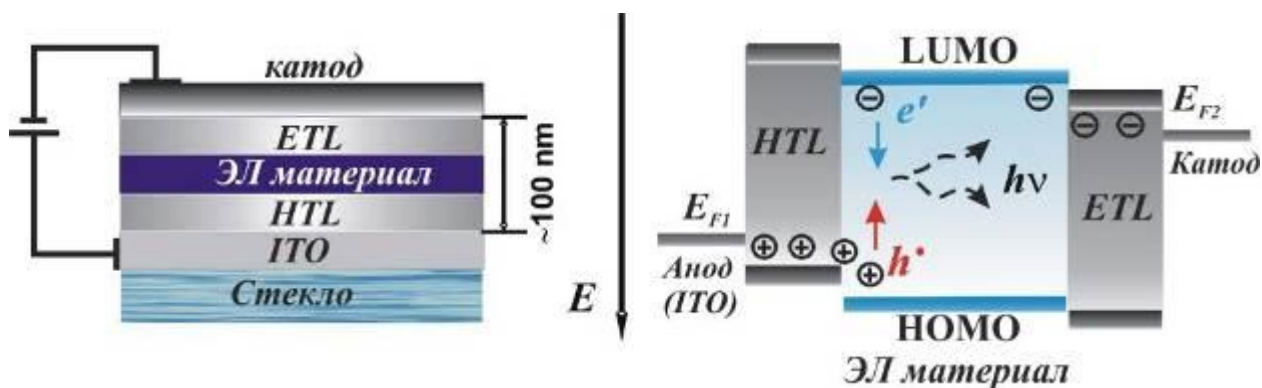


Рис.2. Строение $Zn(BTZ)_2$

Примечания

OLED представляет собой “сэндвичевую структуру” толщиной ~ 100 нм и обычно состоит, помимо электродов, из слоев материалов с электронной (ElectronTransportLayer, ETL), дырочной (HoleTransportLayer, HTL) проводимостью и электролюминесцентного (ЭЛ) материала.



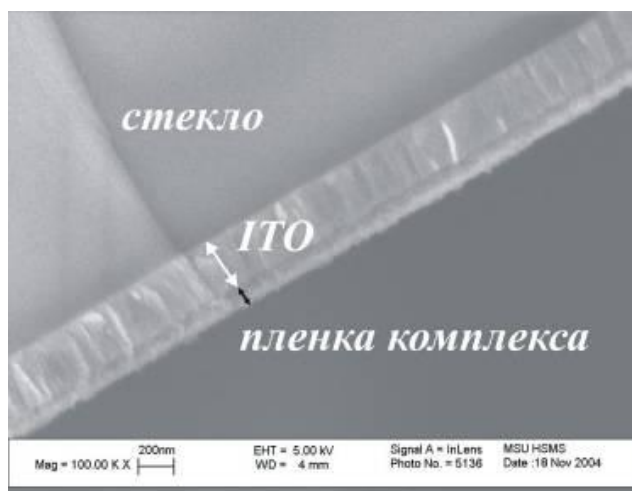
Свечение OLED возникает при пропускании электрического тока сквозь структуру устройства (электролюминесценция). Транспорт электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ материала, которая аналогична зоне проводимости (E_c) в полупроводниковых материалах; транспорт дырок – через высшую занятую молекулярную орбиталь (НОМО), сходную с валентной зоной (E_v) в полупроводниках. Эффективность транспорта электронов и дырок определяется подвижностью обоих зарядовых потоков в слое ЭЛ материала, которая, в свою очередь, оказывает влияние на квантовую эффективность OLED. Достаточно часто оказывается трудным подобрать материалы электродов с работами выхода, соответствующим

значениям HOMO и LUMO ЭЛ материала, что не позволяет получать OLED с высокой квантовой эффективностью люминесценции и временем жизни. У большинства же подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок, что приводит к дисбалансу электронного и дырочного токов, и, как следствие, квантовая эффективность OLED оказывается низкой. Для устранения проблем, возникающих при создании однослойных OLED, структура устройства может быть дополнена введением ETL и HTL.

Преимущество использования мониторов на основе технологии OLED по сравнению с мониторами, используемыми в настоящее время, состоит в том, что они обладают высокой яркостью (>100000 Кд/м²), контрастностью (1:1000), имеют широкий угол обзора (>170 °С), высокую эффективность электролюминесценции (>22 Лм/В), низкое рабочее напряжение (≤ 5 В), малое время отклика (≤ 1 мс), кроме того, такие мониторы стабильно работают в широком интервале температур ($-20 \div 100$ °С), тонкие, легкие, прочные и удобные. Усовершенствованию технических характеристик OLED способствует не только модернизация технологий их создания, но и использование новых ЭЛ молекулярных материалов, проявляющих высокую эффективность люминесценции, термическую и химическую стабильность. Явление электролюминесценции описано для соединений различных классов. Для органических материалов ЭЛ известна с 1962 года, когда она впервые была продемонстрирована в работе М. Роре на кристаллах антрацена. Однако настоящий “бум” в области создания OLED на основе органических соединений начался в 1987 году с момента создания С.В. Tang и S.A. VanSlyke многослойного устройства на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином. Яркость этого устройства составляла 1000 Кд/м² при величине приложенного напряжения – 10 В, а квантовая эффективность – 1 % фотон/электрон (т. е. происходит испускание одного фотона в результате инжекции 100 электронов). В настоящее время металл-органические координационные соединения (КС) можно считать одним из наиболее перспективных классов соединений, которые могут быть использованы как ЭЛ материалы в структуре OLED.

Для получения тонких пленок материалов слоев, входящих в структуру OLED, используют методы осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) в случае летучих соединений, или центрифугирования раствора комплекса на подложку для нелетучих соединений. Одной из важных характеристик OLED является время жизни, которое зависит от рабочего напряжения и качества покрытия материалов слоев, входящих в структуру устройства. К качеству поверхности тонкопленочных материалов

предъявляют следующие требования: сплошность, отсутствие кристаллических включений и гладкость.



Пленка ЭЛ материала. Микрофотография пленки разнолигандного комплекса тербия – $Tb(Sal)_3(TOPO)_2$ (HSal – салициловая кислота, TOPO – три(н-октил)фосфиноксид), полученной методом центрифугирования на подложке стекло/ITO, толщина пленки ~70 нм, источник зеленого света

Литература

1. S.Eliseeva, O.Kotova, O.Mirzov, K.Anikin, L.Lepnev, E.Perevedentseva, A.Vitukhnovsky, N.Kuzmina, Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // Synthetic Metals. 2004. V. 141. № 3. p. 225-230.
2. Н.П.Кузьмина, С.В.Елисеева Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 1. с. 80-96.

Происки невнимательного студента (2007, студенческий и аспирантский уровень)

На английском языке. Авторское решение:

1. He used size-selective precipitation, which involves using a new solvent which dissolves well in TOPO but does not dissolve nanoparticles. For example, methanol can be such a solvent.
2. The student obtained core-shell nanoparticles with CdS core and CdSe shell. Bandgap of CdS is larger than that of CdSe; thus after excitation by light all holes and electrons (= excitons) are localized near the surface of nanoparticles. These excitons can easily lose energy through collisions with stabilizer and solvent molecules present on the interface of nanoparticle with solution, rather than through emission. That results in low quantum yield (QY).
3. What is necessary is to add another shell with larger bandgap than that of CdSe. For instance, growing another CdS layer, as most of you suggested, will result in the increase of QY. The larger the bandgap of the material of this layer, the better, so having a ZnS shell would result in the highest QY. One person suggested to deposit ZnS – congratulations, you will make a great advisor\
4. Covalent attachment of proteins to semiconductor nanoparticles stabilized by TOPO requires hydrophilization of their surface as the first step – otherwise, they are insoluble in aqueous solution, while protein will die in non-aqueous solvent. For example, you can achieve hydrophilization by treatment with thioacetic acid HS-CH₂-COOH. It will replace TOPO stabilizer and will bind to CdSe surface through SH-groups. The surface of the nanoparticle will thus become carboxyl-terminated. On the next step, you can use carbodiimide chemistry to covalently attach NH₂-groups of your protein to carboxyl groups on nanoparticles.

На русском языке. Решение участников:

1. Синтез квантовых точек полупроводников типа II-VI в присутствии координирующих агентов происходит следующим образом (на примере CdSe): в триоктилфосфине [CH₃(CH₂)₇]₃P (TOP) растворяют селен для получения триоктилфосфин селенида [CH₃(CH₂)₇]₃PSe (TOP:Se). Полученный раствор смешивают с триоктилфосфин оксидом [CH₃(CH₂)₇]₃PO (ТОРО) и кадмиевым прекурсором («предшественником») – диметилкадмием Cd(CH₃)₂. Полученную смесь прекурсоров быстро вводят в разогретую до 360 °С смесь TOP и ТОРО, через которую продувается аргон или азот. При этом происходит частичное разложение прекурсоров, раствор оказывается сильно пересыщен относительно фазы полупроводника, формирующего будущие наночастицы (в данном примере CdSe).

Происходит образование большого количества зародышей CdSe одинакового размера. При этом важную роль играют ТОРО и ТОР – они координируют продукты разложения прекурсоров и зародыши, предотвращая их «слипание» и быстрый рост. ТОРО координируется к Cd через кислород, а ТОР координирует селен в составе наночастиц. Под словом «координируют» в современном представлении о механизме данного процесса понимается динамическое тепловое равновесие, когда вся поверхность наночастицы покрыта молекулами координирующего агента, однако такие молекулы могут «уходить» на короткое время с поверхности, открывая доступ к ядру частицы для ее роста или растворения. Вслед за стадией нуклеации смесь быстро охлаждают до температуры около 300 °С. При этом степень пересыщения снижается и процесс нуклеации становится кинетически невыгодным. На этой стадии происходит медленный рост уже образовавшихся зародышей. Для получения более узкого распределения частиц по размерам на этом этапе нужно по каплям добавлять раствор смеси прекурсоров. По ходу синтеза из реакционного сосуда отбирают аликвоты, для них определяют спектральные характеристики растущих наночастиц и производят исследование этих нанообъектов на ТЕМ для определения их размера. После достижения требуемых свойств синтез останавливают охлаждением смеси. При этом координирующие агенты прочно связываются с поверхностью наночастиц, полностью блокируя их дальнейший рост. Если к полученной смеси добавить другие прекурсоры и опять нагреть ее до температуры 300 °С, за счет теплового движения равновесие координирующих агентов на поверхности частиц опять станет динамическим, и частицы продолжат расти. Таким способом можно получать наночастицы, состоящие из ядра одного материала и оболочки другого.

2. Для понимания причин люминесценции полупроводниковых квантовых точек рассмотрим структуру электронных уровней объемного полупроводника. В ней можно выделить полностью заполненную валентную зону, расположенную ниже по энергии, и зону проводимости, при низких температурах пустую. Величина энергетического зазора между этими зонами определяет свойства вещества – оно может быть диэлектриком или полупроводником. В наночастице, в отличие от объемного образца, электронная структура дискретна, а не континуально-дискретна за счет проявления запрета Хунда. Таким образом, в квантовой частице полупроводника можно четко выделить верхний заполненный энергетический уровень (ВЗЭУ, аналог ВЗМО для молекулы) и нижний свободный энергетический уровень (НСЭУ, аналог НСМО для молекулы). При поглощении кванта света с

энергией больше разности между энергиями НСЭУ и ВЗЭУ происходит переход одного из валентных электронов на более высокий энергетический уровень (НСЭУ или выше). За счет безызлучательной потери энергии электрон релаксирует до НСЭУ (а образованная им дырка релаксирует до ВЗЭУ) и оттуда переходит на ВЗЭУ. Поэтому в спектрах флуоресценции однородных полупроводниковых наночастиц ширина полосы испускания, как правило, невелика. Стоит отметить, что спектры люминесценции квантовых точек всегда сдвинуты в более коротковолновую область по сравнению с объемным полупроводником, как раз из-за различия дискретной и континуально-дискретной электронных структур.

3. См. ответ на первый вопрос
4. В литературе описаны случаи получения квантовых точек с ядром CdS и оболочкой из CdSe. Такие квантовые точки показывают красный сдвиг полосы испускания по сравнению с точками CdS без оболочки, однако полного тушения флуоресценции не наблюдается. Тем не менее, попробуем объяснить данный результат. Отсутствие флуоресценции может наблюдаться по нескольким причинам:
 - а) разница в параметрах (или даже типах) решетки для материалов ядра и оболочки создает напряжения и дефекты, на которых происходит безызлучательная аннигиляция дырок и электронов. Однако, в литературе описана масса случаев усиления люминесцентных свойств частиц CdSe при нанесении на них оболочки из CdS. Более того, кристаллографические данные говорят о том, что различие параметров решеток этих двух соединений составляет всего 5%. Следовательно, предположение о возникновении дефектов структуры неверно.
 - б) Для того, чтобы наночастица, построенная по принципу ядро-оболочка, показывала высокие значения квантового выхода, необходимо, чтобы электроны и дырки, возникающие в результате возбуждения, локализовались в ядре (поверхностные дефекты которого компенсированы атомами оболочки) (Рис.1), так как присутствие дефектов на поверхности оболочки опять же снижает квантовый выход. Это возможно в том случае, если ВЗЭУ для ядра будет выше по энергии, чем ВЗЭУ для оболочки, а НСЭУ для ядра будет ниже НСЭУ для оболочки. Если же в реальности мы имеем обратную ситуацию, то электрон, возбужденный в ядре, за счет безызлучательной релаксации перейдет на НСЭУ оболочки, где он безызлучательно релаксирует на дефектах поверхности оболочки.
5. Если наше предположение, высказанное в пункте 4б, о причинах низкого квантового выхода полученных наночастиц верно, то для того, чтобы повысить

квантовый выход, необходимо нанести поверх оболочки из CdSe вторую оболочку, состоящую из CdS. В этом случае электроны, возникающие в результате возбуждения, будут локализованы в слое CdSe, имеющем теперь бездефектную поверхность и способном к эффективной флуоресценции.

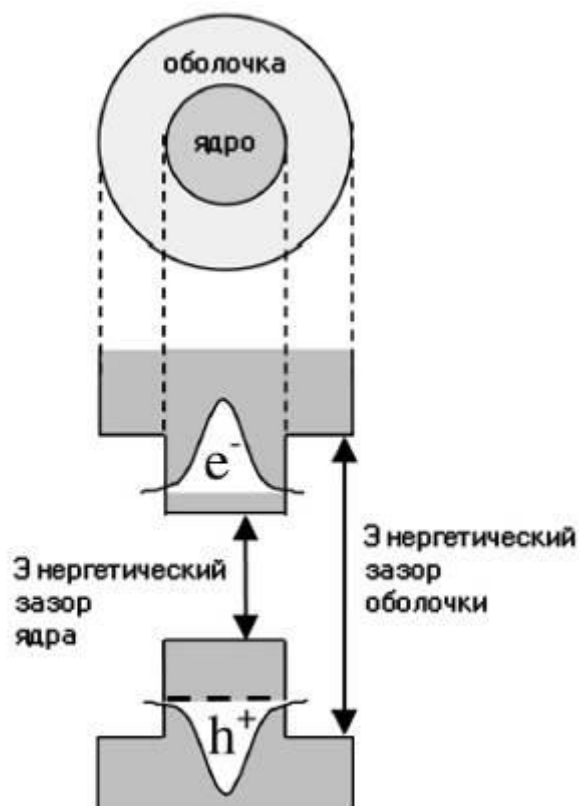
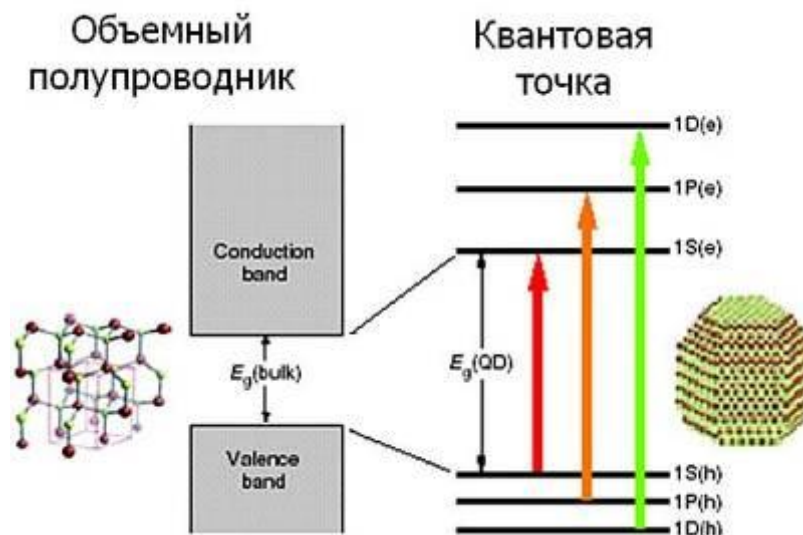


Рис. 1. Схематическое изображение энергетических уровней и плотностей распределения электронов и дырок в квантовой точке ядро-оболочка

6. Для того, чтобы осуществить пришивку чего-либо к поверхности квантовой точки, полученной в ТОР/ТОРО, необходимо осуществить частичную замену этих координирующих агентов в защитной «шубе» точек. Это можно проделать, используя высокую склонность к образованию связей Cd-S: необходимо добавить какой-либо бифункциональный агент, содержащий тиольную группу на одном конце длинной углеводородной цепи и аминогруппу на втором конце. Дополнительно необходимо добавить длинноцепочечный тиол, содержащий на втором конце цепи гидрофильную голову (например, четвертичную аммониевую группу) для того, чтобы окруженные гидрофобными оболочками квантовые точки не слипались при переведении в водный раствор за счет гидрофобных взаимодействий. Обработка смесью этих агентов приведет к тому, что часть молекул ТОРО заменится на наши бифункциональные агенты, связанные с ядром частицы связью Cd-S. Далее пришиваем белки к полученным гидрофилизированным

частицам, содержащим аминокруппы, используя классические методы пришивки белков, например первичная активация этой аминокруппы хлоридом или эфиром гидроксисукцинимидом с образованием амида $[\text{CdSe}]_n\text{-S-linker-NH-CO-X}$, обработка бис-имидом с образованием $[\text{CdSe}]_n\text{-S-linker-NH-C(NH)-CH}_2\text{-C(NH)-OCH}_3$ и, наконец, пришивка к белку через аминокруппу: $[\text{CdSe}]_n\text{-S-linker-NH-C(NH)-CH}_2\text{-C(NH)-NH-Белок}$.

Примечания



Различия в энергетике уровней в объемном полупроводнике и «искусственном атоме» - квантовой точке

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором
- **Требования к наночастицам**
 - узкое распределение по размерам
 - отсутствие агломерации
 - пассивирование оборванных связей на поверхности
- **Требования к стабилизатору**
 - объемный "хвост"
 - прочная связь с поверхностью
 - сродство к растворителю

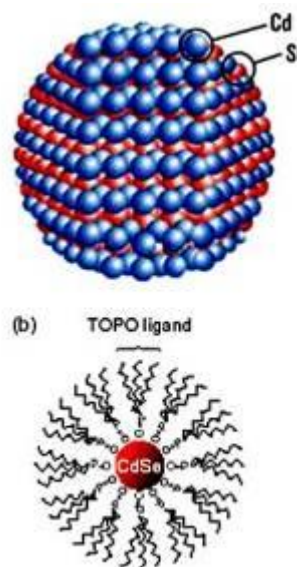
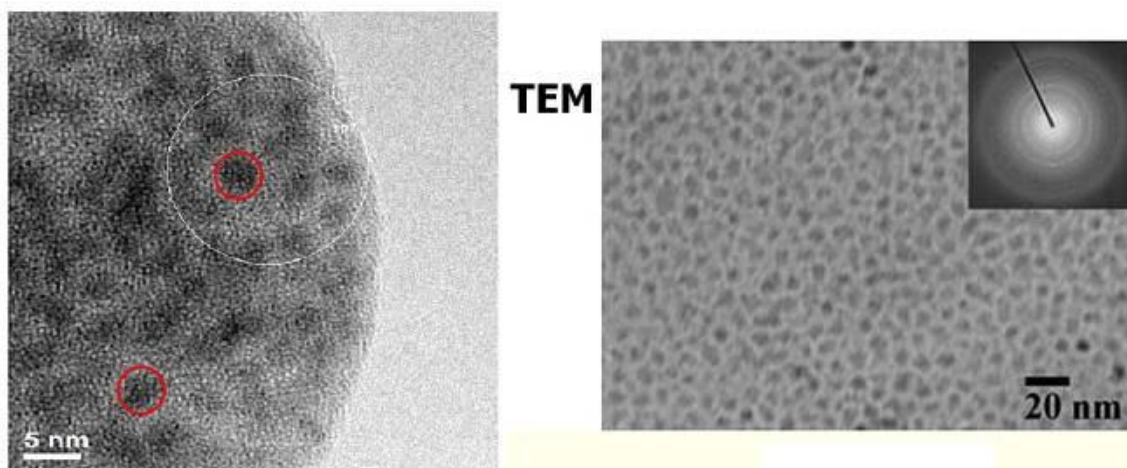
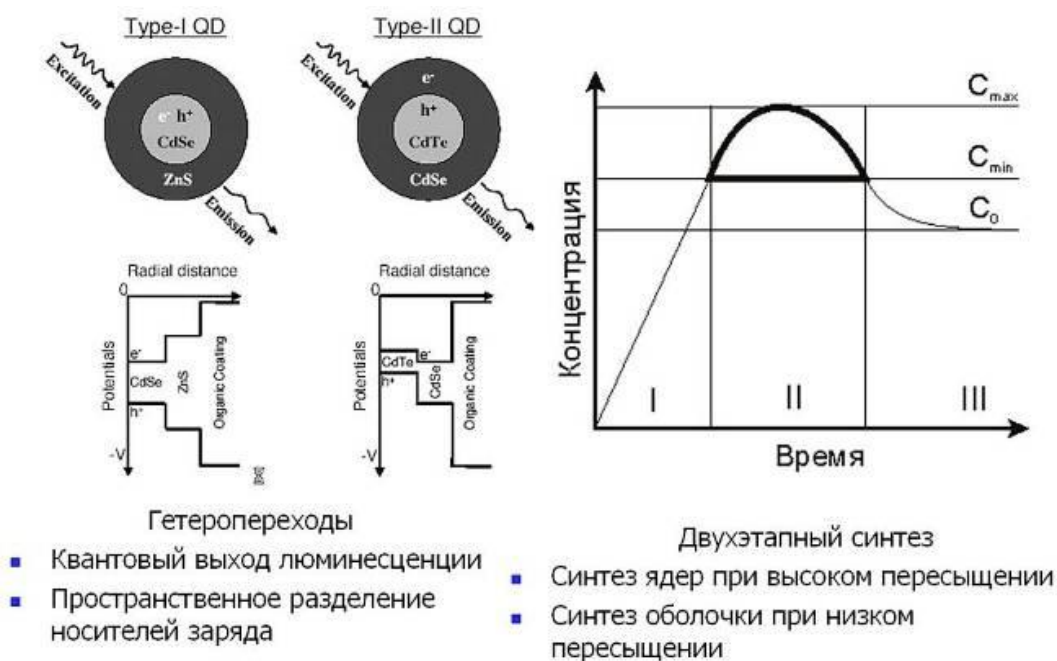


Схема строения стабилизированных поверхностно-активным веществом квантовых точек селенида кадмия



«Внешний вид» квантовых точек (просвечивающая электронная микроскопия)



Выращивание двухоболочечных квантовых точек в режиме зародышеобразования (с последующим остальдовским остариванием)

V. Bulovic, 2002

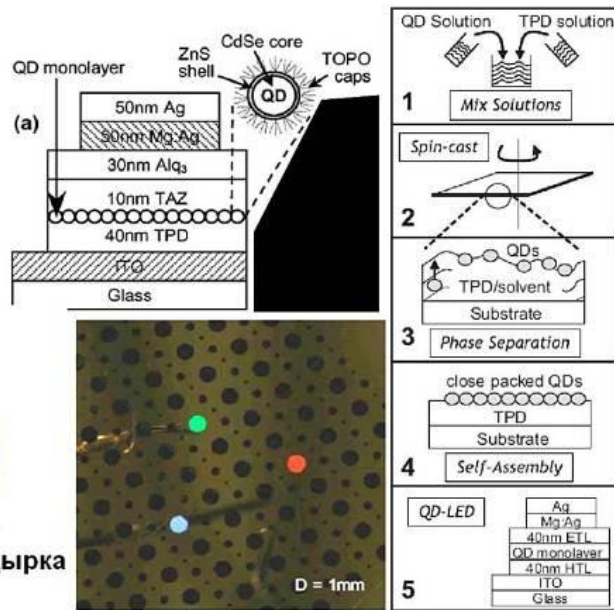
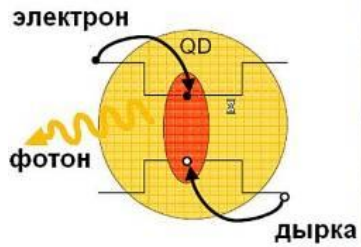


Схема использования квантовых точек в светоизлучающих светодиодах

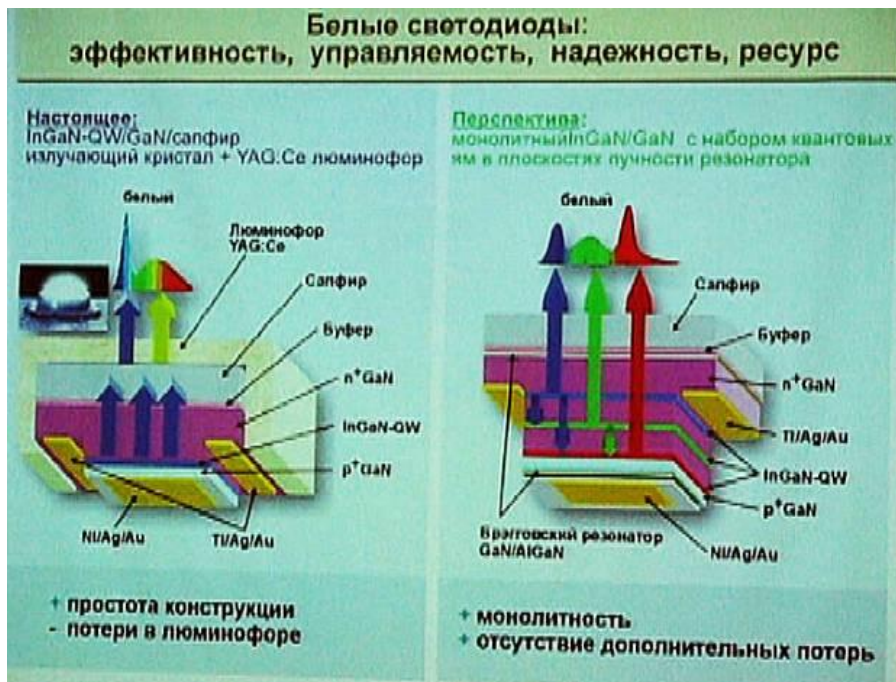


Иллюстрация из доклада лауреата Нобелевской премии академика Ж.И.Алферова на Общем собрании Российской Академии Наук 19 декабря 2007 г.

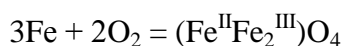
Пиромания (2008, школьники, разминка)

Кузнецов Сергей Сергеевич

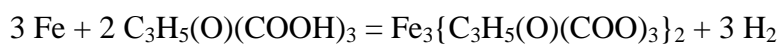
1. Первый способ: Для получения самовоспламеняющихся («пирофорных») порошков железа применяется термическое разложение соли щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – оксалата железа (II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сухой порошок $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокаливают, держа ее в пламени газовой горелки. Прокаливание ведут при умеренной температуре (150–200 °С). Разложение $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает уравнению:



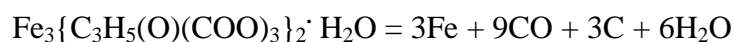
Капли воды снимают со стенок пробирки трубочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Как только лимонно-желтый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой. Черный порошок железа, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



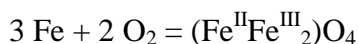
Продукт реакции – тетраоксид дижелеза(III)-железа(II). Второй способ: через получение и затем разложение цитрата железа. Для получения цитрата железа(II) в водный раствор лимонной кислоты вносят небольшими порциями мелкие железные опилки, а смесь нагревают. При этом протекает реакция:



После того, как выделение водорода прекратится, непрореагировавшее железо отделяют фильтрованием, а раствор цитрата железа(II) упаривают до начала кристаллизации соли, охлаждают, затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Моногидрат цитрата железа(II) высушивают в вакуум-эксикаторе двое-трое суток. Последующие операции ведут так же, как в случае дигидрата оксалата железа(II). Реакция термического разложения $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением монооксида углерода и углерода:



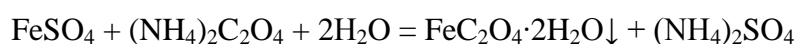
На демонстрационном столе укрепляют вертикально в лапке штатива стеклянную трубку, поставив ее на асбестовый лист, и еще теплое содержимое пробирки высыпают порциями в трубку, слегка постукивая по пробирке пальцем. Черный порошок, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



2. За счёт поглощения энергии частицы железа переходят в химически активное состояние: усиливаются колебательные движения атомов, ослабляются связи между ними, некоторые связи рвутся, возникают свободные радикалы. Такое вещество вступает в химические реакции намного легче.
3. -
4. Вюстит – оксид железа. В кристаллич. решетке вюстита имеются вакантные узлы, и его состав отвечает формуле Fe_xO , где $x = 0,89-0,95$.
5. Ферриты (сложные оксиды железа) могут использоваться:
 - 1) в медицине для создания магнитных жидкостей, которые локализуют в области опухоли. Затем магнитные частицы нагревают переменным магнитным полем до заданной температуры;
 - 2) в медицине для доставки противоопухолевых лекарств к поражённому органу опять-таки с помощью магнитной жидкости;
 - 3) спинтронике – направлении, где могут создаваться магнитные наноустройства, учитывающие спины электронов. Новые системы записи и хранения информации.

Козлякова Екатерина Сергеевна

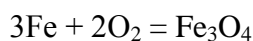
1. Для «пирофорных» порошков железа применяется термическое разложение соли щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ – оксалата железа (II) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Эту соль надо заранее получить, сливая растворы сульфата железа (II) $FeSO_4$ и оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадает лимонно-желтый осадок:



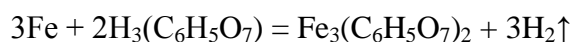
Осадок отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Сухой порошок $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокаливают, держа ее в пламени газовой горелки с небольшим наклоном в сторону отверстия. Прокаливание ведут при умеренной температуре (150 – 200 °С). Разложение $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ отвечает уравнению:



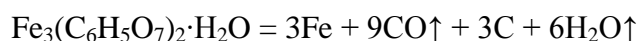
Капли воды снимают со стенок пробирки трубочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Как только лимонно-желтый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой. Еще теплое содержимое пробирки высыпают порциями в трубку высотой 1 м в шириной 3 – 4 см, установленную на асбестовом или металлическом листе. Черный порошок железа, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



Пирофорный порошок железа получается и из цитрата железа. Чтобы получить цитрат железа(II) $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, в водный раствор лимонной кислоты $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ вносят небольшими порциями мелкие железные опилки, а смесь нагревают. При этом железо химически растворяется, выделяя водород:



Раствор цитрата железа(II) упаривают до начала кристаллизации соли, охлаждают, затем отфильтровывают и сушат выпавшие кристаллы. Реакция термического разложения $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением монооксида углерода CO и углерода:



- Средний размер частиц порошкообразного железа около $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Их огромная поверхность соприкосновения с воздухом резко повышает скорость окисления железа. При этом выделяется так много теплоты, что порошок воспламеняется.
- В зависимости от внешних условий продуктами окисления могут быть твердые растворы кислорода в металле и их химические соединения. Железо при комнатной температуре растворяет около 0,05 % кислорода, а при 1000 °С – 0,12 %. Если окисление продолжается выше предела насыщения, то из раствора выпадают окислы. Известно, что железо с кислородом образуют три вида окислов: вюстит FeO, магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 .

Цвет и форма искр образуемых железом (сталью, чугуном) зависит от состава сплава. Малоуглеродистая сталь даёт прямые соломенно-желтые искры, почти без звёздочек. При наличии в стали до 0,5 % углерода появляются маленькие светло-желтые искры. Углеродистая (инструментальная сталь) сталь с содержанием углерода до 0,7–1,0 % даёт светло-желтые линии с большим количеством звёздочек. При содержании углерода до 1,2–1,4 % световые линии укорачиваются, а число звёздочек резко возрастает. Чугун дает в основном огромное количество звёздочек. В присутствии в стали хрома линии становятся темно-красными. А вот вольфрама присутствие сказывается в образовании шарообразных искрах.

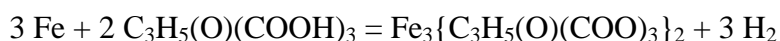
- Закись железа FeO носит название вюстит и имеет кубическую решетку, антиферромагнетик. Кристаллографическая ячейка содержит четыре иона Fe^{2+} и четыре иона O^{2-} . Оксид устойчив при температурах выше 570–575 °С.
- Магнитные оксиды железа магнетит Fe_3O_4 и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находят применение в биомедицине – контрастные агенты для ЯМР-томографии, доставка лекарств и сепарация биологических материалов.

Концентрированную «магнитную жидкость» применяют в качестве рентгеноконтрастного препарата, действие которого основано на поглощении рентгеновских лучей твердыми магнитными частицами.

Еще одно направление использования высокодисперсных оксидов железа – разработка магнитосорбентов, позволяющих повысить эффективность разделения смесей за счет магнитной сепарации. Сложные оксиды железа могут также выступать в роли химических сенсоров

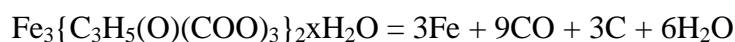
Алешин Глеб Юрьевич

1. Сначала мелкий порошок железа растворяют в лимонной кислоте:



Цитрат железа отделяют и раствор упаривают.

Термически разлагаем цитрат. Реакция термического разложения $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2$ сопровождается выделением монооксида углерода и углерода:



2. Пирофорно оно потому, что частицы железа очень малы, и при этом площадь поверхности увеличивается. Поэтому оно быстро взаимодействует с кислородом воздуха.
3. При окислении кислородом воздуха образуется железная окалина:



При окислении чистым кислородом железо будет окисляться до Fe_2O_3 . При недостатке кислорода образуется FeO .

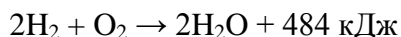
4. Вюстит – оксид железа (I). На самом деле имеет нестехиометрический состав $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$. При температуре около 500°C изменяются его магнитные свойства.
5. Магнитные наночастицы железа могут быть использованы в магнитных запоминающих устройствах, в медицине для лечения опухолей.

Платиновое огниво (2008, школьники, разминка)

Кузнецов Сергей Сергеевич

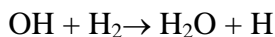
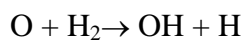
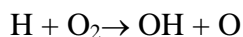
1. Смесь H_2 и O_2 с соотношением объемов 2:1 называют гремучей, потому что она может взрываться с сильным хлопком – большим изменением объемов реагирующих газов (было три моля смеси газов, а образуются два моля паров воды), так что при проведении опытов с гремучей смесью советуют держать рот открытым, чтобы сохранить барабанные перепонки!!

Эти смеси очень взрывчаты, реакции идут по уравнениям:



Сама смесь не взрывается при комнатной температуре, потому что молекулам не хватает энергии для начала реакции (энергии активации). А вот при нагреве молекулы переходят в возбуждённое состояние и тогда возможно образование радикала.

2. Платина действует как катализатор реакции, поставляя радикалы и снижая энергию активации за счет другого механизма (пути) ее протекания. При взаимодействии с платиной молекулы водорода один атом водорода связывается с платиной, а второй становится свободным, появляется атомарный водород, что делает возможным его реакцию с кислородом. Поэтому, возможно прохождение реакции в присутствии разогретой платины и при комнатных температурах. Затем температура платины поддерживается реакцией окисления и может увеличиваться, что может привести к взрыву.
3. Основные стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом представляют собой разветвляющиеся цепи:



Лауреат Нобелевской премии, академик Н.Н. Семёнов создал теорию цепных реакций, в которой предложил объяснение реакциям горения, в том числе и особенностям протекания реакции водорода с кислородом на основе разветвляющихся цепей. В результате указанных выше реакций вместо одного атома водорода появляется три свободных радикала (два атома водорода и гидроксид)

4. Платиновое огниво можно сделать по примеру водородного огнива: выпускать гремучий газ из сосуда так, чтобы его струя попадала на платиновую губку. Будет происходить возгорание. Краном перекрыть струю.

5. Палладий действует, как и платина, но менее эффективно. Железо и оксид хрома (III) в присутствии кислорода сами могут окисляться, поэтому в этой реакции они катализаторами уже не будут (катализаторы не должны образовывать продукты с реагирующими веществами).

Козлякова Екатерина Сергеевна

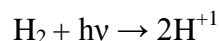
1. При наличии инициатора смесь водорода и кислорода взрывается, поэтому её и назвали гремучим газом. Взаимодействие H_2 и O_2 с образованием воды не происходит просто при столкновении молекул. Эта реакция является цепной и состоит из нескольких стадий. Для её «начала» необходимо наличие инициатора, которое привело бы к образованию активных атомов водорода. При комнатной температуре реакция взаимодействия водорода и кислорода идет, но очень медленно (потребуется миллиарды лет, чтобы она завершилась). Если же поднести спичку к такой смеси (спичка в данном случае – инициатор - источник высокой температуры), произойдет диссоциация H_2 , начнется неконтролируемая цепная реакция, произойдет взрыв.

2. Инициировать взаимодействие H_2 и O_2 может и действие катализаторов. Самым «лучшим» из них является платина.

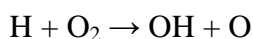
Причем, чем в более «раздробленном состоянии» катализатор, тем при меньших температурах начинается реакция. Платиновая проволока воспламеняет водородный гремучий газ при слабом нагревании, губчатая платина - при обыкновенной температуре, а в мелко раздробленном состоянии, в каком она находится, например, в пепле бумаги, напичканной перед сожжением так называемой нашатырной платиной ($PtCl_4 \cdot 2NH_4Cl$), даже при холоде - 20° .

3. Стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом:

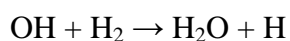
- 1) При нагревании или другом энергетическом воздействии молекулы H_2 в какой-то степени диссоциируют:



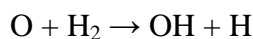
- 2) Активные атомы водорода реагируют с молекулярным кислородом, образуют два радикала – гидроксил и радикал кислорода (разветвление цепи):



- 3) Радикал гидроксила, взаимодействуя с молекулой водорода, образует воду и активный атом водорода:



- 4) Активный кислородный атом, полученный в реакции 2, взаимодействует с молекулярным водородом, образуя гидроксил и активный атом водорода:



В реакции 4, как видно образуется не МОЛЕКУЛА ВОДЫ, которая бы замкнула цепь, а радикалы, т.е. цепь разветвляется. Разветвление цепи приводит к возникновению лавинообразного процесса взаимодействия – происходит взрыв.

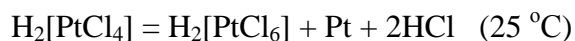
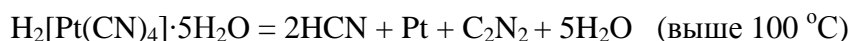
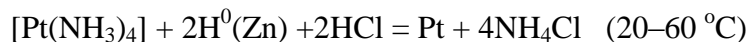
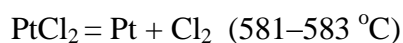
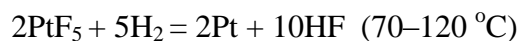
Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется, и гремучий газ взрывается.

4. Прибор для получения водорода соединить с краном, против которого установить трубочку с платиной. Когда кран будет открываться, выходящая из прибора струя водорода попадет в трубочку с платиной и воспламенится.
5. Реакция водорода с кислородом происходит со взрывом, если в смесь этих газов внести катализатор – металлический палладий. Железо входит в состав асбеста $(2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6(\text{Fe}, \text{Mg})^0 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, поэтому, наверное, оно будет вызывать тот же эффект, что и палладий. О воздействии оксида хрома на реакцию горения водорода мне не известно.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Реакция водорода с кислородом проходит по радикально-цепному механизму. Взаимодействие их в соответствующих количествах приводит к практически мгновенному выделению огромной энергии, возникает взрыв. Это и объясняет название «гремучий газ». Эта смесь не взрывается сама по себе, т.к. для того, чтоб реакция началась, нужно некоторое количество радикалов в смеси, а молекулы как кислорода, как водорода не образуют радикалов при комнатной температуре.
2. Платина же в данной реакции является катализатором, т.к. водород при соприкосновении с ней образует радикал.
3. Основные стадии взаимодействия водорода с кислородом:
 - 1) Инициирование, образование радикалов
 - 2) Взаимодействие радикалов с молекулами, рост цепи
 - 3) Разветвление цепи
 - 4) Обрыв цепи

4. Наночастицы платины получают в результате осаждения платины из ее растворимых соединений, а также при восстановлении ее соединений и термическом разложении ее солей. Например:



5. Если платину заменить на палладий, многого не изменится, т.к. их свойства во многом схожи. Если же заменить платину на железо, реакция значительно замедлится. С оксидом хрома (III) реакция будет проходить очень медленно и окисление будет холодным.

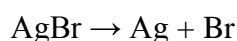
Серебро и галогены (2008, школьники, разминка)

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Выпадение осадков (дождя и снега) начинается с кристаллизации паров воды. Кристаллизация начинается на частицах, которые по своей функции называются зародышами. Зародыши-кристаллики растут и когда становятся тяжёлыми, то выпадают в виде осадков. Если воздух чистый, то кристаллизация начинается при достаточно низкой температуре, а вот в присутствии других веществ, особенно иодида серебра кристаллизация идёт уже при более высоких температурах. Обычно распыляют микронного размера иодид серебра. Но если распылить нанокристаллики иодида серебра, то эффект образования зародышей должен сохраниться, потому что просто нужны какие-то центры для конденсации.

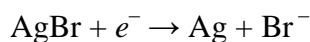
Наверное, в случае, если распылить ту же массу иодида серебра, но состоящую из сотни раз меньших частиц, то возрастёт в сотни раз число частиц, на которых формируются зародыши-кристаллики льда. Это приведёт к уменьшению размера кристалликов (а затем капель), так как на всех придётся меньшее количество воды. То есть капли будут меньше, а градины вообще тогда не смогут образоваться.

2. При экспозиции светочувствительного слоя фотоплёнки, содержащего соли серебра (иодид серебра или бромид серебра), происходит разложение соли серебра с выделением серебра, например:



Там, где на соль серебра действовал свет, образовались нанокристаллы серебра, которые в световой микроскоп не увидишь. Так формируется «скрытое изображение».

Вторая стадия – проявление скрытого изображения – сводится к химическому восстановлению галогенидов серебра на освещённых участках фотоматериала



Но важно, чтобы восстановитель действовал на облучённые светом микрокристаллы намного быстрее, чем на необлучённые. Это достигается благодаря тому, что образовавшиеся частицы металлического серебра оказывают каталитическое действие на реакцию химического восстановления. В результате проявления усиление скрытого изображения происходит в $10^5 \dots 10^{11}$ раз !!!

3. Фотографический проявитель – многокомпонентная смесь. Она содержит химический восстановитель (например, гидрохинон); вещество, создающее щелочную реакцию раствора (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH и др.); вещество, предохраняющее восстановитель от быстрого окисления кислородом воздуха

(обычно Na_2SO_3); вещество, устраняющее вуаль (чаще всего KBr). Проявитель растворяют в воде. Среди химических восстановителей в проявителе чаще всего используют гидрохинон. При этом одна молекула гидрохинона в присутствии сульфита натрия способна восстанавливать четыре атома серебра.

Если не добавлять в проявитель «замедлитель», то происходит восстановление и серебра, который не подвергался световой экспозиции. В результате на изображении появляется «вуаль», накрывающая всё изображение. В качестве замедлителя используют, например, бромид калия. Ионы брома скапливаются вокруг кристаллов AgBr и мешают восстановлению серебра.

Благодаря олимпиаде, я почти разобрался с тонкостями процесса изготовления фотографий.

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. В присутствии даже ничтожных количеств AgI в облаках образуются крупные водяные капли, которые и выпадают в виде дождя. «Работать» могут уже мельчайшие частицы иодида серебра размером всего 0,01 мкм. 0,01 мкм = 10 нм, а 10 нм, конечно, намного меньше, чем 100 нм, которые считаются пороговыми для наномира (дальше начинается макро). Поэтому при использовании даже нанокристаллического иодида серебра, эффект будет сохраняться. Кристаллическая структура решетки иодида серебра очень похожа на структуру кристаллов льда. Поэтому на частицах иодида серебра легко образуются кристаллы льда из переохлажденного пара.

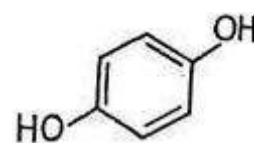
Структура решетки нанокристаллического иодида серебра отличается от структуры «макроиодида» (об этом – ниже, в ответе на вопрос об изменении температуры разупорядочивания), поэтому процесс образования капель будет иной. По моему предположению, поскольку структура решетки иодида изменится, то такого сильного эффекта конденсации уже не будет, и иодид будет в этом случае являться обычной «пылинкой» - ядром для конденсации, т.к. такого сильного средства решетки иодида серебра и льда уже нет.

2. Металлический лист (пластину) покрывают тонким слоем серебра и помещают в ящик, на дне которого насыпан порошок иода. Через небольшое время пары иода за счёт образования светочувствительного иодида серебра окрашивают серебряный слой пластины в красивый розовый цвет. Зерна иодидов серебра, состоящие из упорядоченно расположенных атомов серебра и иода при экспозиции на свету разрушаются под действием нескольких фотонов. Падающий фотон разрывает

связь между атомами серебра и иода в молекуле, и в результате освобожденный атом серебра соединяется с другими атомами серебра на поверхности зерна. Образовавшееся крошечное пятнышко серебра (нанокристалл) является носителем информации о том, что свет экспонировал эту часть пленки.

Под воздействием проявителя происходит наращивание слоя металлического серебра из скрытого изображения, возникшего в эмульсионном слое при экспонировании. При химическом проявлении главным компонентом проявителя является проявляющее вещество, которое восстанавливает галогенид серебра на экспонированных участках изображения.

3. Гидрохинон – кристаллический порошок. Хорошо растворим в воде. Имеет сильные восстановительные свойства, значит это то, что нужно для проявления фотографии! К тому же его можно применять в комбинации с метолом, это позволяет использовать эффект суперадитивности (вещества вместе имеют лучшие проявляющие свойства, чем порознь).



При проявлении наряду с переводом скрытого изображения видимое: восстанавливается и некоторая часть неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра. Они образуют почернение в фотографическом слое фотопленок – вуаль, уменьшающую контрастность изображения и различаемость темных деталей. Для устранения этого дефекта в проявляющий раствор вводят противовуалирующее вещество («замедлитель»), которое тормозит образование вуали и регулирует скорость проявления. Противовуалирующими свойствами обладают бромистый калий (KBr), йодистый калий, бензотриазол, нитробензимидазол и др.

4. Иодид серебра плавится при температуре 555 °С. Но уже при 146 °С происходит разупорядочивание Ag-подрешетки.

Энергия решетки кристалла в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов, и хотя зависит от всех сил взаимодействия в решетке, но главный вклад в общую энергию вносят силы взаимодействия ближайших соседей. Если решетка идеальна, т. е. последовательность чередования и взаиморасположения ионов нигде не нарушена, то энергия решетки распределена, в среднем, поровну между всеми ионами. Любое же нарушение решетки, т. е. правильного расположения ионов, означает нарушение попарного равновесия сил, и оно неизбежно облегчает ионам смещение из равновесного положения — притяжение со стороны одного соседа не уравновешивается полностью притяжением с противоположной стороны.

Следовательно, вблизи нарушения всегда происходит местное отклонение энергии от средней в сторону уменьшения, и в целом энтропия системы уменьшается.

При температуре больше 146 градусов иодид серебра проявляет совершенно несвойственные ему свойства: необычайная мягкость и пластичность.

5. Кристаллическая структура аэрозольных частиц йодистого серебра изменяется при уменьшении размера частицы. При размере свыше 7×10^{-6} см почти все частицы имеют кубическую структуру. Вблизи размера 5×10^{-6} см происходит фазовое превращение и все частицы меньшего размера имеют структуру гексагональной модификации иодида серебра. При изменении структуры кристаллической решетки для её разупорядочивания требуется уже большая (меньшая) энергия, поскольку изменяется сила притяжения между атомами, а значит и температура разупорядочивания будет изменяться (лишь в некоторых случаях она останется неизменной: когда суммарная энергия, требуемая для разупорядочивания «первоначальной» решетки будет равна суммарной энергии, требуемой для разупорядочивания «изменившейся» решетки). Кристаллы иодида серебра проявляют при этом необычные свойства - резкий рост электропроводности
6. Наноккомпозитные материалы обладают одной особенностью: свойства полученного композитного материала не складываются из свойств материалов или веществ, в него входящих. Т.е. свойства иодида серебра «отдельно» от основы из оксида кремния или алюминия будут отличаться от свойств композита, полученного нанесением того же иодида на основу из оксида кремния или алюминия.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Если взять нанокристаллический иодид серебра, также можно будет наблюдать данный эффект, но он будет иметь некоторые особенности. Т.к. кристаллы имеют наноразмеры, то молекулы воды будут образовывать как бы шары с кристаллами иодида, т.е. будут как бы обвалакивать их. Это чем-то похоже на мицеллообразование. Также будут грозы.
2. Светочувствительный слой фотопленки состоит из бромида серебра AgBr. При действии света AgBr разлагается:
$$2\text{AgBr} = 2\text{Ag} + \text{Br}_2$$
3. Нанокристаллическое серебро при взаимодействии с двумя эквивалентами гидрохинона образует окрашенный комплекс, который, увы, разлагается на свету. Для того, чтобы он не разлагался и используют «замедлитель»

4. При нагревании выше $136\text{ }^{\circ}\text{C}$ разупорядчивается кубическая решетка. Остается гексагональная решетка. Естественно энтропия изменяется, т.к. в новой решетке другая степень упорядоченности, а энтропия и есть мера упорядоченности веществ. Это вещество можно назвать наноклеточным, т.к. можно сказать, что лед – клетки для метана.

Нанолазеры (2008, школьники, химия)

Авторское решение (доцент А.А.Дроздов)

1. Наностержень условно можно представить в виде цилиндра. Его объем $V = \pi R^2 h = 3,14 \times (10^{-6} \text{ см})^2 \times 0,1 \text{ см} = 3,14 \times 10^{-13} \text{ см}^3$. Масса цилиндра $m = \rho V = 5,75 \times 3,14 \times 10^{-13} = 1,806 \times 10^{-12} \text{ г}$. $n(\text{ZnO}) = 1,806 \times 10^{-12} / 81 = 2,23 \times 10^{-14}$ моль. $n(\text{ZnO}) = n(\text{Zn})$, $N(\text{Zn}) = n \times N_A = 2,23 \times 10^{-14} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,34 \times 10^{10}$.
2. Некоторые простейшие способы получения оксида цинка:
 - $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$
 - $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$
 - $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{ZnO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
 - $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$
3. "Испарение" оксида цинка: небольшие количества паров оксида цинка («философская шерсть» по терминологии алхимиков) можно получить лазерным разогревом поверхности ZnO. Другой способ – испарение цинка ($t_{\text{кип}} \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$) и окисление паров цинка кислородом.
4. Для работы лазеров необходимо создание «инверсной заселенности», когда возбужденные носители заряда «скапливаются» на каком-то из уровней, чтобы потом «массово» вернуться в основное состояние. Увеличенное на порядки время жизни на таком уровне (подуровне), как правило, связано с квантовыми запретами на переход непосредственно с этого уровня на ближайший доступный (более низкий по энергии) уровень. В полупроводниковом лазере активная среда – это электронно-дырочный газ, а рабочей областью является р-п – переход. При подаче на анод полупроводникового диода положительного потенциала, происходит смещение электронов из n-области в р-область и обратный переход дырок. Электроны и дырки, оказавшиеся вблизи, спонтанно рекомбинируют с выделением фотона, то есть излучая свет. Если электрон и фотон находятся вблизи в течение времени, достаточного для прохождения через эту область фотона определенной (резонансной) частоты, возможна рекомбинация электрона и дырки с выделением второго фотона, обладающего теми же характеристиками, что и первый фотон. Полупроводниковый лазер представляет собой плоский р-п-переход большой площади. Он представляет собой тонкий полупроводниковый кристалл, верхний слой которого легирован по n-типу, а нижний – по р-типу. Торцовые грани кристалла параллельны и тщательно отполированы, образуя оптический резонатор. Фотон спонтанного излучения, многократно проходя вдоль резонатора, вызывает

лавину фотонов, то есть лазерное излучение. Длина излучения полупроводникового лазера зависит от ширины запрещенной зоны.

5. Нанолазеры – это высокоэффективные миниатюрные источники света. Они могут найти применение в микроанализе, медицине, системах хранения данных, дисплеях компьютеров. Подсчитано, что замена использующихся сегодня для записи на CD красных лазеров на нанолазеры, приведет к возрастанию плотности записи более чем в тысячу раз.

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Используем число Авогадро. В одном моле вещества $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул. Атомная масса цинка 65.39. Следовательно, масса моля цинка равна 65.39 г. Найдём массу наностержня, умножив его объём на плотность ρ . Объём равен $\pi d^2 h$, где d – диаметр, а h – высота. Масса равна $\pi d^2 h \rho = \pi (20 \text{ нм})^2 \cdot 1 \text{ мм} \cdot 5.75 \text{ г/см}^3 = 7.225 \cdot 10^{-12} \text{ г}$. Поделим теперь эту массу на массу моля и умножим на число Авогадро: $(7.225 \cdot 10^{-12} \text{ г} / 65.39 \text{ г}) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ атомов} = 6.65 \cdot 10^{10} \text{ атомов}$. То есть 66.5 миллиардов атомов в этом наностержне.
2. Методы:
 - 1) Газофазный CVD. Осаждение происходит из газовой фазы, в которой содержится и цинк, и кислород.
 - 2) Метод электрохимического осаждения. В электролите происходит развал.
 - 3) Метод анодного окисления.
3.
 - 1) Оксиды металлов могут сублимировать, не доходя до температуры плавления. Энергия сублимации достаточно мала.
 - 2) Метод электронно-лучевого испарения
 - 3) Метод лазерного импульсного испарения
 - 4) Метод катодного распыления. В этом методе оксид цинка будет бомбардироваться ионами аргона, например.
4. Принцип действия полупроводникового лазера фактически есть принцип работы светодиода. В основе всего р-п переход. Пропускание тока через р-п переход приводит к испусканию света, как результата рекомбинации электронов и дырок. В п/п лазере р-п переход помещается в резонатор, для того чтобы испускание света было синхронизованным.

5. Применение нанолазеров. Они прежде всего нужны там, где требуется изменение частоты излучения. Полупроводники, например, имеют постоянную частоту излучения. Чтобы иметь другую частоту, нужно взять другой полупроводник. Также возможны внутризонные переходы, что позволяет получать излучения в терагерцовом диапазоне. В этом диапазоне других источников излучения нет.

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Количество молекул оксида цинка (или N) равно количеству атомов цинка и равно произведению количества вещества на N_A (из школьной химии). Количество вещества (n) в свою очередь равно отношению массы физической (m) к массе молярной ($M = M_{Zn} + M_o = 65,39 + 15,9994 = 81,3894$ г/моль) этого в-ва. Остается найти массу физическую. Она равна произведению объема (V) на плотность (r). Объем же в свою очередь равен произведению площади основания (в данном случае – круг с радиусом 10 нм, $S = \pi c^2$, где c – диаметр пополам и равно 10 нм) на высоту h (она равна 1 мм).

В формульном виде цепочка выглядит так: $N = n \cdot N_A = (m/M) \cdot N_A = (r \cdot V/M) \cdot N_A = (r \cdot S \cdot h/M) \cdot N_A = (5,75 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) / 81,3894 \text{ г/моль} = 1,3359 \cdot 10^{10}$ атомов цинка.

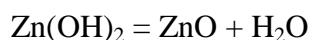
2. Получение оксида цинка:

- сжиганием паров цинка в кислороде («французский процесс»):

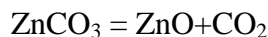


- термическим разложением соединений:

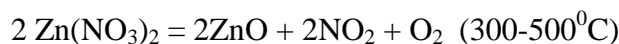
- гидроксида $Zn(OH)_2$



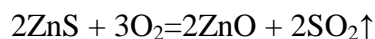
- карбоната $ZnCO_3$



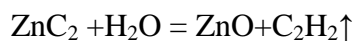
- нитрата $Zn(NO_3)_2$



- окислительным обжигом сульфида ZnS



- Карбид цинка разлагается с водой, образуя оксид:



3. Стеарат цинка $ZnC_{36}H_{70}O_4$ разлагается при нагревании с выделением едкого дыма и паров оксида цинка. При этом возможен взрыв, вызванный проникновением в воздух пылевых частиц из порошка или гранул.
- Фосфид цинка (ZnP_2) – темно-серые кристаллы или порошок с характерным запахом. Вещество разлагается при разогреве и при контакте с кислотами или водой с образованием токсичных и огнеопасных паров оксидов цинка и фосфора, а также фосфина.
4. В полупроводниковых лазерах волновая функция электронов определяется всем кристаллом полупроводника в целом. Принцип действия полупроводникового лазера можно легко понять с помощью рис.2.8.

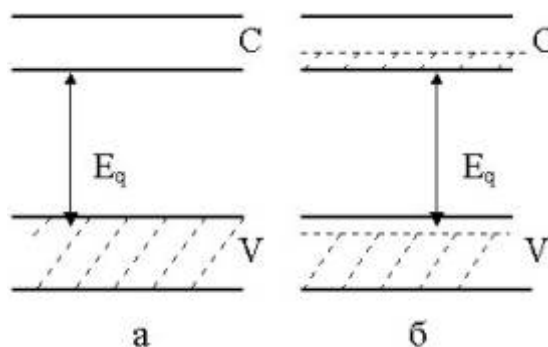


Рис. 2.8. Принципиальная схема полупроводникового лазера. C – зона проводимости; V – валентная зона, E_g – ширина запрещенной зоны.

При $T = 0$ К валентная зона будет заполнена полностью электронами, а зона проводимости пуста. Предположим далее, что каким-то образом электроны из валентной зоны будут заброшены в зону проводимости, где они за время $t = 10^{-13}$ с заполнят все нижние уровни, а оставшиеся электроны валентной зоны также заполнят все незанятые нижние уровни так, что вершина валентной зоны будет состоять из дырок (рис.2.8,б). При сваливании электронов назад в валентную зону испускаются фотоны (рекомбинационное излучение). А в случае вынужденного рекомбинационного излучения и при наличии подходящего резонатора возникает лазерная генерация.

Инверсию электронов (накачку) в полупроводниковых лазерах осуществляют различными путями. Например, иногда используют внешний электронный пучок или излучение другого лазера для поперечного возбуждения в объеме полупроводника. Наиболее удобным оказывается использование полупроводника в виде диода, по которому пропускают ток в прямом направлении. В этом случае инверсия электронов достигается в узкой (менее 1 мкм) полоске между p - и n -областями перехода.

Можно выделить два основных типа полупроводниковых лазеров, а именно: лазер на гомопереходе и лазер на двойном гетеропереходе (ДГ).

5. Нанолазеры могут найти применение в технологии фотолитографии сверхвысокого разрешения, которая станет необходимой при разработке микрочипов следующего поколения и биочипов. Найдут они применение и при разработке накопителей информации высокой плотности, дисплеев с высоким разрешением, оптических каналов связи, в фотонике и электронном химическом анализе.

Нанолазеры, работающие в режиме с высокой добротностью (характеристика колебательной системы, определяющая остроту резонанса и показывающая, во сколько раз запасы энергии в реактивных элементах контура больше чем потери энергии на активных), могут найти применение в крохотных чипах - оптических интегральных схемах. В режиме с умеренной добротностью лазеру нужно очень малое количество внешней энергии для преодоления порога генерации. В таком режиме та же технология может осуществить генерацию очень малого количества света, даже одного фотона.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Вычислим объем наностержня. $V = \pi(d/2)^2 \cdot l = 3.1416 \cdot 10^{-11}$. Зная, что $\rho = 5750$ кг/м³ найдем массу: $m = \rho V = 1.8064 \cdot 10^{-7}$ кг. Найдем количество вещества: $n = m/M_r = 2.2301 \cdot 10^{-6}$. Домножив на N_A получим количество атомов Zn: $N = 1.343 \cdot 10^{18}$ атомов
2. $2Zn + O_2 = 2ZnO$
 $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$
 $ZnCO_3 = ZnO + CO_2$
 $ZnSO_3 = ZnO + SO_2$
3. Нагреть электрической дугой до температуры плавления под пониженным давлением. Или испарить Zn на воздухе, тогда он прореагирует с O₂ и получатся пары ZnO в воздухе.
4. Когда на анод обычного диода подаётся положительный потенциал, то говорят, что диод смещён в прямом направлении. При этом дырки из *p*-области инжектируются в *n*-область *p-n* перехода, а электроны из *n*-области инжектируются в *p*-область полупроводника. Если электрон и дырка оказываются «вблизи» (на расстоянии, когда возможно туннелирование), то они могут рекомбинировать с выделением энергии в виде фотона определённой длины волны (в силу сохранения энергии) и фонона (в силу сохранения импульса, потому что фотон уносит импульс). Такой

процесс называется спонтанным излучением и является основным источником излучения в светодиодах.

5. Нанолазер может найти применение в наносчитывающих устройствах типа нано CD-ROMа (т.е. основанных на том же принципе, что и CD-диски), а также при проведении манипуляций с материей на наноуровне.

Нанотьюрма (2008, школьники, материаловедение)

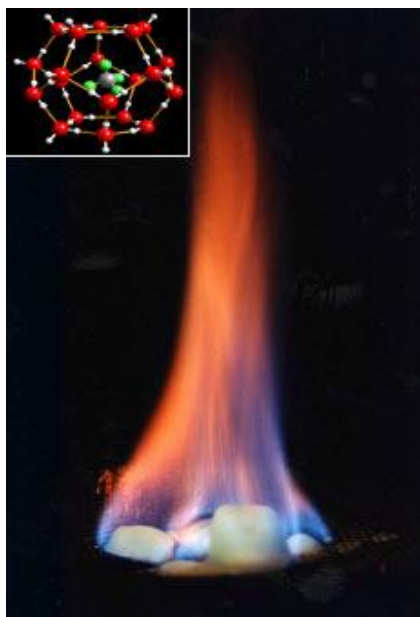
Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Один моль газа при н.у занимает объём 22.4 л. В одном моле содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Следовательно, на одну молекулу приходится объём, равный $22.4 \text{ л} / 6 \cdot 10^{23} = 3.73 \cdot 10^{-23} \text{ л} = 3.73 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Сторона куба такого объёма равна $(3.73 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3)^{1/3} = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 3.3 \text{ нм}$. Таким образом, расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях равно 3.3 нм, то есть это расстояние больше раз в десять самих молекул.

Каково будет расстояние между молекулами метана при этих же условиях? Хороший вопрос. Расстояние будет то же самое, так как моль метана занимает те же 22.4 л.

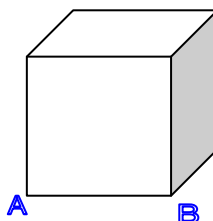
Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Среднее расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях порядка 10^{-8} м, то есть в десятки раз превышает размер молекул.
Поскольку метан – тоже газ, а известно, что газы при одинаковых условиях занимают один и тот же объём, то среднее расстояние между молекулами метана и между молекулами в воздухе будет примерно одинаково и равняется 10^{-8} м.
2. В структуре льда каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися от нее на одинаковых расстояниях, равных 0,276 нм и размещенных в вершинах правильного тетраэдра. Примерно такое же строение имеет и решетка алмаза. Но в нем расстояние между атомами еще меньше: около 0,15 нм.
3. Гидрат метана – супрамолекулярное соединение метана с водой. Устойчив при низких температурах и повышенных давлениях. В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы – гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, где M – молекула газа-гидратообразователя, n – число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n – переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры. (ин-ция о гидрате метана из доклада А.В.Шевелькова)



4. Газовый гидрат объёмом 1 см^3 может содержать до $160\text{—}180 \text{ см}^3$ чистого газа. Т.е. метана в нем в 170 раз больше по объему (среднее значение), чем в обыкновенном газе.

Рассмотрим, как уменьшается среднее расстояние между частицами при уменьшении объема на самом простейшем примере (куба) (на примере точек *A* и *B*).



При уменьшении объема куба в 3 раза, его сторона *AB* уменьшается в корень кубический из трех раз. При уменьшении в два раза – в корень кубический из двух раз. Тогда при уменьшении в 170 раз среднее расстояние уменьшится в корень кубический из 170 или примерно в 5,6 раз.

Тогда, если в газе среднее расстояние около 10^{-8} метра, то в гидрате метана среднее расстояние около 1,78 нм. Конечно, это значение совсем приблизительное и не учитывает особенностей строения решетки гидрата метана (принимается, что молекулы метана находятся в ней, как в вершинах куба).

По-моему, такие соединения можно назвать «наноклеточными». Во-первых, они организуются сами (и существуют в природе), во-вторых, они имеют строго-упорядоченную структуру на нанометровом уровне.

5. Катионные полупроводниковые клатраты – наноклеточные соединения для термоэлектрических применений. Если в гидратах основу трехмерной

кристаллической решетки составляют молекулы воды, то в полупроводниковых клатратах в ход идут атомы кремния, олова, германия, причем частично они могут быть заменены на непременные элементы, например, алюминий или теллур.

В пустотах решетки «хозяина» располагаются подвижные атомы или молекулы «гостя», способные колебаться внутри предназначенного для них объема. Их быстрое движение рассеивает фононы, которые служат проводниками тепла, тем самым, снижая теплопроводность. При этом поведение гостя никак не сказывается на электропроводности хозяина – ее обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Благодаря тому, что объединенные в один молекулярный ансамбль элементы действуют обособленно, появляется возможность оптимизировать свойства каждого из них.

Алешин Глеб Юрьевич

1. В одном литре воздуха при нормальных условиях находится $N_A/22.4 = 2.6884 \cdot 10^{22}$ молекул. Одна молекула занимает объем $1/2.6884 \cdot 10^{22} = 3.7197 \cdot 10^{-23}$ л = $3.7197 \cdot 10^{-26}$ м³. Тогда среднее расстояние между молекулами равно ребру этого кубика равно $\sqrt[3]{(3.7197 \cdot 10^{-26})} = 3.3381 \cdot 10^{-9}$ м.
Между молекулами метана расстояние будет то же самое, согласно закону Авогадро.
2. Плотность льда $\rho = 900 \text{ кг/м}^3 = 0.9 \text{ г/см}^3$, в 0.9 г находится $0.9/18 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 3.011 \cdot 10^{22}$ молекул, значит расстояние между молекулами льда приблизительно равно $\sqrt[3]{(1 \cdot 10^{-6}/3.011 \cdot 10^{22})} = 3.2144 \cdot 10^{-10}$ м.
3. При поглощении метана льдом образуются соединения, называемые клатратными. Между молекулами воды и метана ван-дер-ваальсовы связи. Кристаллическая решетка же этого вещества выглядит так же, как и решетка воды, только в центре есть одна молекула метана.
4. В таком льде расстояние между молекулами метана такого же порядка, что и между молекулами воды. Можно положить, что оно равно $3.3 \cdot 10^{-10}$ м.
5. В технике аналогичные соединения могут применяться в запоминающих устройствах, т.е. единицей памяти будет одна ячейка, если в ней есть атом, то это 1, если нет, то 0.

Кластерный нанокатализ (2008, школьники, материаловедение)

Авторское решение (проф. В.В.Еремин)

1. Из рисунка (к условию задачи) видно, как устроены гексагональные кластеры. n -ая оболочка состоит из $(2n+1)$ слоев, в которых атомы металла расположены по периметру. Центральный слой содержит наибольшее число атомов: $n + 1 + 4n + n - 1 = 6n$, затем сверху и снизу идут два слоя, у которых на три атома меньше, затем еще на три меньше, и так далее, до двух крайних слоев (верхнего и нижнего), которые включают $(n+1)(n+2)/2$ атомов. Всего в n -ой оболочке содержится

$$6n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (6n - 3k) + 2 \frac{(n+1)(n+2)}{2} = 10n^2 + 2 \quad (1)$$

атомов.

Общее число атомов металла в «магическом кластере», состоящим из n оболочек и одного центрального атома, равно:

$$1 + \sum_{k=1}^n (10k^2 + 2) = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1 \quad (2)$$

Доля атомов на поверхности: (3), превышает 30%, начиная с $n = 8$ (и меньше).

$$\frac{10n^2 + 2}{\frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1} \quad (3)$$

2. Атомный объем палладия:

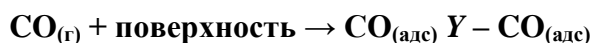
$$V_{\text{ат}} = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{106.4}{12.02 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.47 \cdot 10^{-23} \frac{\text{см}^3}{\text{атом}} \quad (4)$$

В кластере диаметром 2.05 нм содержится

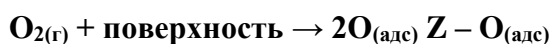
$$N = \frac{\frac{\pi d^3}{6}}{V_{\text{ат}}} = \frac{\frac{\pi}{6} (2.05 \cdot 10^{-7})^3}{1.47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомов.} \quad (5)$$

Это число близко к «магическому» числу 309 при $n = 4$. Можно считать, что данные кластеры имеют практически замкнутую оболочку.

3. X обозначает поверхность (точнее, адсорбционные центры на поверхности):



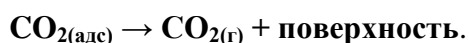
Молекула кислорода на поверхности катализатора диссоциирует на атомы:



Реакция окисления CO происходит на поверхности:



Молекулы CO_2 десорбируются с поверхности в объем и освобождают поверхность, тем самым катализатор регенерируется:

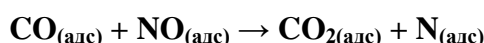


4. Суммарное уравнение реакции: $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{г})}$

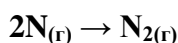
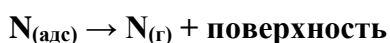
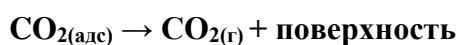
Само химическое превращение имеет место на поверхности наночастиц. Для этого молекулы должны на ней адсорбироваться:



Затем происходит реакция:

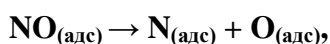


и продукты реакции покидают поверхность:

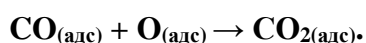


Реакция тормозится при больших количествах NO, поскольку тогда NO занимает все адсорбционные центры, и для оксида углерода не остается места на поверхности.

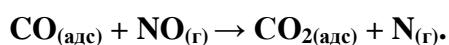
Возможны отклонения от этого механизма. Например, молекула NO на поверхности может диссоциировать:



и образующийся атом кислорода окисляет CO:



Еще возможен вариант, когда CO адсорбируется и реагирует с молекулой NO, находящейся в газовой фазе:



5. Запишем уравнения Аррениуса для констант скорости двух каталитических реакций:

$$\begin{aligned} k_{\text{кляст}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{кляст}}}{RT_{\text{кляст}}}\right) \\ k_{\text{моно}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{моно}}}{RT_{\text{моно}}}\right) \end{aligned} \tag{6}$$

По условию, константы скорости равны, откуда следует:

$$\frac{E_{\text{эласт}}}{RT_{\text{эласт}}} = \frac{E_{\text{моно}}}{RT_{\text{моно}}},$$

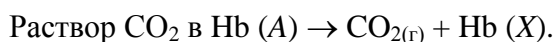
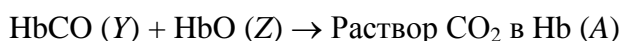
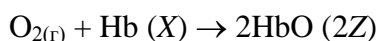
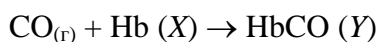
$$\frac{E_{\text{моно}}}{E_{\text{эласт}}} = \frac{T_{\text{моно}}}{T_{\text{эласт}}} = \frac{450}{300} = 1.5 \quad (7)$$

Энергия активации реакции окисления CO в присутствии нанокластеров уменьшается в 1.5 раза по сравнению с монокристаллами.

Кузнецов Сергей Сергеевич

3. Возможно, здесь записан механизм дыхания - переноса кислорода гемоглобином Hb крови (X) с образованием HbO (Z). Реакция гемоглобина с оксидом углерода приводит к образованию HbCO (Y).

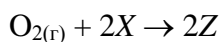
Взаимодействие HbO (Z) с HbCO (Y) приводит к повышению содержания CO₂ в гемоглобине (A), который затем выделяется в легких:



Механизм Лэнгмюра-Гиншельвуда заключается в том, что две частицы (две молекулы, два атома) чаще сталкиваются друг с другом, когда обе находятся на некоторой более крупной частице, по которой они перемещаются пока не столкнутся.

Правда, непонятно, как быть с неравенством гемоглобина в левой и правой частях в реакции $\text{O}_{2(г)} + \text{Hb} (X) \rightarrow 2\text{HbO} (2Z)$.

Вот если бы в условии стояла двойка во второй реакции перед X, то есть

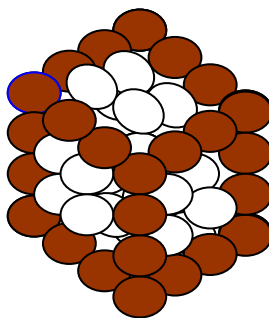


Но её там нет. Как же тогда уравнивать части уравнения?

6. Реакция CO + NO в присутствии нанокластеров палладия Pd₂₀₋₃₀ протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса не зависят от размера частиц Pd) (2 балла)

Козлякова Екатерина Сергеевна

3. Пусть внешний слой имеет форму куба (наверное, самый простейший случай). Тогда 1 оболочка содержит 8 атомов. При строении следующей оболочки к группам по четыре атома сверху, снизу, «по четырем бокам» (т.е. вместе $6 \cdot 4 = 24$ атомам) добавятся еще «атомы граней – их можно посчитать: по 12 на верхней и нижней гранях и 8 оставшихся на боковых ребрах. Тогда всего $6 \cdot 4 + 2 \cdot (4 \cdot 4 - 4) + 4 \cdot (4 - 2) = 56$ атомов на внешней оболочке.



Вторая оболочка кластера, коричневые атомы – «атомы граней»

Аналогично считаем для третьей оболочки: $6 \cdot 16 + 2 \cdot (6 \cdot 4 - 4) + 4 \cdot (6 - 2) = 152$ атома.

Логика счета можно определить так:

В последующем слое:

Во-первых, нужно «закрыть» предыдущий слой атомов. Для этого находим, сколько атомов было в предыдущей грани и умножаем на 6 (т.к. у куба 6 граней).

Во-вторых, нужно подсчитать, сколько атомов пойдет на заполнение ребер нового куба. Кол-во атомов, входящих в ребро будет равно $2n$, где n – номер оболочки (нетрудно заметить, если просто пронаблюдать кол-во атомов на 1 оболочке – 2 атома, 2-ой оболочке – 4 атома, 3-ей оболочке – 6 атомов и т.д.)

Тогда кол-во атомов, нужных для заполнения ребер на верхней грани $2n \cdot 4 - 4$ (4 вычитается, т.к. 4 атома входят в ребра дважды), столько же и на нижней грани. И еще остаются атомы, нужные для заполнения боковых ребер (без учета тех, которые входят и в верхние грани – их уже подсчитали). Их кол-во равно $4 \cdot (2n - 2)$ (4 боковых ребра, поэтому умножается на 4, 2 вычитается из $2n$ поскольку 2 атома каждого бокового ребра входят и в нижние или верхние ребра).

Остается выразить «во-первых» через n .

Грань первой оболочки – 4 атома

Грань второй оболочки – 16 атомов,

Грань третьей оболочки – 36 атомов,

Грань четвертой оболочки – 64 атома.

Легко заметить, что кол-во атомов грани равно $(2n)^2$

Но поскольку мы считаем грань предыдущей оболочки, то из n вычитаем единицу, тогда $4*(n-1)^2$

Найдем теперь кол-во атомов n -ой оболочки:

$$6*4*(n-1)^2 + 2*(2n*4-4) + 4*(2n-2) = 8(3n^2 - 3n + 1)$$

Общее число атомов металла в кластере – сумма атомов во всех оболочках:

$$8+56+152+\dots+8(3n^2 - 3n + 1).$$

К сожалению, на вопрос: «При каком максимальном n доля атомов на поверхности не превышает 30%?», я не придумала ничего лучше, чем просчитать все это вручную. Получилось, что при $n = 11$ доля атомов поверхности (2648) от общей суммы атомов (9648) составляет 27,44...%, а при $n = 10$ – 30,97...%.

Т.е. ответ на вопрос: при $n = 10$.

2. Рассчитаем объем сферы, образованной нанокластером палладия:

$$V_{\text{кластера}} = 4/3*\pi*1,025^3 \text{ нм}^3 = 4,51 * 10^{27} \text{ м}^3$$

Найдем массу такой частицы:

$$\text{Масса} = \text{Плотность} * \text{объем} = 12,02 * 10^6 \text{ г/м}^3 * 4,51 * 10^{-27} \text{ м}^3 = 54,2102 * 10^{-21} \text{ г}$$

Тогда по химическим школьным формулам количество атомов равно ($M_{\text{Pd}} = 106.42$ а.е.м.):

$$N = n*N_A = (m/M)*N_A = (54,2102 * 10^{-21} \text{ г}/106.42 \text{ г/моль}) * 6,02214179(30) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3*100 = 300, \text{ т.е. такой кластер содержит около 300 атомов палладия.}$$

Я думаю, оболочка таких кластеров заполнена не полностью, поскольку в задаче дается средний диаметр, а значит строение внешней оболочки – не совсем сфера. А раз не совсем сфера – то такая оболочка не совсем регулярна и «не заполнена». Хотя это только мое предположение.

Пусть первая оболочка кластера – один атом палладия. Тогда центр сферы кластера – центр этого атома. В этом случае радиус сферы второй оболочки – 3 радиуса атома палладия (радиус центрального атома и диаметр внешнего) и равен 0,411 нм. Рассчитаем кол-во входящих в него частиц по цепочке формул, описанной выше: получается или 19, или 20 атомов. Я пробовала таким же образом рассчитывать и дальше, но расчеты получаются совсем неточные, поскольку после второй оболочки неизвестно, на сколько будет прибавляться радиус (Т.к. атомы, засчет своего сферического строения будут частично «западать» в пустоты, образованные другими сферами, поэтому нельзя взять, что радиус кластера складывается из центрального радиуса и диаметров атомов каждой оболочки.) Но

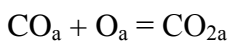
если все же исходить из этого предположения, то т.к. диаметр сферической частицы 2,05 нм, а радиус атома палладия 0,137 нм, то количество оболочек равно $2N + 1 = 2,05 / 0,137$
 $2N + 1 = 15$, $N = 7$, т.е. в таком кластере 7 оболочек.

3. Стадии окисления CO:

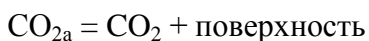
Сначала реагенты из газовой фазы адсорбируются на поверхность, причем адсорбция CO обратима, а кислорода – нет и молекула кислорода диссоциирует на атомы:



Затем на поверхности атомы кислорода присоединяются к молекулам CO:



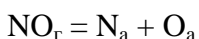
И последняя стадия: углекислый газ десорбируется с поверхности:



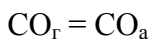
Тогда X – это поверхность кластера палладия, Y – адсорбированный CO, Z – адсорбированный O, а A – адсорбированный CO_2 .

4. $\text{NO} + \text{CO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$

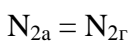
На поверхности палладия NO распадается на составляющие её атомы:



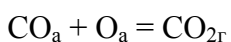
Также палладий адсорбирует CO:



После атомы азота образуют молекулу на поверхности палладия, а затем «улетают»:



Также и CO_a взаимодействует с O_a на поверхности кластера палладия, а после переходит в газ:



(К сожалению, действительный механизм реакции мне найти не удалось, поэтому все, что написано выше о механизме взаимодействия NO и CO придумано мной (кроме ин-ции о том, что палладий «разлагает» NO на отдельные атомы)).

По-моему, при больших количествах NO O_a начнет взаимодействовать, образуя молекулярный кислород, который будет покидать поверхность. Хотя при механизме окисления CO (в третьем вопросе) – происходит обратное:

молекулярный кислород наоборот распадается на атомы. Но это лишь мое предположение.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Заметим, что при каждом новом слое кол-во шаров равно квадрату предыдущего количества. Тогда кол-во шаров в упаковке n -ного поколения равно 5^n .
2. Объем кластера равен $V = 4/3\pi r^3 = 4.5109 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, масса кластера равна $m = \rho V = 5.4220 \cdot 10^{-23} \text{ кг}$, кол-во в-ва $n = 5.1151 \cdot 10^{-22}$, тогда кол-во атомов $N = 308$. Для того чтобы кластер имел заполненную оболочку, надо чтобы кол-во атомов удовлетворяло формуле из п.1. Но оно не удовлетворяет этому, поэтому внешняя оболочка недозаполненна.
3. $X = \text{Pd}$, $Y = \text{Pd}(\text{CO})$, $Z = \text{PdO}$, $A = \text{Pd}_2\text{CO}_2$
4. $2\text{CO} + 2\text{NO} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$
 $\text{CO} + \text{Pd} = \text{PdCO}$;
 $\text{Pd} + \text{NO} = \text{PdNO}$;
 $\text{PdNO} = \text{PdO} + 0.5\text{N}_2$;
 $\text{PdO} + \text{PdCO} = \text{Pd}_2\text{CO}_2$;
 $\text{Pd}_2\text{CO}_2 = 2\text{Pd} + \text{CO}_2$.
5. $E_a = -RT \ln(k/A)$, $\ln(k/A) = \text{const}$, $E_{a1}/E_{a2} = T_1/T_2 = 450/300 = 1.5$ раза

Образование углеродных нанотрубок (2008, школьники, химия)

Авторское решение (проф. М.В. Коробов)

1. Энтальпия образования равна энтальпии реакции образования соединения из простых веществ. В данном случае - из графита, который принят в качестве наиболее устойчивой модификации (стандартного состояния). В нашем случае $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{нанотрубка})}$. Ошибкой было считать, что энергия образования - это формирование нанотрубки из АТОМОВ углерода. Эта величина может быть измерена в единицах энергии на единицу массы. Величина (1*)

$$\Delta H_f^0(OT) \quad (1^*)$$

вероятно, будет величиной положительной. Именно положительная энтальпия делает нанотрубки термодинамически неустойчивыми относительно графита (по аналогии с фуллеренами).

2. Самый простой способ – определить энтальпию сгорания грамма нанотрубок с образованием CO_2 (2*), используя закон Гесса (сжигание в калориметре).

$$\Delta H_f^0(OT) = \Delta H_{\text{сгорания}}^0(\text{графит}) - \Delta H_{\text{сгорания}}^0(OT) \quad (2^*)$$

3. Возможный набор: (1)+(3)+(5)+(11). Хиральность однозначно определяет диаметр! (1)+(3)+(5)+(6) – правильный ответ, но жюри давало дополнительное очко тому, кто поставил (11) вместо (6).

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Энтальпия образования односторонней углеродной нанотрубки $\Delta_f H^0(OT)$ – это тепловой эффект реакции получения нанотрубки из графита, приведенный к стандартным условиям:



При получении OT энергия будет затрачиваться, т.е. это будет реакция с поглощением тепла $+\Delta_f H^0(OT)$.

2. Самым простым способом экспериментального определения $\Delta_f H^0(OT)$ будет измерение выделения энергии (тепла) при переходе углерода из состояния OT в графит в процессе нагревания. Эта энергия с противоположным знаком и будет равна ΔH_T (с учетом реакции (1)).
3. Энтальпия образования должна относиться к определенному типу OT, определяемому хиральностью нанотрубки. Однако, необходимо учитывать и такие

параметры, как температуру и внешнее давление, при которых определяется тепловой эффект образования ОТ.

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Энтальпия образования (теплота образования) – энтальпия реакции образования данного вещества из заданных исходных веществ. Буква f обозначает английское слово formation или образование, а значок 0 над H – что энтальпия образование относится к стандартной для химической реакции величине – 25°C .

Энтальпия образования простых веществ равна нулю. Но хотя углеродная нанотрубка и состоит из одного углерода (вроде бы простое вещество), но считать, что её энтальпия образования равна нулю нельзя, поскольку если вещество имеет несколько аллотропных модификаций, то ЭО равна нулю только для самого устойчивого вещества (для всех модификаций углерода – это графит).

Энтальпия образования одностенной углеродной нанотрубки – это энергия, которая выделится (поглотится) в результате образования УНТ из графита (по закону Гесса тепловой эффект химической реакции определяется разностью энергетических состояний продуктов и реагентов и не зависит от пути реакции, поэтому независимо, каким образом получалась нанотрубка, суммарная энтальпия реакций её получения все равно будет равна энтальпии её образования из графита.

Поскольку энтальпия графита равна нулю (простое в-во), то энтальпия образования одностенной углеродной нанотрубки будет равна энтальпии самой нанотрубки.

Единицы измерения энтальпии образования – Дж/г, Дж/моль.

В моем понимании, если во время реакции энергия выделилась, то значит сумма энтальпий веществ реагентов реакции больше суммы энтальпий веществ продуктов реакции, а тогда в полученном веществе (в данном случае, в одном «веществе» - одностенной углеродной нанотрубке) «не хватает» энергии по сравнению с веществами реагентами. И т.к. этой энергии «не хватает», то энтальпия образования отрицательна.

А т.к. в случае выделения она отрицательна (когда перед выделившейся энергией в реакции ставится +), в случае поглощения – положительна (когда в реакции ставится -), то перед энтальпией в реакции нужно поставить знак -. Тогда реакция будет выглядеть так:

$n\text{C} = (25^{\circ}\text{C}) C_n - \Delta_f H^0(\text{ОТ})$ (25°C – это значит, что реакция протекает при 25°C Цельсия).

Я не знаю, как обозначается нанотрубка в реакции, поэтому приняла её за C_n .

Энтальпия образования фуллерена-60 составляет приблизительно 42.5 кДж/моль, а C_{70} – 40.3. Поскольку углеродные нанотрубки родственны фуллеренам и по структуре и по некоторым свойствам, то, я думаю, энтальпия их образования будет такой же по знаку, как и фуллеренов, т.е. положительна. Кстати, это говорит о том, что они менее стабильны, чем графит, т.к. более стабильной является система, энергия которой меньше. А поскольку при образовании фуллеренов (как и нанотрубок) энергия поглощалась, значит в них энергии больше, чем в графите, а тогда они менее стабильны.

2. -
3. Важными незаменимыми величинами, на мой взгляд, являются:
 - 1) температура,
 - 3) внешнее давление,
 - 6) диаметр нанотрубки,
 - 9) площадь поверхности,
 - 10) константа скорости химической реакции,
 - 11) хиральность нанотрубки.

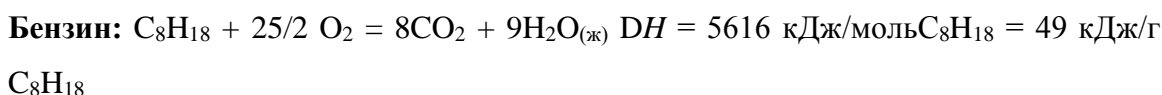
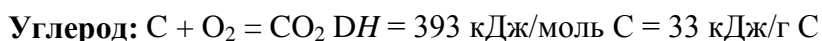
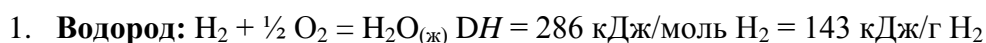
Диаметр и площадь поверхности позволяют узнать геометрию нанотрубки (длина, по-моему, не нужна, потому что её можно найти из площади поверхности), температура, давление и константа химической реакции всегда являются важнейшими величинами для определения энергии. Хиральность нанотрубки влияет на её свойства, поэтому она тоже важна.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Энтальпия образования трубки – энтальпия реакции образования нанотрубок из одного моля графита: $C_2 = C_{трубка} - \Delta H$. В кДж/моль. Энтальпия будет иметь положительный знак, т.к. графит устойчивее трубок.
2. Самый простой метод определения энтальпии образования трубки – сжечь в калориметре, измерить теплоту реакции, при этом $Q = -\Delta H$, зная энтальпию образования CO_2 вычислить энтальпию образования трубки.
3. Температура, плотность, диаметр, длина, внешнее давление, хиральность.

Нанотрубки для водородной энергетики (2008, школьники, химия)

Авторское решение (проф. В.В.Еремин)



Водород имеет **наибольшую удельную** теплоту сгорания.

2. Для реакции

$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, которая протекает в водородном топливном элементе, изменение энергии Гиббса при 298 К равно:

$$DG = DH - TDS = -286 - 298 \times (-163 \times 10^{-3}) = -237 \text{ кДж/моль } \text{H}_2 = -119 \text{ кДж/г } \text{H}_2.$$

Работа, совершенная при сгорании 1 кг H_2 с КПД 50%, равна $119 \times 10^3 \times 0.5 = 59 \times 10^3$ кДж.

Расстояние равно работе, деленной на силу трения:

$$l = \frac{W}{F_{\text{тр}}} = \frac{W}{k_{\text{тр}} mg} = \frac{59 \cdot 10^6}{0.1 \cdot 1000 \cdot 9.8} = 60200 \cdot \text{м} = 60 \cdot \text{км}.$$

3. Наибольшая массовая доля водорода – в метане, CH_4 . Она составляет 25%.

Водород (100% водорода) – простое вещество!

4. Каждый атом углерода в графите или нанотрубке может присоединить один атом водорода. В этом случае массовая доля водорода максимальна и равна $1 / (1+12) = 0.077 = 7.7\%$.

Пусть 1 моль C присоединил x моль H , тогда массовая доля водорода составит

$$\omega(\text{H}) = \frac{x}{x+12} = 0.065,$$

откуда $x = 0.83$. Доля связанных атомов углерода составит 83%, то есть примерно 5/6.

5. Нанотрубка имеет форму цилиндра длиной l и диаметром d . Объем трубки $V = \pi d^2 l / 4$, ее поверхность $S = \pi d l$. Число шестиугольников на поверхности трубки равно отношению площади трубки к площади шестиугольника

$$N_{\text{шестиуг.}} = \frac{S}{S_{\text{шестиуг.}}} = \frac{\pi d l}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0.142^2} = 60 d l.$$

Каждый атом углерода принадлежит трем шестиугольникам, следовательно на один шестиугольник приходится $6/3 = 2$ атома углерода, значит общее число атомов С в нанотрубке: $N_C = 120dl$.

Найдем число молекул водорода. Известно, что шары при плотнейшей упаковке занимают 74% от объема пространства. Число шаров в полости трубки равно отношению 74% объема трубки к объему молекулы

$$N_{H_2} = \frac{0.74 \cdot V}{V_{H_2}} = \frac{0.74 \cdot \frac{\pi d^2 l}{4}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot 0.3^3} = 41d^2 l$$

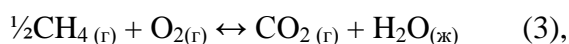
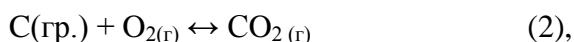
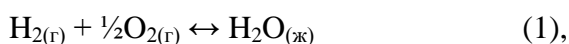
Массовая доля водорода

$$\omega(H_2) = \frac{2N_{H_2}}{2N_{H_2} + 12N_C} = \frac{82d^2 l}{82d^2 l + 1440dl} = \frac{d}{d + 17.6}$$

где d выражено в нм. При диаметре 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15%.

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Запишем реакции сгорания:



Значения теплот образования CO_2 и H_2O (реакции (1) и (2)) можно найти в справочной литературе:

$$\Delta H^\circ_{обр.} H_2O_{(ж)} = -285,83 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^\circ_{обр.} CO_{2(g)} = -393,51 \text{ кДж/моль}.$$

Реакции (3) и (4) являются реакциями сгорания метана и октана, их теплоты сгорания равны:

$$\Delta H^\circ_{сгор.} CH_{4(g)} = -890,31 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^\circ_{сгор.} C_8H_{18(ж)} = -5470,58 \text{ кДж/моль}.$$

Для расчета удельной теплоты сгорания поделим на соответствующие молекулярные массы: 1 моль $H_2 = 2,016$ г;

$$\Delta H^\circ_{сгор.} H_2 = (-285,83 \text{ кДж/моль})/2 \text{ (г/моль)} = -141,78 \text{ кДж/г};$$

Аналогично,

$$1 \text{ моль } C = 12,011 \text{ г}; \quad \Delta H^\circ_{сгор.} C = (-393,51 \text{ кДж/моль})/12,011 \text{ (г/моль)} = -32,76 \text{ кДж/г};$$

1 моль $\text{CH}_4 = 16,043 \text{ г}$; $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{CH}_4 = -55,50 \text{ кДж/г}$;

1 моль $\text{C}_8\text{H}_{18} = 114,232 \text{ г}$; $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{C}_8\text{H}_{18} = -47,98 \text{ кДж/г}$.

Удельные теплоты сгорания располагаются в следующем порядке:

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{H}_2 = -141,78 \text{ кДж/г}$;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{CH}_4 = -55,50 \text{ кДж/г}$;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{C}_8\text{H}_{18} = -47,98 \text{ кДж/г}$;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{C}_{\text{гр.}} = -32,76 \text{ кДж/г}$.

Как видно, наиболее энергоемким является водород.

У водорода удельная теплота сгорания почти в три раза превосходит эту величину у других веществ.

2. Уменьшение энергии Гиббса в реакции сгорания водорода $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} \text{H}_2 = -141,78 \text{ кДж/г}$) можно определить по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, где ΔS – изменение энтропии реакции, равной S образования воды. Из справочника находим, что $S^\circ_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 69,95 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ или $4,37 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$. Температуру T принимаем равной $25^\circ \text{C} = 298 \text{ К}$. Тогда максимальная работа топливного элемента в расчёте на 1 кг равна $\Delta G = 1 \text{ кг} \cdot (-141780 - 298 \cdot 4,37) \text{ Дж/г} = -143082,2 \text{ кг} \cdot \text{Дж/г}$ или $-143,08 \cdot 10^6 \text{ Дж}$. За счет этой энергии автомобиль совершит работу $A = \text{кпд} \cdot 0,1 \cdot P \cdot S$, где P – вес автомобиля, а S – пройденный путь, $0,1$ – коэффициент трения. Тогда $S = \Delta G / (\text{кпд} \cdot 0,1P) = 143,08 \cdot 10^6 \text{ Дж} / (0,5 \cdot 0,1 \cdot 9,8 \text{ (м/с}^2) \cdot 1000 \text{ кг}) = 292 \cdot 10^3 \text{ м} = 292 \text{ км}$.

На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд глобальных технических проблем, главная из которых – компактное и безопасное хранение водорода.

Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулирующей способности углерода $63 \text{ кг H}_2 / \text{м}^3$ ($6,5 \text{ мас.}\% \text{ H}_2$). С тех пор началась и сейчас достигла апогея гонка за процентами водорода. На сегодня рекордный материал содержит $18 \text{ мас.}\% \text{ H}$.

3. Очевидно, что наибольшая массовая доля водорода будет в соединениях с легкими элементами, которые располагаются в первом периоде: LiH , BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF . Кроме того, чем больше водорода в соединении, тем выше его массовая

доля. Посчитаем отношение [атомн.масса Н/(атомн. масса Н + атомн. масса др.элемента)]:

в гидриде лития LiH - $1,008/(1,008+6,941) = 0,127$;

в гидриде бериллия BeH₂ - $(2 \cdot 1,008)/(2 \cdot 1,008+9,012) = 0,183$;

в гидриде бора B₂H₆ - $(3 \cdot 1,008)/(3 \cdot 1,008+10,81) = 0,219$;

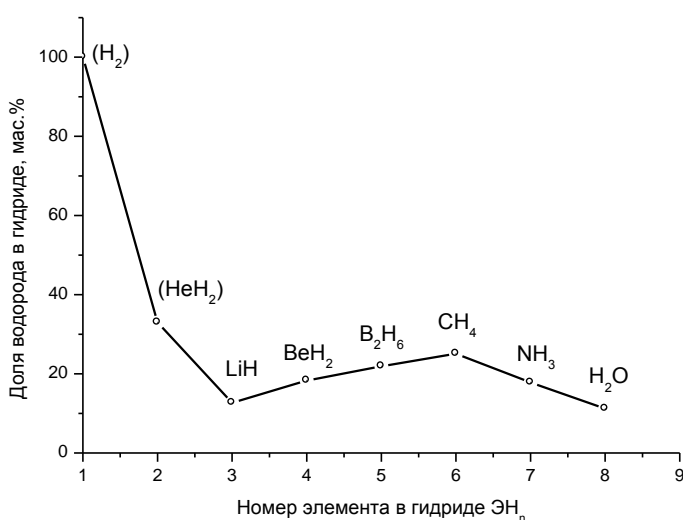
в гидриде углерода - метане CH₄ - $(4 \cdot 1,008)/(4 \cdot 1,008+12,011) = 0,251$;

в гидриде азота – аммиаке NH₃ - $(3 \cdot 1,008)/(3 \cdot 1,008+14,007) = 0,178$;

в гидриде кислорода – воде H₂O - $(2 \cdot 1,008)/(2 \cdot 1,008+16,00) = 0,112$;

в гидриде фтора – фториде водорода - $1,008/(1,008+18,998) = 0,050$.

Однако, если бы удалось получить устойчивый гидрид гелия HeH₂, то массовая доля водорода в нем составила бы $(2 \cdot 1,008)/(2 \cdot 1,008+4,003) = 0,33$. На рисунке представлена зависимость массового процента водорода от номера элемента в двух первых периодах таблицы Д.И. Менделеева.



Изменение содержания водорода в гидридах элементов I и II периодов

Из приведенных результатов следует, что наивысшая массовая доля водорода в метане CH₄ – 0,251 (≈ 25%)

- Поскольку в нанотрубке каждый углерод связан тремя ковалентными связями с другими углеродами, у него остается только одна ковалентная связь для присоединения водорода. В получившемся соединении массовая доля водорода $1.008/(1.008+12,011) = 0.08$, т.е 8%. Если массовая доля водорода составляет только 6,5%, то доля связанных с водородом атомов углерода составляет 81.25% (то есть $6.5/8$).
- Из геометрических представлений следует, что ван-дер-ваальсово взаимодействие на поверхности нанотрубки может осуществляться, когда атом водорода

расположен над центром гексагена, образованного атомами углерода. Каждый атом углерода образует три химические связи и относится к трем соседним ячейкам, то есть принадлежит гексагену на 1/3, поэтому условно можно считать, что из шести атомов углерода в шестиугольной ячейке только $6/3 = 2$ атома углерода относятся к атому водорода, т.е. условная формула такого «ван-дер-ваальсового соединения» - C_2H . Если молекула H_2 закрепится только одним атомом на поверхности нанотрубки, то массовая доля в этом случае составит - $(2 \cdot 1,008)/(2 \cdot 1,008 + 2 \cdot 12) = 0,077$ или 7,7%. Если молекула H_2 закрепляется каждым из двух атомов в соседних шестигранных углеродных ячейках, то массовая доля H_2 будет почти в 2 раза меньше - $1,008/(1,008 + 2 \cdot 12) = 0,040$ или 4,0%.

6. 1) база данных ИВТАН: <http://www.chem.msu.ru/handbook/ivtan/welcome.html>,
- 2) база данных NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Сравним удельные теплоты сгорания, расположив их в порядке убывания:

Водород – 120900 кДж/кг

Бензин (C_8H_{18}) – 44427 кДж/кг

Метан – 28720 кДж/кг

Углерод (графит) – 32750 кДж/кг.

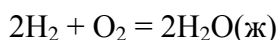
Удельная теплота сгорания водорода почти втрое выше, чем у бензина. Поэтому водород – наиболее энергоемкое топливо.

2. Изменение энергии Гиббса реакции равно:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Т.е. для решения задачи нужно найти все неизвестные в правой части.

В реакции



Энтродия водорода = 130,6, энтропия кислорода = 205,1, энтропия воды = 69,9

Тогда энтропия реакции:

$$\Delta S = \sum S_{np} - \sum S_{реаг} = 2 \cdot 69,9 - (2 \cdot 130,6 + 205,1) = -326,5 \text{ Дж/К}$$

Энтальпией образования вещества $\Delta_f H$ называется энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из соответствующих простых веществ.

Энтальпия образования 1 моль H_2O (ж.) $\Delta_f H = -285,8$ кДж/моль (при 298 К)

Тогда $\Delta H = n \cdot \Delta_f H = 500 \cdot (-285800) = -142900000$ Дж, где n – количество вещества воды (по реакции количество вещества H_2O равно количеству H_2 , поэтому я нашла количество моль воды, приравняв его к количеству моль

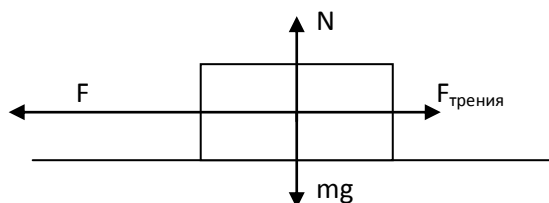
водорода, которое, в свою очередь, нашла, разделив физическую массу водорода (по условию – 1 кг) на молярную (2 г/моль)

Теперь подставим все в формулу:

$\Delta G = \Delta H - T^* \Delta S = -142900000 - 298 * (-326,5) = -142802703$ Дж. Т.к. в задаче сказано, что изменение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, то 142802703 Дж и есть эта работа.

(Приношу извинения жюри олимпиады, если по пути решения сделала недопустимые или ОЧЕНЬ грубые ошибки. Об энтальпии, энтропии и энергии Гиббса впервые услышала на этой олимпиаде, разбиралась сама, поэтому в решении могут быть глупые и грубые ошибки.)

Т.к. КПД электродвигателя 50 %, то половина полученной выше работы пойдет «на движение». И в то же время, эта половина работы равна разности работы силы тяги двигателя и работы силы трения.



$$A_{\text{полученная}}/2 = A_{\text{силы тяги}} - A_{\text{силы трения}} = (F_{\text{тяги}} - F_{\text{трения}}) * S$$

По второму закону Ньютона:

$$ma = F - F_{\text{трения}}, \text{ где сила трения равна}$$

$F_{\text{трения}} = N * \mu = mg\mu$, т.к. если рассматривать ось ОУ (вертикальную), то получается, что $N - mg = 0$ или $N = mg$ (m – масса машины, μ – коэффициент трения).

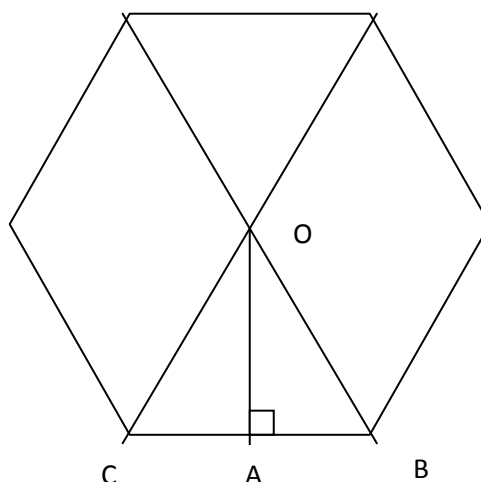
Максимальная сила тяги двигателя автомобиля с задним приводом 5 кН

$$\text{Тогда } ma = 5000 - 1000 * 10 * 0,1 = 4000 \text{ Н}$$

$$\text{Тогда } S = 142802703 / (2 * 400) = 178503,37875 \text{ м или около } 180 \text{ км!}$$

3. В метане. Массовая доля водорода в нем – 25 %.
4. Хемосорбция нанотрубок очень велика: на каждый атом углерода в нанотрубке возможно адсорбировать один атом водорода. Поэтому количество водорода в нанотрубках теоретически может быть равно 50 %. Тогда массовая доля водорода: 12:1, т.е. 7,69 %. Если n – количество атомов углерода в нанотрубке, а k – количество атомов водорода, то $(12 * n + 1 * k) * 0,065 = k = 0,834n$. Т.к. доля атомов углерода, связанных с водородом равна (наоборот) доле атомов водорода, связанных с углеродом или кол-ву атомов водорода вообще, то значение $0,834n$ и есть искомое значение, т.е. доля связанных атомов углерода около 83,4 %.

5. Поперечное сечение нанотрубки – правильный многоугольник. Причем известен и его диаметр, и его сторона. Рассмотрим это поперечное сечение.



Каждый правильный многоугольник можно разбить на столько правильных треугольников, сколько в нем сторон. Один из таких треугольников обозначим OCB . Синус угла AOB равен AB/OB , где AB – половина стороны CB , по условию равной $0,142$ нм, а OB – радиус или $d/2$. $\sin COB = 2\sin AOB * \cos AOB$, где $\cos AOB = \sqrt{1 - \sin^2 AOB}$

Сделаем замену $\sin COB = a$, где $A = 2 * 0,142 * 10^{-9} * \sqrt{1 - (0,142 * 10^{-9} / d)^2} / d$

Пусть число и некрасивое, но оно состоит из одних известных чисел.

В то же время, если поделить весь угол O (360 градусов) на угол COB , то можно получить количество образованных равных треугольников \Rightarrow количество сторон в многоугольнике \Rightarrow количество вершин в многоугольнике \Rightarrow количество атомов углерода в сечении.

$$N_l = 2\pi / \arcsin A$$

Это важно не только для определения количества атомов углерода в нанотрубке (N), но и для определения объема внутренней полости.

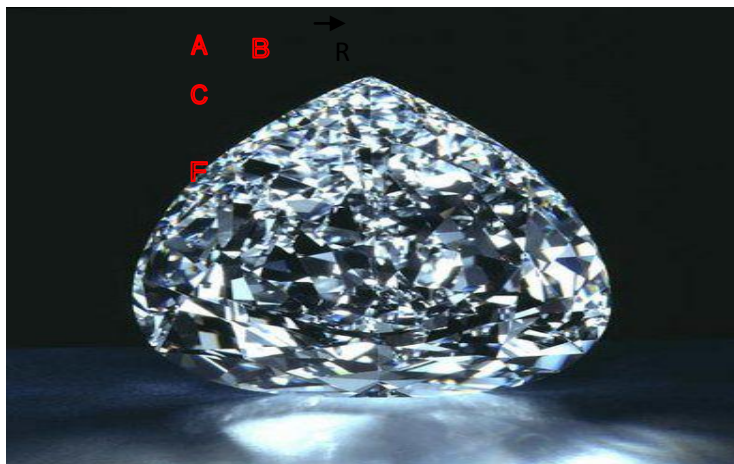
Длина нанотрубки складывается из суммы

- 1) произведения длины отрезка AC (красном на нижнем рисунке) на кол-во отрезков такой длины, «попадающихся» на пути продольного сечения;
- 2) произведения длины отрезка CF на кол-во отрезков такой длины, «попадающихся» на пути продольного сечения;

Длина отрезка CF в два раза больше длины отрезка AC (диагональ, проходящая через центр в правильном шестиугольнике)

Наиболее простой случай когда кол-во отрезков, равных AC совпадает с кол-вом отрезков, равных CF . Тогда, если G – это кол-во, то длина нанотрубки равна $(AC +$

$CF) * G = L$ (L по условию – длина нанотрубки), откуда G равно $G = L/(3a) = L/(3 * 0,142 * 10^{-9})$. А кол-во многоугольников (исследованных выше) в продольном сечении тогда равно $2G$.



Тогда кол-во атомов углерода в нанотрубке равно:

$$N = N_l * 2G = 4\pi L / (\arcsin A * 3 * 0,142 * 10^{-9})$$

Теперь следует найти объем внутренней полости.

Объем внутренней полости равен: $V = N * 1/2 * (d/2)^2 * A * L$, ($1/2 * (d/2)^2 * A$ – площадь треугольника COB с верхнего рисунка)

Если предположить, что молекулы водорода ну уж СОВСЕМ плотно упакованы, то их суммарный «объем» равен V . Объем молекулы водорода = $4/3 * \pi * 0,3^3 * 10^{-27}$. Поделим объем внутренней полости на объем водорода: $K = 3,47 * N * d^2 * A * L * 10^{27}$ – это количество молекул водорода. Тогда составим уравнение, где M – искомая величина массовой доли водорода: $(2K + 12N) * M = 2K \Rightarrow$

Ответ:

$$M = 2K / (2K + 12N), \text{ где}$$

$$K = 3,47 * N * d^2 * A * L * 10^{27}$$

$$N = 4\pi L / (\arcsin A * 3 * 0,142 * 10^{-9})$$

$$A = 2 * 0,142 * 10^{-9} * \sqrt{1 - (0,142 * 10^{-9} / d)^2} / d$$

А если нужно найти эту величину в процентах, то умножить M на 100.

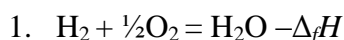
6. Композиты на основе металлического титана могут поглощать до 12,4 % водорода по массе.

Новый метод был предложен командой из двух ученых - отца и дочери Дэвида и Уэнди Мао. Они поместили в камеру высокого давления, применяющуюся для синтеза искусственных алмазов, смесь из воды и водорода. В ходе одного из опытов, при давлении около 20000–30000 атмосфер и температуре -196 °С, в камере образовалось вещество клатрат-гидрат водорода. Оно представляет собой лед,

который, перед тем как замерзнуть, поглотил значительной объем водорода. Самым важным является то, что эта замерзшая водородно-водяная смесь сохраняет устойчивость при понижении давления вплоть до атмосферного и повышении температуры до $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это значит, что для хранения "топливного льда", который при таянии выделяет значительное количество водорода, достаточно охладить его дешевым жидким азотом.

Чтобы найти новый способ хранения водорода на борту транспортных средств, физики обратили внимание на боран аммиака, способный впитывать водород и отдавать его при нагреве менее, чем до 80 градусов Цельсия. Однако скорость выхода водорода у этого материала очень мала. Авторы новой работы открыли, что в масштабе наночастиц тот же боран аммиака выпускает водород в сто раз быстрее. Однако, чтобы получить возможность практического применения этого открытия, нужно было найти способ создания крупных "кусков" из этого материала в нанофазе.

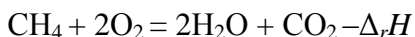
Алешин Глеб Юрьевич



$$\Delta_f H (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -241.826 \text{ кДж/моль}$$

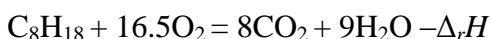
$$\Delta_f H (\text{CO}_2) = -393.51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H = -241.826 \text{ кДж/моль} = -120.913 \text{ кДж/г}$$



$$\Delta_f H (\text{CH}_4) = -74.600 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H = -802.562 \text{ кДж/моль} = 50.160 \text{ кДж/г}$$



$$\Delta_f H (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -255.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H = -3148.08 - 2176.434 + 255.2 = -5069.314 \text{ кДж/моль} = -44.4677 \text{ кДж/г.}$$

Из этих расчетов очевидно замечаем, что наибольшей удельной энергоемкостью обладает водород.

2. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$

$$\Delta H = -285.83 \text{ кДж/моль}, \Delta S = S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{H}_2) - 0.5S(\text{O}_2) = 188.72 - 130.52 - 0.5 \cdot 205.04 = -44.32$$

$$\Delta G = -285830 + 298 \cdot 44.32 = -272622.64 \text{ Дж}, n(\text{H}_2) = 1000/18 = 55.5555, A_{\text{max}} = 15145687.08 \text{ Дж}$$

$$A = 7572843.54, A = FS, S = A/F, F = \mu N = \mu mg = 1000H, S = 7572843.54/1000 = 7572.84354 \text{ м}$$

3. В H_2 !!! Она равна 100 %!!! (даже не спорьте, вопрос звучал именно так)
4. Если все атомы углерода будут связаны с H, то простейшая формула такой трубки будет CH , тогда массовая доля водорода будет равна $1/13 = 0.0769$ или 7.69 %. Если доля водорода равна 6.5 %, то доля связанных с водородом углеродов $6.5/7.69 = 0.8453$ или 84.53 %.
5. Найдем объем трубки: $V_{трубки} = \pi l d^2 / 4$
6. Баллон: преимущества – классика, цена, простота, проверено временем=), недостатки – малая масса водорода внутри, тяжелый (в смысле много весит), взрывоопасность.
Адсорбция водорода в металлическую решетку благородных металлов: преимущества – относительно большая удельная масса, недостатки – дороговизна, сложность извлечения водорода из решетки.
Хранение в химических соединениях (например в воде): преимущества – безопасность, легкость, недостатки – сложность получения из них водорода (получение электролизом).

Фуллерен в медицине (2008, школьники, химия)

Авторское решение (М.В. Коробов)

1. Фотофизические свойства – значительное время жизни электронновозбужденного состояния C_{60} , образование за счет сенсбилизации *синглетного кислорода*, который используется в фотодинамической терапии; Склонность к реакциям нуклеофильного присоединения – захват свободных радикалов, антиоксидантная активность; Особое строение молекулы – наличие внутренней полости у молекулы C_{60} , возможность синтеза эндоэдральных соединений, соединение с гадолинием – контрастное вещество в магнитно-резонансная томографии, Гидрофобность + внешний размер молекулы – молекула физический блокирует гидрофобный активный центр ВИЧ-протеазы.
2. Малоновая кислота (химическая модификация фуллерена, пришиты гидрофильные группы); $(C_{12}H_{25}SO_4Na)$ (поверхностно-активное вещество, образует с фуллереном мицеллярный раствор); γ – циклодекстрин (образует с фуллереном растворимый в воде комплекс гость-хозяин, внутри циклодекстрина – полость нужного размера), толуол (метод смены растворителя, толуол – один из лучших растворителей C_{60} , соединяют два несмешивающихся растворителя, воду и толуольный ратвор фуллерена, обрабатывают ультразвуком.).

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Наличие внутренней полости – для транспорта лекарств адсорбционные свойства – поглощение вредных для человека веществ и объектов внешний размер молекулы (диаметр - около 1 нм) – способность к проникновению всюду растворимость в ароматических соединениях – каталитическая активность
2. 1) Прежде всего, толуол. Толуол обволакивает фуллерен и раствор становится красного цвета (сам толуол бесцветный). Использование толуола – самый эффективный способ выделения фуллеренов из сажи.
2) Циклогексан

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Нижеперечисленные свойства фуллерена C_{60} позволят успешно применять его в медицине:
 - 1) Внешний размер молекулы всего около 1 нм в диаметре, высокая каталитическая активность

Ф.Вудл и соавторы выполнили пионерское исследование биологической активности производных фуллеренов и показали возможность их применения в медицине в 1993 г. Они получили производное, которое подавляет ВИЧ. В эксперименте и на моделях показано, что фуллерен встраивается в сфероидную полость активного центра протеазы ВИЧ, ключевого фермента роста и размножения вируса, и тормозит его активность.

2) Фотофизические свойства

Е.Накамура получил производное фуллерена, которое при облучении видимым светом приводило к образованию синглетного кислорода (реактивная форма кислорода), расщепляющего ДНК и оказывающего цитотоксическое действие. Эта работа дала начало исследованиям по применению фуллеренов для разработки фотодинамической терапии вирусных, микробных и злокачественных новообразований. Очень перспективными, особенно в радиомедицине, считаются производные металлофуллеренов

3) Адсорбционные свойства, растворимость в ароматических соединениях

Фуллерен C_{60} эффективно сорбирует органические соединения и ионы тяжелых металлов из водных сред. Глубина очистки воды и сорбционная емкость пористых материалов, в состав которых входит фуллерен, значительно превышает аналогичный показатель активированных углей и достигает для ароматических соединений и их хлорпроизводных 10-70 мг/г при очистке ниже уровня ПДК.

Сорбционная активность фуллеренсодержащих углеродных материалов (ФУМ) по радиоактивному ^{137}Cs практически на порядок превышает аналогичную характеристику промышленного катионита КУ-2-8 (Кр - коэффициент распределения соответственно равен $1,7 \cdot 10^3$ и $3,2 \cdot 10^2$ мл/г).

Очистка крови и плазмы от иприта на фуллеренсодержащих материалах, показала их преимущество перед всеми исследованными сорбентами, которые по убыванию активности можно расставить в следующий ряд: ФУМ - СКТ-6А - ФАС - АВ-17-8 - АН-31 - ПМ-100 - КУ-2-8.

4) Склонность к реакциям нуклеофильного присоединения

Фуллерены обладают уникальными электроноакцепторными свойствами. Одна молекула фуллерена присоединяет свободные радикалы кислорода, окиси азота и многие другие, она является «губкой» для свободных радикалов. Это вызвало большой интерес к фуллеренам как к эффективным антиоксидантам.

В 1996-1997 гг. вышли работы, в которых показано, что производные фуллеренов с высокой антиоксидантной активностью перспективны для терапии нейродегенеративных заболеваний. На основе фуллеренов разрабатываются антиоксиданты для терапии атеросклероза и ишемии мозга, а также радиопротекторы.

5) Липофильность

Фуллерены обладают высокой липофильностью, и в силу этого они являются мембранотропными соединениями и могут переносить лекарственные вещества сквозь биологические мембраны.

2. Наиболее перспективным методом получения водорастворимых производных фуллеренов (гидрофильных) является присоединение к фуллерену гидроксильных групп и образование фуллеренолов или фуллеролов, содержащих до 26 групп ОН, а также кислородные мостики, аналогичные наблюдаемым в форме оксидов.

Из всех перечисленных соединений гидроксигруппы содержат: уксусная кислота, малоновая кислота, γ -циклодекстрин, этанол.

Их всего четыре!!!! Значит они и являются нужными веществами!!!!

Алешин Глеб Юрьевич

1. Наличие внутренней полости (для переноса лекарств), внешний размер молекул (для переноса молекул и ионов строго определенного размера), склонность к реакциям нуклеофильного присоединения (для реакций с другими веществами), адсорбционные свойства (типа активированный уголь)=)
2. Хлорид натрия (ионы натрия проникают внутрь фуллерена и таким образом получается ионное соединение $(C_{60}Na)^+Cl^-$, которое будет растворимо в воде), по аналогичной причине циклодекстрин, уксусная и малоновая кислоты (типа тоже в ионное состояние переводят).

Таинственный объект (2008, школьники, творческий конкурс)

Никельшпарг Эвелина Ильинична

1. Таинственный объект – это нанотрубки. На данный момент это самый прочный материал из известных.
2. Общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. Но нельзя назвать точную дату их открытия. Существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. Так, например в 1974 – 1975 гг. Эндо и др. опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 А, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 г. была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в 1953 г. Годом ранее, в 1952, в статье советских ученых Радушкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Существует множество теоретических работ по предсказанию данной аллотропной формы углерода. В работе химик Джонс (Дедалус) размышлял о свернутых трубах графита. В работе Л. А. Чернозатонского, вышедшую в тот же год, что и работа Ииджимы, были получены и описаны углеродные нанотрубы, а М. Ю. Корнилов не только предсказал существования однослойных углеродных нанотрубок в 1986 г., но и высказал предположение об их большой упругости.
3. Из каких реакторов эти объекты удаляют килограммами (в результате протекания каких технологических процессов эти объекты в этих реакторах образуются)?
Образование нанотрубок может произойти в результате реакций углеводородов.
$$C_nH_m = nC(s) + m/2H_2$$
4. Возможно, что цена зависит от качества продукта. Все виды реакций в той или иной степени зависят от внешних факторов, часто неконтролируемых человеком, что может повлиять на их синтез и качество.
5. Существуют разные методы получения УНТ в различных количествах.
 - а) Методы, основанные на поверхностных процедурах термического испарения графита либо осаждения паров углеродосодержащих соединений на поверхность металлического катализатора, характеризуются ограниченной производительностью, которая пропорциональна площади активной поверхности.
 - б) В настоящее время наиболее распространенным является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда в присутствии

катализатора. В качестве катализаторов выступали металлы: Fe, Ni, Co, Rh, Ce, La, Pr и др. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 – 700 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру.

в) Известно, что микроорганизмы способны формировать широкий спектр минералов с уникальными физико-химическими свойствами, которые не образуются в ходе геохимических процессов.

Так, исследователями из Калифорнийского университета Риверсайд было показано формирование внеклеточной сети нанотрубок сульфида мышьяка AsS анаэробными металл-восстанавливающими бактериями *Shewanella sp.*

В ходе метаболизма бактерий выделялся газообразный сероводород, и формировался нерастворимый осадок, который, как показали исследования, состоял преимущественно из сульфида мышьяка (который также известен как минерал реальгар).

Осадок представлял собой сеть нанотрубок диаметром от 20 до 100 нм и длиной до 30 мкм.

Как показали эксперименты, биогенные нанотрубки сульфида мышьяка обладали фоточувствительностью и свойствами полупроводника.

6. Роль катализаторов. Частицы катализатора являются центрами роста, на которых происходит рост нанотрубок. Уменьшение размера частиц катализатора меньше некоторого значения приводит к капсулированию этих частиц внутри нанотрубок, а увеличение должно приводить к неоднородности размеров и дефектности растущих нанотрубок. Отсюда, для осуществления возможности контролирования и управления размерами частиц катализатора удобно использовать катализатор в виде коллоидного раствора и углеводород, подвергаемый в процессе синтеза нанотрубок разложению, также удобнее вводить в жидком виде.

7. -
8. -
9. -
10. -

11. Нанотрубки необычайно прочны. Это связано с их моноструктурой. Они состоят из последовательностей атомов в одном слое, т.е. никакие дефекты им не страшны. Если один из атомов выпадает, то его замещает другой. В структуре металла обязательно появляются дефекты, потому что эти вещества состоят из нескольких слоев. Прочность нанотрубок и превосходство их над металлами объясняется их монослойной наноструктурой.
12. Применение нанотрубок может быть безграничным!
- а) в технике (компьютеры, мобильные телефоны, микросхемы, даже капоты автомобилей);
 - б) в медицине (хирургически инструменты, диагностика с помощью технических приборов);
 - в) в ВПК (сверхпрочные покрытия);
 - г) в авиапромышленности (гладкие корпуса);
 - д) биология (изучение клеток и вирусов);
 - е) текстиль;
 - ж) в качестве звуковых проводников в колонках, наушниках, в других устройствах).
- В будущем нанотехнологии и особенно нанотрубки не просто найдут применение, но и станут основой существования!

«Нано» и Менделеев (2008, школьники, творческий конкурс)

Никельшпарг Эвелина Ильинична

Наночастицы

1. Наночастицы – это частицы менее 100 нм. В основном это молекулы. Они могут различной формы и размера в зависимости от веществ, их составляющих.
2. Скорее всего, они будут отличаться от простых веществ. Возможно, что наночастицы будут тверже из-за своей однослойности. Они могут даже быть другого цвета из-за преломления. Но все химические реакции с ними должны остаться неизменными. По всем химическим законам реакции должны быть одинаковыми с любым молекул вещества.
3. В принципе все. Но некоторые очень активные не смогут долго продержаться в чистом виде и свяжутся с другими.
4. Можно получать молекулы металлов из растворов солей путем электролиза. Можно из нерастворимых остатков, сплавов. Искать залежи. Проводить ядерные реакции. Искусственно синтезировать.
5. Электролиз – самый эффективный метод. Хотя сейчас появились новейшие нанотехнологии, позволяющие передвигать атомы. Это был бы настоящий прорыв, ведь можно создавать соединения из двух-трех атомов наглядно!

Мы и Менделеев

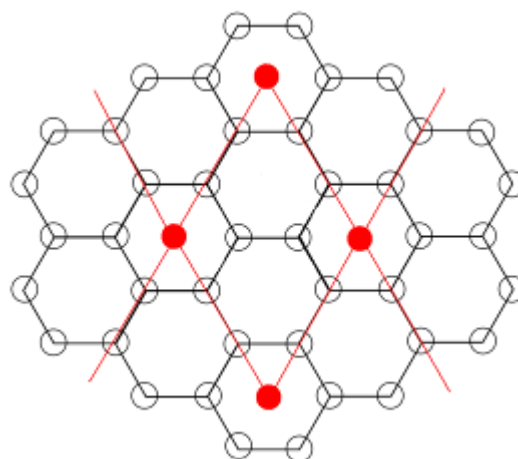
Я считаю, что мы поднимаемся на «уровень» Менделеева в плане понимания веществ. Он, не видя строение атома под микроскопом, чистым расчетом, воображением и трудолюбием достигнул таких результатов! Без его таблицы, возможно, мы бы не пришли к тому, что считается нормой, не думали бы так, как предполагается думать! Его открытие является основой всей химии!

Батарейки (2008, химия / материаловедение)

1. При интеркаляции лития в графит ионы лития входят в пространство между графеновыми слоями. «Войти» в структуру углерода ионы лития могут только в направлении вдоль графеновых слоев. Углеродная нанотрубка представляет собой свернутые в цилиндр один или несколько графеновых слоев, поэтому вероятность входа иона лития через боковую поверхность трубки ничтожна. По большей степени ионы лития размещаются в зазоре между двумя соседними нанотрубками, а количество таких удобных для интеркаляции мест довольно мало. Если препарат нанотрубок содержит другие формы углерода, то именно туда будет внедряться основное количество лития.
2. В структуре многостенных нанотрубок литий может располагаться в кольцевых пространствах между стенками. В этом отношении многостенные нанотрубки имеют преимущества перед одностенными.
3. Бездефектная структура углеродных нанотрубок обеспечивает очень высокую электропроводность. Кроме того, волокнистые «электропроводные добавки» всегда эффективнее, чем порошки, потому что в последнем случае поток электронов преодолевает множество контактов между отдельными частицами, а контактные сопротивления обычно намного больше, чем сопротивление объема материала.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. 1) Результат 1-й: образование LiC_6 .
В структуре многостенных нанотрубок литий может располагаться в кольцевых пространствах между стенками. В этом отношении многостенные нанотрубки имеют преимущества перед одностенными. Ограничение количества внедренного лития (максимальное соотношение $\text{Li}:\text{C}$ для графита составляет 1:6) можно объяснить, рассмотрев строение получаемого интеркалята. Литий входит между слоями графита и занимает наиболее выгодную для себя позицию: на равноудаленном расстоянии от атомов шестичленного кольца одного слоя, строго над атомом углерода другого. Рассмотрим схему координации атомов лития в слое. Из формулы следует, что на один атом лития приходится шесть атомов углерода, то есть в слое отсутствуют атомы C , не имеющие в прилежащем кольце атом лития. Следовательно, единственный возможный вариант заполнения таков:



Данная конфигурация является устойчивой, поскольку обладает максимально возможной симметрией.

Необходимо отметить, что часть электронов в интеркаляте переносится с Li на графитовый слой. Таким образом, дальнейшему внедрению лития будут препятствовать 1) высокая плотность заряда на углеродном слое, 2) стерические ограничения, связанные с необходимостью уменьшения расстояния Li-Li не только в горизонтальной (в слое), но и в вертикальной (между слоями) плоскости.

2) Результат 2-й: чистые нанотрубки имеют меньшую интеркаляционную емкость.

Литий может координироваться как в каналах-промежутках между нанотрубками, так и проникать через дефекты стенки (циклы более C9) и открытые, например, травлением, торцы во внутреннюю полость.

При координировании на внешней стороне трубок максимальная емкость равна таковой для графита – LiC_6 – полное «замачивание» поверхности атомами лития, дополнительно стабилизированное стенкой соседней трубки (подобно положению атомов лития между слоями графита). Таким образом, максимальная «внешняя» емкость достигается при использовании пучков ориентированных трубок (нанотрубок, упорядоченных в плотнейшей двумерной гексагональной упаковке). Отсюда – первая причина низкой интеркаляционной емкости – большинство получаемых трубок, во-первых, имеют не слишком большое количество дефектов и, как правило, «закрытые» концы, во-вторых, представляют собой скорее клубки, чем двумерно упорядоченные структуры, поскольку ориентировать и собирать нанотрубки в упорядоченные структуры очень сложно. Соответственно, такие материалы будут интеркалировать литий преимущественно лишь в местах контакта трубок, что весьма существенно снизит их интеркаляционную емкость по сравнению с теоретической.

После специальной химической или механической обработки, приводящей к образованию дефектов - «окон» и созданию многих открытых концов - «дверей» возможна дальнейшая интеркаляция лития. При этом емкость теоретически (квантово-механическое моделирование) может увеличиться до LiC_3 , а по некоторым сведениям и до LiC_2 (энергия, необходимая для внедрения очередного атома лития равна энергии образования кристаллической решетки лития). В тоже время, на практике, такие величины достижимы, пожалуй, только для «обрывков» нанотрубок, получаемых при измельчении углеродных нанотрубок в шаровой мельнице и представляющих собой очень короткие, открытые с двух сторон, трубки. Чем длиннее трубка, тем дальше от теоретической реальная емкость.

Дело в том, что реальные нанотрубки, имеют конечное число дефектов. При этом заполнение может происходить по следующей схеме: первые попадающие во внутрь атомы лития занимают ближайшие ко «входу» «места», поэтому последующим атомам лития необходимо не только проникнуть во внутрь и «занять место», но при этом миновать (либо «протолкнуть») те атомы, которые уже координированы внутри трубки. Таким образом, при ограниченном числе дефектов емкость будет ограничиваться только тем литием, который сможет «зайти» в области вблизи дефектов. Поэтому вторая причина, опять же, низкое число дефектов стенок углеродных нанотрубок.

Следует также отметить, что при интеркаляции происходит перенос электронов с атомов лития на углеродные нанотрубки. Экспериментально такой перенос заряда можно наблюдать при помощи спектроскопии КР и метода ЯМР (подтверждение, что связь трубка-литий – ионная). Как следствие, уровень Ферми постепенно смещается к зоне проводимости нанотрубки, и в конечном итоге происходит вырождение зон, трубки приобретают металлическую проводимость. Электростатические факторы также могут оказывать влияние на ограниченность интеркаляционной емкости трубок.

3) Результат 3-й: уменьшение емкости с повышением чистоты.

Как показано выше, экспериментальная интеркаляционная емкость по литию для нанотрубки, как правило, меньше, чем для графита. Поэтому, очевидно, что примесь графита будет повышать наблюдаемую емкость – «добавочные» атомы лития будут интеркалированы в нем.

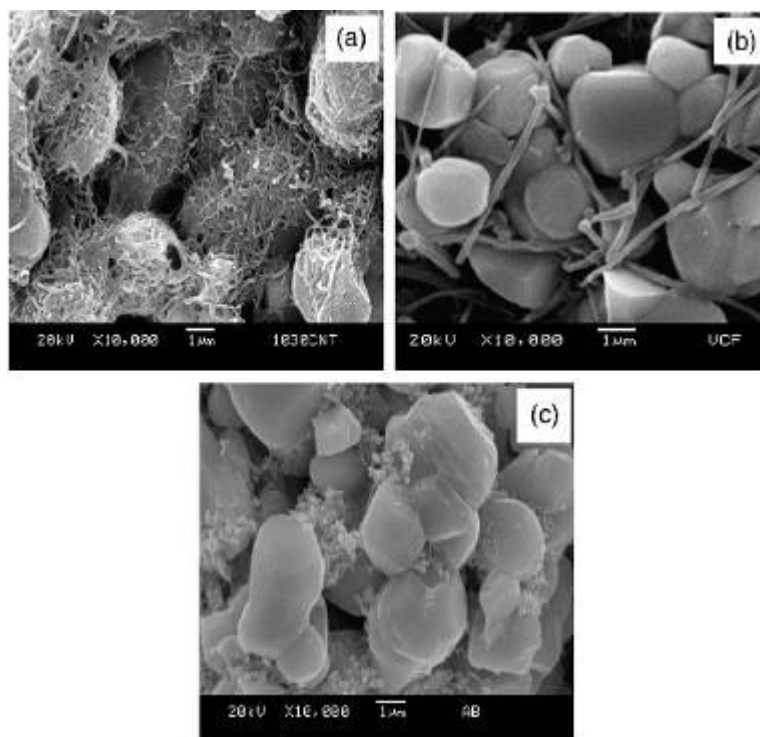
Как можно видеть из микрофотографий, публикуемых в тематических статьях, кроме собственно углеродных нанотрубок, обычно в образцах присутствуют примеси. Эта сажа, скорее всего, представляет собой графит, графен – небольшие

листы, не свернувшиеся в трубки, способные «налипать» на поверхности трубок. Расположение таких листов будет аналогично расположению двух соседних слоев графита, отвечающее максимальному Ван-дер-ваальсовому взаимодействию. Такие «добавочные» «обрывки слоев» способствуют, по аналогии с графитовыми слоями, дополнительной интеркаляции лития. Также возможна их роль как дополнительных стабилизаторов уже координированного лития.

2. С одной стороны, в многостенные трубки потенциально можно интеркалировать атомы лития между стенками отдельных слоев. С другой стороны, для проникновения в более глубокие трубки необходимо наличие как минимум открытых концов у нескольких внешних слоев.

Тем не менее, емкость многостенных трубок будет ниже, чем одностенных, потому что, во-первых, из всей трубки только внешний и внутренний слой могут иметь предельную емкость как для одностенной трубки, поскольку могут быть окружены двумя «слоями» внедренных атомов лития; для остальных слоев предельная теоретическая емкость равна таковой для графита. Кроме этого, поскольку интеркаляция лития вызывает деформацию трубки, может существовать и «топологический» предел, когда дальнейшее внедрение лития потребует термодинамически не выгодные деформации.

3. 1) Отдельные углеродные нанотрубки обладают системой сопряженных π -связей, образованных делокализацией p -орбиталей атома углерода;
2) Тесный контакт с поверхностью снижает диффузионные расстояния для транспорта электронов и ионов лития;
3) Имея нитевидную форму, переплетаются между собой и, благодаря многочисленным контактам между трубками, формируют разветвленную проводящую сеть (из законов электрической цепи следует, что при параллельном соединении резисторов, суммарное сопротивление цепи падает);
4) Благодаря малым размерам и развитой поверхности имеют большую площадь контактов и с материалом. Ниже для сравнения приведены структуры, образуемые с материалом электрода: нанотрубок (а), углеродных волокон (б) и сажи (с)



Таким образом, для достижения эквивалентной проводимости, необходимо меньшая (по массе) добавка нанотрубок.

5) Обладают бОльшей, чем у сажи и графита, химической устойчивостью (т.к. имеют меньше дефектных легко реагирующих структур вследствие отсутствия «краев» графитовых плоскостей), то есть меньше участвуют в побочных процессах, таким образом, повышая надежность и увеличивая срок службы аккумулятора. Кроме того, поскольку нанотрубки могут получаться в присутствии оксидов никеля и кобальта как катализаторов, можно делать готовый материал для электродов аккумуляторов непосредственно из смеси соответствующих оксидов и графита за один технологический процесс.

4. Все три материала могут заменить углеводородные нанотрубки при изготовлении аккумуляторов.

- Дисульфид молибдена, как и графит, имеет слоистую структуру, когда связи в слое прочнее связей между слоями. Нанотрубки из MoS_2 также имеют слоистую структуру и могут с успехом заменить углеродные нанотрубки в качестве анодного материала, так как в такую структуру между слоями могут обратимо, без разрушения, входить маленькие ионы лития, при этом по слоям нанотрубки за счет изменения степени окисления металла могут «путешествовать» и электроны. Достаточно высокая интеркаляционная емкость ($\text{MoS}_2\text{Li}_{0,3}$ или более трех молей лития на один моль дисульфида молибдена).

- TiO_2 – недостаток: малая проводимость, но невысокая деформация при интеркаляции, инертность к электролиту. Характеристики: плотность тока 0,24 А/г, высокая скорость заряжения – разряжения, стабильность после многих циклов заряжения – разряжения.
- VO_x -алкиламиновые трубки способны интеркалировать литий, при этом, аналогично углеродным нанотрубкам, происходит перенос электронов на трубку, что вызывает сдвиг уровня Ферми в зону проводимости и превращает диэлектрик в хороший проводник. Сложность: изначально не проводят.

Харламова Марианна Вячеславовна

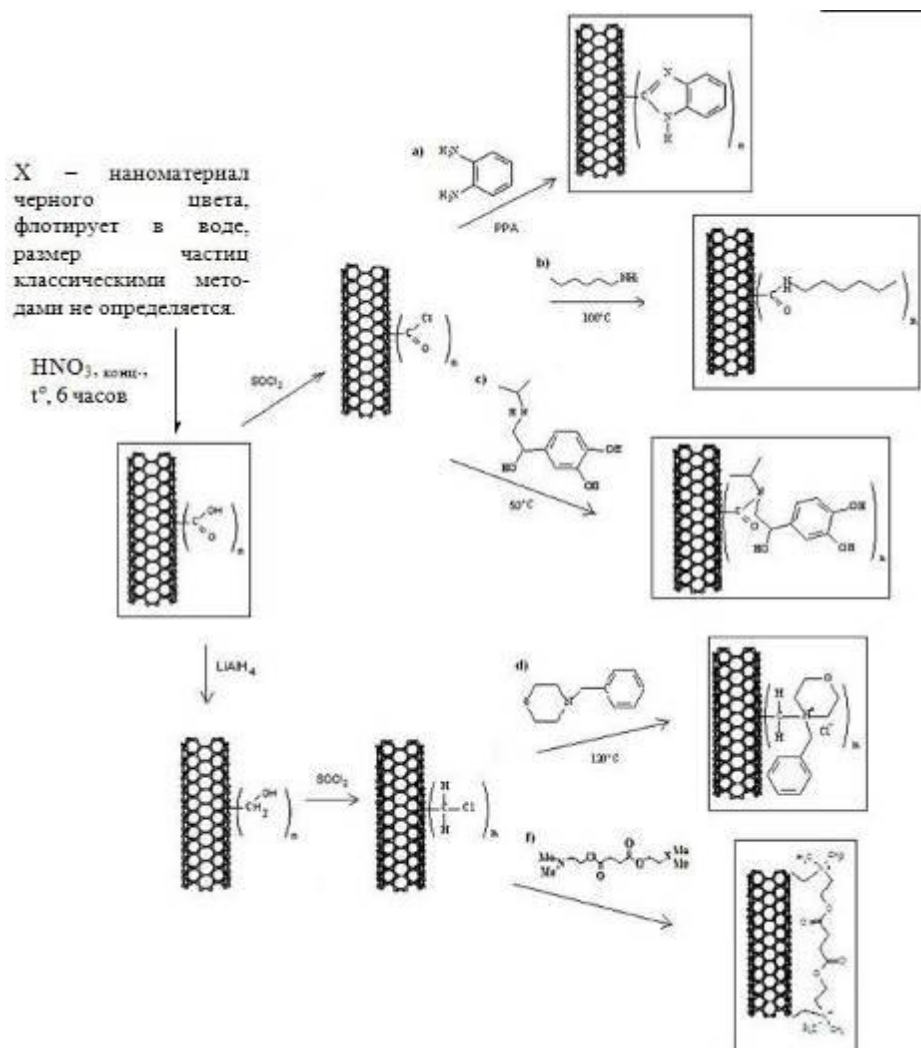
1. В случае когда нанотрубки являются неочищенными интеркаляция преимущественно происходит в те примеси которые содержатся вместе с нанотрубками, т. е. сажу или графит. Когда мы имеем хорошо очищенный препарат интеркаляция происходит только в нанотрубки. В случае если препарат содержит одностенные нанотрубки количество интеркалированного лития значительно падает, в случае же, содержания многостенных нанотрубок емкость падает незначительно (см. ответ на вопрос 2).
2. В одностенных углеродных нанотрубках отсутствуют участки подобные графиту, то есть в одностенных нанотрубках нет слоев и литий может интеркалироваться только во внутреннюю полость нанотрубки, однако она имеет очень большой диаметр по сравнению с диаметром Li , а следовательно Li плохо координируется внутри нанотрубки и интеркаляция затруднена. В случае же многостенных нанотрубок литий интеркалируется не во внутреннюю полость, а между графитовыми слоями (стенками нанотрубок).
3. Нанотрубки представляют из себя свернутый лист из которого состоит графит (графеновый лист), хорошо известно, что в графите проводимость по слою на несколько порядков выше, чем проводимость между слоями, следовательно металлические нанотрубки (вектора хиральности $(m,0)$ и $(2n, n)$) обладают хорошей проводимостью по всей своей длине.
4. Нет нельзя, так как приведенные материалы являются полупроводниками, и при свертке их в нанотрубки проводимость сильно улучшится не будет.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Увеличение количества внедрённого лития можно объяснить как суммарную ёмкость самих нанотрубок с литием и примесей. Уменьшение интеркаляционной ёмкости нанотрубок по сравнению с графитом можно объяснить тем, что литий более сильно связан внутри нанотрубки и при недостаточном времени проведения измерительных экспериментов не весь выходит из канала нанотрубки. Тогда как в графите такой проблемы нет (расстояние между слоями гораздо больше, чем диаметр нанотрубки, да и связывание с литием не такое сильное).
2. В многостенных углеродных нанотрубках возможна интеркаляция лития между соседними коаксиальными нанотрубками, что может приводить к повышению ёмкости.
3. Во-первых, они обладают электронной проводимостью. Во-вторых, они гораздо меньше по размеру, чем частицы сажи, а, следовательно, их можно намного более плотно упаковать к частицам оксида, что приведёт к увеличению процента извлекаемого лития из оксидов. А так же, обладая некоторой ёмкостью по литию, они могут быть дополнительным источником этих ионов, что будет способствовать возрастанию ёмкости.
4. В принципе можно, главное, чтобы такие нанотрубки обладали электронной проводимостью. Среди представленных материалов в той или иной степени такая проводимость присутствует. К тому же в нанотрубки из этих материалов можно дополнительно интеркалировать литий, что повысит ёмкость батарей.

Цепочка умозаключений (2008, химия / материаловедение)

В задаче речь идет о модификации углеродных нанотрубок, необходимой для изменения их биологической активности, гидрофилизации (функционализации), сопряжения с полимерами в композитах, биологическими макромолекулами и т.д.

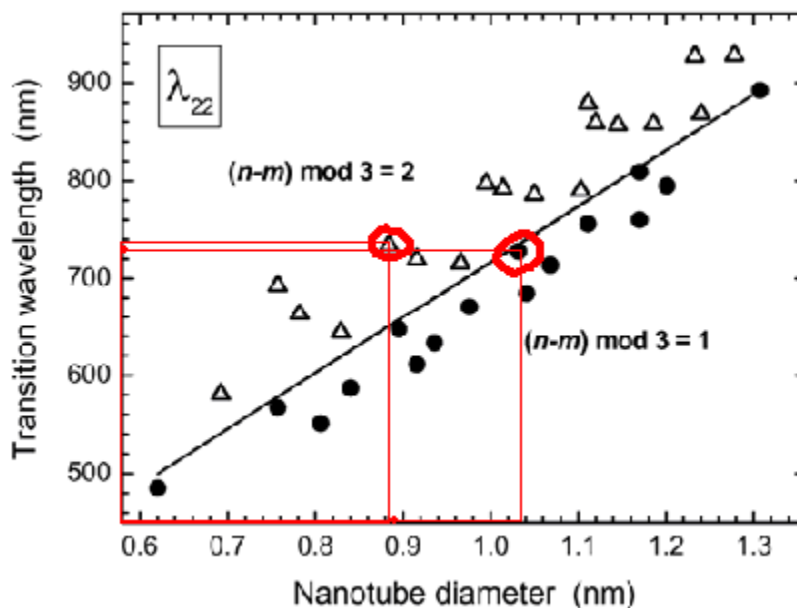


Макеева Екатерина Анатольевна

1. То, что размер частиц не определяется методами светорассеяния, значит, что их размеры меньше длин волн видимого света, т.е. меньше примерно 300 нм. По приведенным химическим превращениям очевидно, что это одна из наноформ углерода. Ограничение на размер есть только у графена и различных молекулярных «наносвернутых» форм углерода: фуллеренов, нанотрубок и наносвертков (вискеры графита и нанонити углерода слишком велики). Химическое поведение не характерно для фуллеренов типа C_{60-70} , флуоресценция, предполагающая наличие невырожденной структуры зон, «отбрасывает» графен. Таким образом, в итоге остаются нанотрубки и наносвертки.

По данным возбуждения флуоресценции энергия поглощения, отвечающая λ_{22} , $E_{22} = 1,69$ эВ.

Для одностенных полупроводниковых НТ (разность индексов хиральности не кратна трём) λ_{22} коррелирует с диаметром трубки:



Отсюда получаем, что минимальный диаметр одностенной трубки с $E_{22} = 1.69$ эВ составляет примерно 0,82–1,18 нм (в зависимости от соотношения индексов хиральности).

По наличию флуоресценции при поглощении света с длиной волны больше 735 нм можно заключить, что в образце присутствуют полупроводящие трубки разных размеров (а также не исключено, что металлические и полупроводниковые нефлуоресцирующие трубки с меньшими диаметрами):

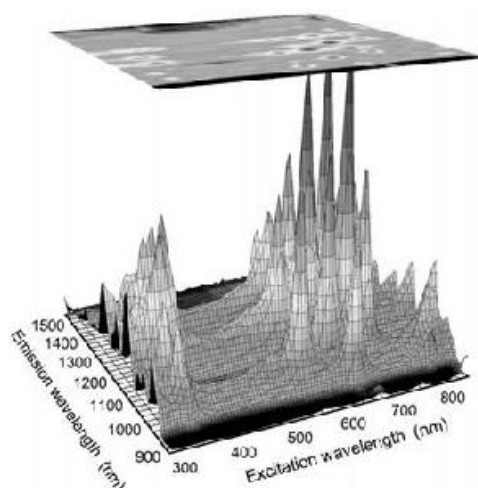


Fig. 7.2. Surface plot of photoluminescence (fluorescence) intensity measured as a function of emission and excitation wavelengths for a SWNT sample in aqueous SDS suspension. Each peak arises from a specific (n,m) semiconducting nanotube species (see Color Plates, p. 342)

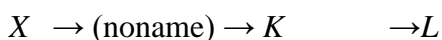
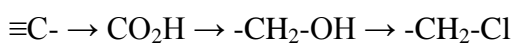
Многостенные трубки имеют гораздо больший минимально возможный диаметр (параметры флуоресценции отвечают внешней трубке, так как возбудить флуоресценцию «вложенной» трубки через стенки внешней невозможно). Наносвертки «отпадают», т.к. имеют диаметры порядка 40 нм, что намного больше.

Невысокая устойчивость на воздухе. Нанотрубки с малым количеством дефектов обладают повышенной термической устойчивостью: ТГА показывает, что они устойчивы на воздухе к окислению до более высоких (800 °С), чем графит (650 °С) температур, после чего у них начинают «стравливаться» всегда более «напряженные» закрытые концы. «Обычные» нанотрубки устойчивы на воздухе до ~700 °С. Менее устойчивыми к окислению являются НТ, содержащие много дефектов. Например, хиральные трубки с чередующимися дефектами на стенках в виде 5-ти членных циклов (упорядоченное чередование такого рода дефектов пока не объяснено) на стенках. Нанопластинки и наносвертки (содержат незамкнутые «стенки» плоскости) – окисляются при 450 – 500 °С.

Соответственно, наиболее вероятный материал – хиральная нанотрубка с дефектами на стенках в виде 5-ти членных колец.

При обработке азотной кислотой происходит окисление содержащих наибольшее количество «дефектов» концов нанотрубок (~80% трубок становятся открытыми).

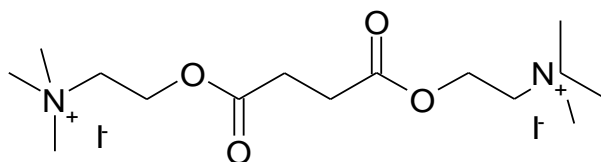
При небольшом времени окисления, окисление 5-тичленных циклов «на стенках» должно быть минимальным. При этом атомы углерода окисляются до карбоксильных групп. Далее описано их восстановление алюмогидридом в карбинольные группы, у которых, по реакции нуклеофильного замещения, гидроксильная группа затем замещается на хлор:



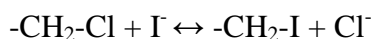
Взаимодействие *L* с аминами:



Дитилин (относится к бионным электролитам)



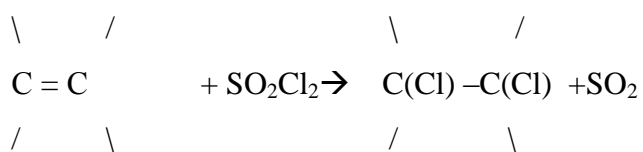
Дитилин содержит ионы йода, и теоретически возможен нуклеофильный обмен:



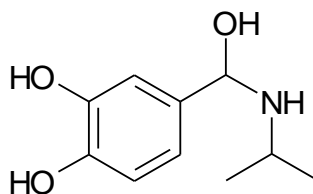
Другие процессы с образованием ковалентных связей при реакции дитилина и *L* в обычных условиях невозможны. Скорее всего, происходит координирование бизаряженного иона на внутренней поверхности нанотрубки, однако возможно координирование молекул электролита и на внешних стенках нанотрубки.

Далее в условии задачи, по-видимому, допущена неточность: следует читать не «Если же само вещество *X* обработать хлористым тионилем», а «Если же само вещество *X* обработать хлористым сульфурилом» (с хлористым тионилем \equiv тионилхлоридом реагировал спирт, и при этом электрофильных реакций не наблюдалось, в то время как хлористый сульфурил SO_2Cl_2 является достаточно мягким хлорирующим агентом).

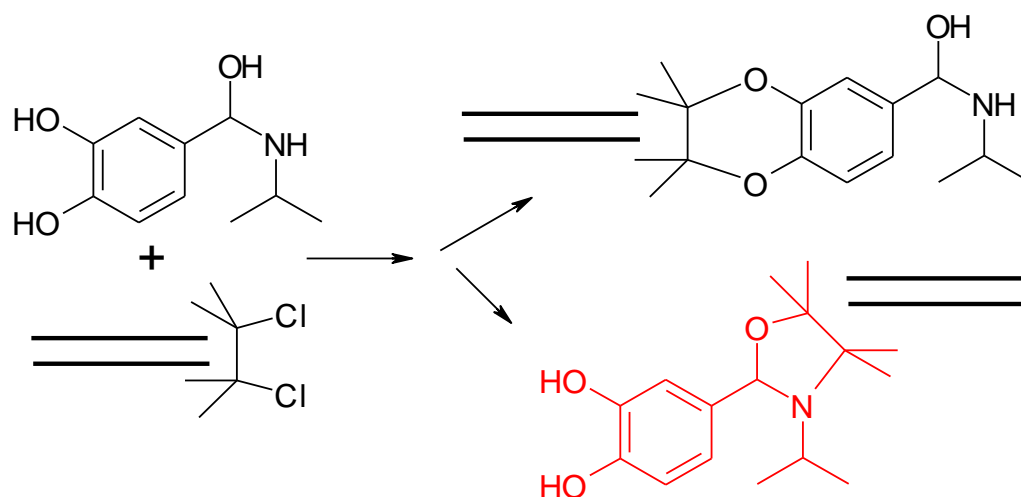
Тогда может проходить электрофильное хлорирование двойных связей в более напряженных пятичленных циклах (в первую очередь, как и при травлении, на концах трубки, затем, возможно, и на стенках):



Изадрин (происходит от слов «*изо*-пропил» и «адреналин», а не изаэдрин!):



В данном случае образование гетероцикла возможно по бензольным гидроксилам либо по азоту и алифатическому гидроксилу. Навскидку сказать сложно: с одной стороны азот более нуклеофилен, но с другой стороны *изо*-пропильная группа достаточно сильно может экранировать подход нанотрубки к азоту (стерический фактор). В задаче, скорее всего, подразумевалось образование кислород-азотного гетероцикла:



2. Химическую модификацию проводят для изменения свойств: травление трубок переводит закрытые трубки в открытые, что делает доступной внутреннюю полость, например, для больших молекул.

Окисление краев используется, например, для повышения растворимости трубок в воде: карбоксильные группы могут давать в щелочной среде соли, способствующие растворимости. Восстановление карбоксильных групп в спиртовые дает возможность функционализации концевых групп (через галогенпроизводные либо непосредственно по реакциям типа Мицуноду, например, в бифункциональные амины и амиды («линкеры»), на вторую функциональную группу которых, отделенную обычно алифатической цепью, можно легко привешивать самые различные нанообъекты: ДНК, нанокластеры золота, биологически активные молекулы и т. д.)

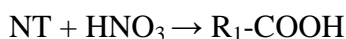
Отдельный вопрос, зачем так «странно» обрабатывали нанотрубку: сначала функционализировали, затем нанесли вещество похожее на холин. Судя по всему, подразумевалось сделать биосенсор на холин с повышенной чувствительностью и селективностью (следующая стадия – нанесение на полученную молекулу холин-оксидазы, функционализированные края могут использоваться для различных вышеперечисленных химических манипуляций с целью дальнейшего улучшения характеристик биосенсора).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Вещество *X* – наноматериал черного цвета, флотирует в воде, причем размер его частиц практически невозможно определить классическими методами измерения электрофоретической подвижности или светорассеяния, оно устойчиво на воздухе до 500 °С и начинает заметно флуоресцировать при облучении лазером с длиной

волны 735 нм и выше. Из всех этих свойств однозначно следует, что материал *X* – это одностенные углеродные нанотрубки.

При обработке одностенных углеродных нанотрубок (NT) концентрированной азотной кислотой в течение 6 часов при нагревании и перемешивании материал образует устойчивые коллоидные растворы, демонстрирующие слабокислую реакцию. При этом происходит химическая реакция:



Следует отметить, что, по литературным данным, происходит образование одной карбоксильной группы на 24 атома углерода.

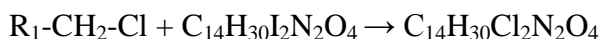
При добавлении к полученному веществу алюмогидрида лития в диоксане с последующей промывкой этанолом и слабой соляной кислотой образуется черное вещество *K*. Происходит классическая реакция восстановления карбоксильной группы алюмогидридом лития:



При его обработке тионилхлоридом в пиридине образуется вещество *L*:



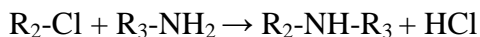
Поскольку согласно спектру ПМР, цепочечная структура дитилина не изменяется, то при взаимодействии вещества *L* с дитилином происходит замещение иода на хлор:



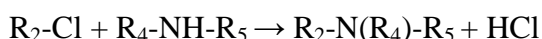
Взаимодействие вещества *X* с хлористым тионил, происходит хлорирование углеродной нанотрубки и образование вещества *Y*:



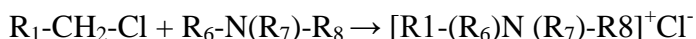
При взаимодействии вещества *Y* с алифатическими неразветвленными первичными аминами происходит образование вторичного амина:



А при реакции с разветвленными вторичными аминами – третичного амина:



Образование же аммониевой соли с разветвленными третичными аминами происходит лишь с участием вещества *L*:



Можно предположить, что вещество *Y* не взаимодействует с третичными аминами, поскольку в веществе *Y* атом хлора непосредственно связан с углеродной нанотрубкой, и при взаимодействии с третичными аминами будут возникать пространственные затруднения.

В многостенных углеродных нанотрубках возможна интеркаляция лития между соседними коаксиальными нанотрубками, что может приводить к повышению ёмкости.

2. Несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 15 лет назад, все возрастающий к ним интерес во многом связан с возможностью направленного изменения структуры и свойств ОСНТ путем внедрения различных неорганических соединений во внутренние каналы нанотрубок. Этот интерес, в первую очередь, вызван все еще нерешенной проблемой получения одностенных нанотрубок, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами. Подход, связанный с внедрением в каналы ОСНТ веществ, энергия Ферми которых лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π - сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, позволяет управлять электронными свойствами ОСНТ без необходимости их разделения на металлические и полупроводниковые трубки. Так, введение в каналы металлических ОСНТ доноров электронов с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости нанотрубок, или металлических соединений, обладающих высокой плотностью свободных электронов, приводит к повышению уровня Ферми ОСНТ и увеличивает плотность электронов на углеродных стенках, что проявляется в лучшей проводимости нити композита “1D кристалл@ОСНТ” по сравнению с незаполненными нанотрубками. В свою очередь, интеркаляция в металлические ОСНТ акцепторов электронов или полупроводниковых соединений с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ, наоборот, может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. При этом электронные свойства полученных композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов, электронные переходы внутри единичной нанотрубки.

Дополнительным стимулом к исследованию одностенных нанотрубок, заполненных различными неорганическими соединениями, является возможность получения таким образом нанокомпозитных материалов со свойствами, не характерными для пустых ОСНТ, например, обладающих сверхпроводимостью или ферромагнитным поведением после внедрения в их каналы фуллеренов или магнитных наночастиц (Fe, Co), соответственно. Отметим, что внедрение

функциональных материалов – магнитных, металлов или полупроводников – позволяет управлять проводимостью этих наноструктур с помощью внешних воздействий, например, магнитного поля и освещения. С другой стороны, механические свойства ОСНТ (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба) сильно зависят от межатомного расстояния в графитовом слое, которое может варьироваться приложением положительного или отрицательного внешнего давления благодаря отклонению диаметра внутреннего канала нанотрубок от кратности параметру решетки внедряемых соединений. Таким образом, введение во внутренний канал ОСНТ некоторых неорганических соединений открывает путь для модификации механических свойств образующихся нанокомпозитов по сравнению со свойствами незаполненных нанотрубок. Полученные с помощью описанного подхода нанокомпозиты представляют собой новый класс наноразмерных материалов, которые могут быть использованы как основные элементы нанoeлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить для повышения прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также быть использованы для армирования полимеров. Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (~0,4 – 2 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией, что представляет огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей.

Другим способом химической модификации углеродных нанотрубок, по литературным данным, является образование их различных химических производных, в которых на поверхности нанотрубки находятся концевые функциональные группы. Например, при взаимодействии SOCl_2 с одностенными углеродными нанотрубками происходит образование хлор-производных. При этом происходит значительное увеличение электрической проводимости углеродных нанотрубок.

Наноприбриллы (2008, химия / материалоедение)

Макеева Екатерина Анатольевна

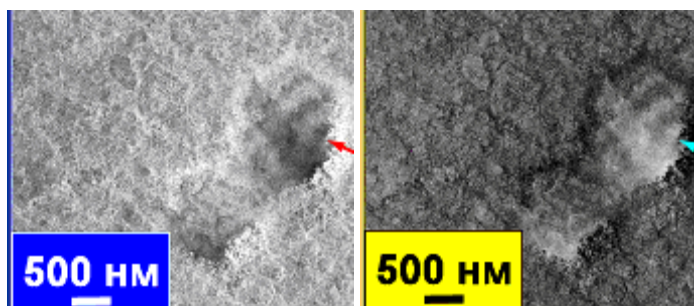
1. В условии задачи описан процесс, лежащий в основе получения пористого монолитного оксида алюминия (ПМОА). Формирование ПМОА происходит на границе алюмосодержащего жидкого сплава и газовой фазы. В условии некорректно умалчивается, что подобные сплавы содержат очень малое количество растворенного в них Al, что существенно ограничивает размер и «качество» получаемых «монолитов». На самом деле, источником алюминия служит, собственно, брусок этого металла, на предварительно активированной (химические либо механически удалена инертная оксидная пленка) поверхности которого уже формируется жидкометаллический сплав.

На границе сплав-воздух атомы алюминия взаимодействуют с водой и кислородом воздуха. Быстро образующаяся первичная «пленка» гидратированного оксида алюминия за счет флуктуаций и малой связности структуры распадается на множество островков роста. Движущей силой этого процесса являются, с одной стороны, стремление системы к повышению энтропии за счет роста числа «островков», с другой стороны, к увеличению их размера (энтальпийный фактор, учитывающий энергию образования гидратированного оксида алюминия и энергию связи между кластерами).

Из-за разности плотностей $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и сплава возникает «выталкивающая сила роста», практически «выдавливающая» нить наноприбриллы с поверхности и ориентирующая все нити наноприбриллы перпендикулярно поверхности сплава. Поскольку процесс этот, благодаря сильно отрицательной энтальпии образования, протекает весьма быстро, приповерхностная концентрация кислорода и алюминия истощаются через небольшой промежуток времени и скорость роста начинает определяться скоростью диффузии к поверхности сплава.

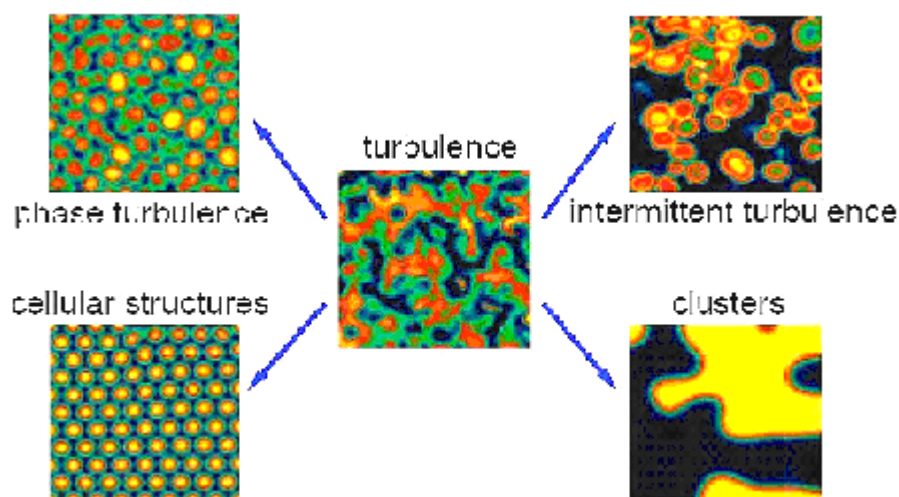
Поскольку в системе не наблюдается предпосылок, характерных для роста кристаллических вискеров, необходимо рассматривать консервативную либо диссипативную самоорганизацию.

В сплаве алюминия, окисляющемся на поверхности, возникают диффузионные потоки, тоже происходит и над поверхностью. Внимательное рассмотрение фотографии микроструктуры ПМОА с масштабом 500нм выявляет две интересные особенности: каналы имеют выраженную гексагональную форму, а внутри канала просматривается слоистая структура в направлении роста:

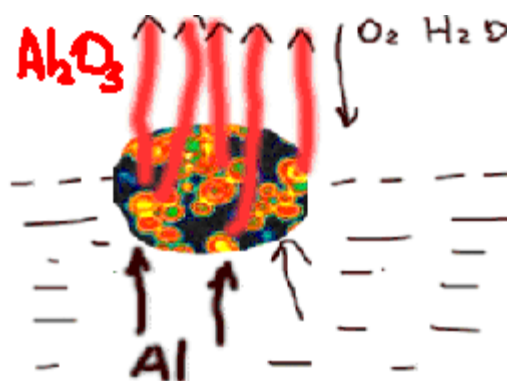


В условиях наличия тепловых (конвекционных), и диффузионных градиентов при определенном соотношении управляющих параметров может наблюдаться самоорганизация типа гексагональных ячеек Бенара. Таким образом, форма пор указывает на то, что в системе на масштабах 1 мкм точно «работает» диссипативный механизм самоорганизации. Подтверждает этот вывод и слоистая структура: очевидно, что такая структура может образоваться только при автоколебательном механизме роста (что тоже свидетельствует в пользу факта диссипативной самоорганизации).

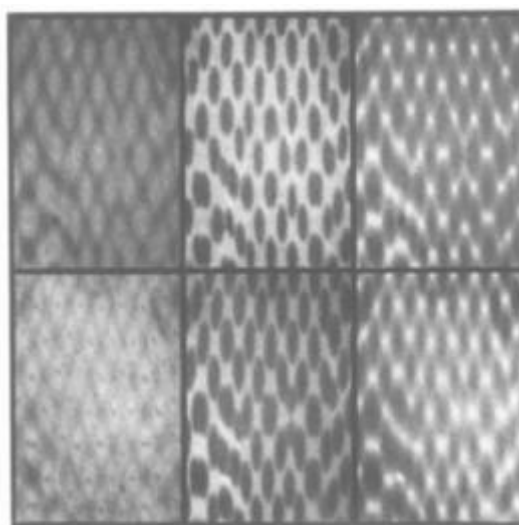
Вполне возможно, что диффузионные потоки, присутствовавшие в объеме жидкого сплава, могли образовывать упорядоченные структуры (типа ячеек Бенара) на его поверхности. Такие ячейки и могли послужить «шаблонами» для формирования наноприлл.



Таким образом, в случае диссипативного механизма самоорганизации наноприлл, устойчивость диаметра и хорошая воспроизводимость будут обусловлены тем, что при реакции возникает стационарный процесс, параметрами которого являются мало изменяющиеся величины, например, коэффициенты диффузии скорость определяющих компонентов реакции.



Также возможен рост наночастиц на стоячих волнах. Например, на поверхности платины при окислении CO наблюдались пульсирующие стоячие волны. Возможно, в данной реакции происходит что-то похожее.



Однако это вовсе не означает, что самоорганизация ПМОА в наночастицы 5 нм происходит именно посредством диссипативного механизма, который явно «работает» на масштабах порядка 500 нм. Самоорганизация на масштабах 5 нм может иметь уже другой - консервативный характер, и происходить посредством связывания координационных полиэдров в упорядоченную структуру.

Как можно видеть из микрофотографий приведенных в условии, наночастицы, хоть и имеют примерно равный средний диаметр, тем не менее, он «волнообразно» меняется вдоль всего образования. Поскольку известно, что получаемый материал рентгеноаморфен – следовательно, их строение не имеет регулярного порядка. (Иначе, из-за их анизотропии, на рентгенограмме присутствовал хотя бы один пик, отвечающий направлению роста).

В тоже время известно, что гидратированный $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ имеет слоистую структуру, образованную связанными общими ребрами гидроксидокислородоалюминиевых октаэдров. Следовательно, можно предположить, что наночастицы представляют собой ленты из слоев связанных по ребрам

октаэдров. В зависимости от степени гидратации, они представляют собой либо двойные слои (как в $\gamma\text{-AlOOH}$), либо одинарные (как в $\gamma\text{-Al(OH)}_3$). Соответственно, промежуточным степеням гидратации соответствует чередование двух- и однослойных участков. Поскольку данное чередование является статистическим, следовательно, регулярная структура отсутствует – вещество рентгеноаморфно.

Исходя из табличных значений ионных радиусов алюминия ($0,72 \text{ \AA}$) и кислорода ($0,22 \text{ \AA}$) можно оценить ширину такой ленты – порядка 40 октаэдров, имеющих общие ребра. Подобные ленты, вероятнее всего, однослойные, поскольку энергия связи в слое много больше, чем между слоями.

Таким образом, структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость определяется минимальными размерами «островка» роста (устойчивой диффузионной области в жидком сплаве) и слоистой структурой гидратированного оксида алюминия. Кроме того, структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость «монолитных» образцов также определяется температурным режимом, влажностью, возможностью теплоотвода (процесс сильно экзотермичен), вентилированием (принудительная циркуляция воздуха).

2. Образующаяся на поверхности алюминия в атмосферных условиях пленка оксида имеет аморфную структуру, толщину менее 100 \AA и очень инертна. Если ее нарушить (механически либо химически), например, под ртутью, то начнется растворение алюминия в ртути с образованием амальгамы. Равновесие на границах смещено, с одной стороны, в сторону растворения алюминия в сплаве, и, с другой – в сторону окисления на границе с газовой фазой. Таким образом, жидкая ртуть обеспечивает быстрый транспорт алюминия к границе с воздухом и дополнительно ускоряет процесс окисления за счет образования с алюминием гальванической пары.

Кроме этого, в случае диссипативного механизма организации, роль сплава будет в создании диффузионных потоков, приводящих к самоорганизации системы.

3. Возможность получения таким способом наноприбрилл для других металлов складывается из нескольких условий, несоблюдение любого из которых может привести к отрицательному результату:

- аналогичные или близкие структурные предпосылки (цепочечная либо слоистая структура или сильная анизотропия по одной из осей);
- образование с компонентом-«плавителем» жидкого сплава;
- достаточно низкая растворимость в металле-«плавителе»;

- отсутствие в бинарной системе интерметаллидов (иначе весь «плавитель» уйдет на образование соединения, рост быстро останавливается);
- компонент-«плавитель» должен образовывать с металлом-«реагентом» гальваническую пару;
- в условиях реакции металл-«плавитель» не должен взаимодействовать с окислителем;
- плотность образующегося продукта должна быть низкой;
- скорость реакции не должна быть слишком высока (не подходят слишком активные металлы) и не слишком низкой (не годятся металлы сильно левее водорода).

ZnS, ZnO – в структуре вюрцита имеется анизотропия по (001), что может служить формальной предпосылкой для формирования нанопибрилл (вискеры ведь есть). В случае сульфида, правда, могут возникнуть практические затруднения (если использовать серу, которая может реагировать и с «плавителем»);

CuO – с ртутью нельзя, потому что медь образует со ртутью интерметаллиды; в других системах теоретически можно предположить «ленты» из квадратов CuO₄, хотя на практике, скорее всего, мало вероятно.

In₂O₃ – поскольку гидроксид индия образует кубические кристаллы с плотностью 4,33–4,38 г/см³, то оксид индия он не имеет структурных предпосылок для формирования нанопибрилл.

4. –
5. –
6. 1) В неотожженном виде (благодаря своей высокой реакционной способности): прекурсор для пористых шпинелей и алюмосиликатов, катализатор, в том числе мембрана для нанесения металлических и оксидных катализаторов;
- 2) В отожженном виде: фильтры (в том числе, устойчивые к высоким температурам), мембраны, термоизоляторы, адсорбенты (в том числе для разделения радиоактивных отходов).
7. При отжиге 1000 °С ПМОА теряет большую часть своей воды, при этом слои сближаются, образуется γ -Al₂O₃. Этот процесс сопровождается увеличением плотности материала (объем падает до 8-ми раз). Образуются первичные кристаллиты.

После отжига при 1650 °С происходит переход к плотнейшей упаковке – α -Al₂O₃, корунду. Происходит окончательное «схлопывание» слоев октаэдров. Кроме этого, происходит укрупнение частиц и разбиение пор на «островки», формирование

«сферических закрытых пор». Движущей силой этого является стремление системы к минимизации поверхности.

Стоит отметить, что температура фазовых переходов в случае данного материала выше, чем для объемного образца, поскольку «цепочечная» форма наночастиц ограничивает рост зерен (необходимы дополнительные затраты энергии на «сближение» спутанных в «клубок» лент и на «разрыв» этих лент на части). Возможно, если ленты были бы многослойными, данное отличие было меньше.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Уравнение реакции: $2Al + (n + 1)H_2O = Al_2O_3 \cdot nH_2O + H_2$ – основная реакция образования наночастиц, при этом выделяющийся водород способствует формированию пористой структуры. На границе раздела фаз алюминий/газовая фаза при попадании влаги образуется гидратированный оксид алюминия и выделяется водород. Так как водород легче воздуха, он поднимается вверх и поднимает вместе с собой гидратированный оксид алюминия, в результате формируется структура, состоящая из наночастиц из $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.
2. Роль ртути, галлия и других компонентов состоит в том, что они растворяют оксидную пленку на поверхности алюминия, которая образуется при его контакте с воздухом и защищает алюминий от дальнейшего окисления или взаимодействия с водой.
3. Аналогичным образом получить наночастицы оксида цинка, оксида индия, оксида меди нельзя, поскольку цинк, индий и медь не взаимодействуют с водой, даже при отсутствии на их поверхности оксидной пленки. Получить наночастицы из сульфида цинка тоже нельзя, поскольку на поверхности будут образовываться нерастворимые сульфиды, препятствующие дальнейшему взаимодействию цинка с сероводородом.
4. Реакции проводим при постоянной температуре 25 – 35 °С и при постоянной влажности воздуха, следовательно, скорость образования наночастиц изменяться в разных экспериментах не будет, отсюда возникает хорошая воспроизводимость морфологической особенности наночастиц - практически постоянного диаметра ≈ 5 нм.
5. Выделяющийся молекулярный водород “расталкивает” структуру и способствует тому, что структура растет вверх.

Наночастицы оксигидроксида алюминия образованы из слоев алюминий-кислородных октаэдров, между слоями содержится вода.

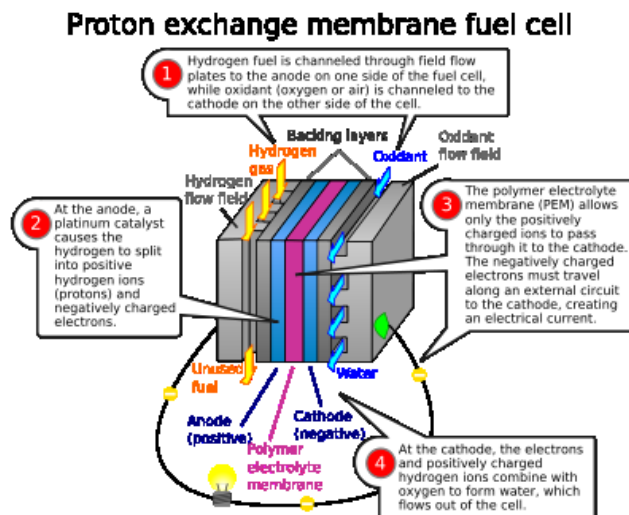
6. Такие материалы можно использовать в качестве теплоизоляторов, газовых фильтров, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза, в качестве носителей катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон.
7. При отжиге при 1000 °С сначала происходит удаление воды из структуры нанофибрилл, образуется рентгеноаморфный оксид алюминия, а затем происходит кристаллизация аморфного оксида алюминия, что сопровождается резким уменьшением удельной площади поверхности и увеличением плотности. Отжиг при более высокой температуре (1650 °С) приводит к увеличению размеров кристаллитов и их спеканию, в результате в структуре образуются закрытые поры и каналы большого диаметра.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. В таких жидкометаллических сплавах алюминий присутствует в виде амальгамы, что не даёт образовываться оксидной плёнке, содержащей алюминий. Но на поверхности при доступе, как воды, так и кислорода, становится возможным протекание реакций с этими веществами. Сначала образуются зародыши в виде оксигидроксидов алюминия, а затем происходит самоорганизация этих фрагментов в нанофибриллы.
2. Роль металлов заключается в амальгамировании алюминия, а так же поддержании зародышей и нанофибрилл «на плаву». При некотором дополнительном нагревании можно получить нанофибриллы оксида цинка и индия (в этом случае лучше выбирать свинец или висмут).
3. -
4. Поверхность любой жидкость качается, т.е. возникают волны, причём в самых разных направлениях, а, следовательно, поверхность жидкой фазы нельзя представить как ровную плоскость. Но флуктуации при этом малы. Следовательно, при синтезе таких фибрилл их диаметр будет определяться именно такими флуктуациями. Возможны только 1D структуры, которые обладают достаточной гибкостью, а 2D-структуры и тем более 3D-структуры не смогут собраться, из-за геометрических факторов. Следовательно, этим обусловлена хорошая воспроизводимость. А структурная устойчивость будет зависеть от того, как элементы сшиты между собой, так как наиболее вероятный механизм формирования таких структур заключается в образовании мостиковых кислородных связей через гидроксильные группы.

5. Структурная самоорганизация предопределяется минимизацией энергии свободной поверхности частиц и колебаниями поверхности раздела жидкой фазы. Фибриллы могут быть построены из «кластеров» гидроксида алюминия с гидроксильными группами на поверхности (атомы алюминия соединены друг с другом посредством мостиковых кислородов, а на поверхности наночастиц их координационное окружение дополняется ОН группами). При синтезе такие наноблоки собираются и связываются между собой посредством реакции двух ОН групп с образованием мостикового атома кислорода и отщепление воды.
6. Нанопфибрилы могут применяться как основа для создания нановесов. Так же их можно применять в качестве резонаторов для МЭМС и подобного рода технологий, и благодаря развитой поверхности, в качестве носителей для катализаторов в различных областях промышленности. С помощью данных структур возможно создание более надёжных и качественных фильтров для воды и воздуха.
7. При отжиге при небольших температурах происходит испарение воды и спекание наночастиц в более плотный порошок, при этом наночастицы укрупняются. При более высоких температурах этот процесс продолжается и приводит к образованию материала с порами, который «сохранились» от изначальной структуры.

1. Изначально были созданы ячейки, в которых электролит проводил ионы кислорода, но ячейки на основе протон-проводящих электролитов оказались по эффективности более перспективными.



Принципиальная схема ячейки

Собственно, на схеме как все работает уже написано: это топливная ячейка с использованной в качестве твердого электролита протон-проводящей мембраной, разделяющей катод и анод и проводящей образующиеся на аноде H^+ к катоду, где они удаляются в виде воды. Со стороны анода водород диффундирует на катализатор, находящийся на аноде распадается на нем сначала на атомы, затем на ионы водорода и электроны. Электроны по проводам устремляются к катоду, на котором восстанавливают диссоциировавший на атомы на катализаторе кислород. Ионы O^{2-} образуют с пришедшими по мембране протонами (электроны мембрана не должна проводить) воду. В случае водорода, обычно он весь потребляется (т.е. неиспользованное топливо отсутствует, да и выпускать водород в опасно: он может взорваться). Воздух содержит лишь 20% кислорода, поэтому необходимо постоянно его продувать, также он уносит образующуюся воду).

Электроды должны иметь пористую структуру и быть газопроницаемыми и одновременно проводящими (делают из проводящих полимеров с улучшением их проводимости с помощью нанотрубок). Наноструктурированный пористый электропроводный материал быть одновременно электро- и газо- проводным при повышенной легкости, химической стойкости и прочности. Со стороны полимерной мембраны на электроды нанесен слой катализатора (нанокластеры платины, палладия и других d-элементов), на котором и происходят полуреакции

обеспечивающие ЭДС. Тут уже без наночастиц совсем не обойтись: высокая площадь поверхности нанокластеров и большое количество активных центров) совершенно необходимы для обеспечения приемлемой скорости реакции. В месте химической реакции (каталитически активный диффузионный слой) должны быть хорошие контакты катализатора и проводящей мембраны (для переходов между ними ионов); частиц катализатора и электропроводящей добавки (играющей роль «нанопроводов» между электродом и частицами катализатора – передающей между ними электроны); к тому же вся структура должна быть достаточно пористой, чтобы легко подводились реагенты и отводились продукты реакции.

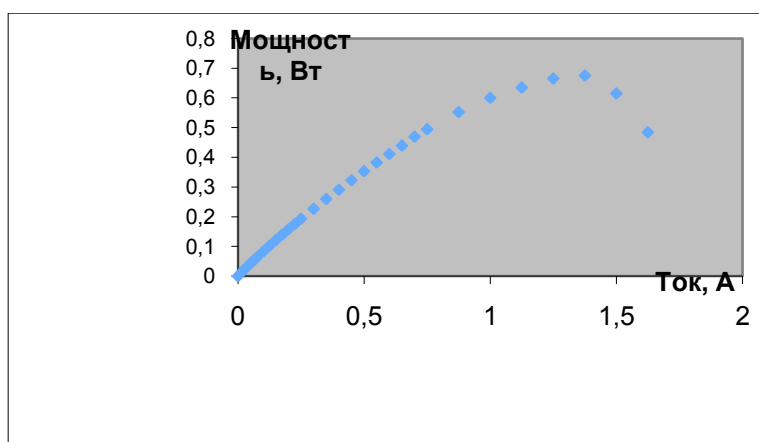
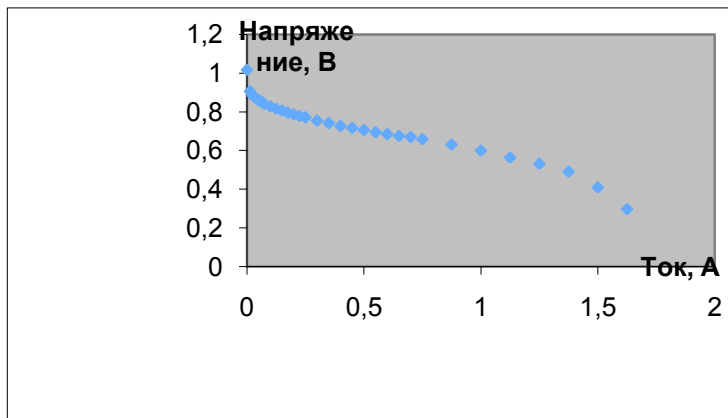
Интересный пример использования нанотехнологии приведен на картинке к задаче. У этого топливного элемента удачно использованы наноматериалы. Газодиффузионные слои топливной ячейки сделаны на основе углеродного наноструктурированного материала - терморасширенного графита (производства УНИХИМТЕК, это графит со «взорванными» при нагревании интеркалятов слоями) с нанесенными на него нанокластерами Pt. Терморасширенный графит (по сравнению с графитом) обладает большей легкостью, износостойкостью и другими важными преимуществами. Электроды показанного топливного элемента также сделаны с использованием наноматериалов – на основе графита с добавкой наночастиц углерода для повышения электропроводности и химической стойкости (надо полагать, за счет нанотрубок, которые благодаря своей структуре образуют хорошую «электрическую сеть» и обладают высокой химической стойкостью).

Наиболее опасна часто присутствующая в водороде примесь – CO (может содержаться в водороде, полученном конверсией метана и метанола), а также H₂S, HCN, и другие органические вещества, способные образовывать с платиной прочные комплексы, либо распадаться на ее поверхности, «забивая» каталитические центры. Также может быть вредным большое количество воды (например, влажный воздух) – это может привести к гидратации протонообменной мембраны, что замедлит процесс и приведет к снижению эффективности топливного элемента.

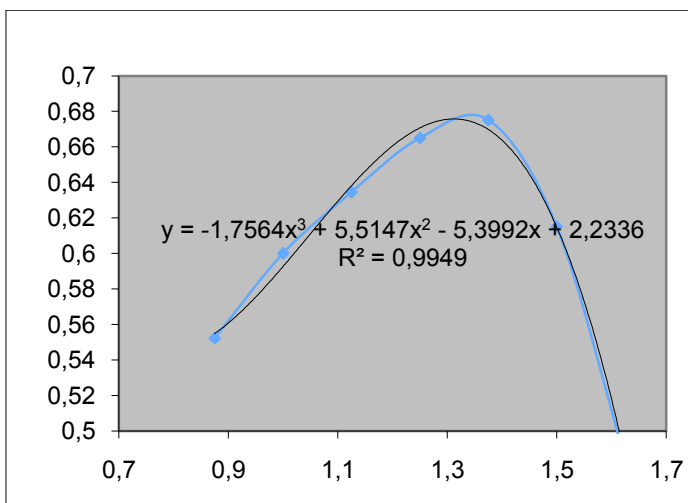
2. В последовательном режиме напряжения отдельных элементов и мощности суммируются, ток равен току единичного элемента.

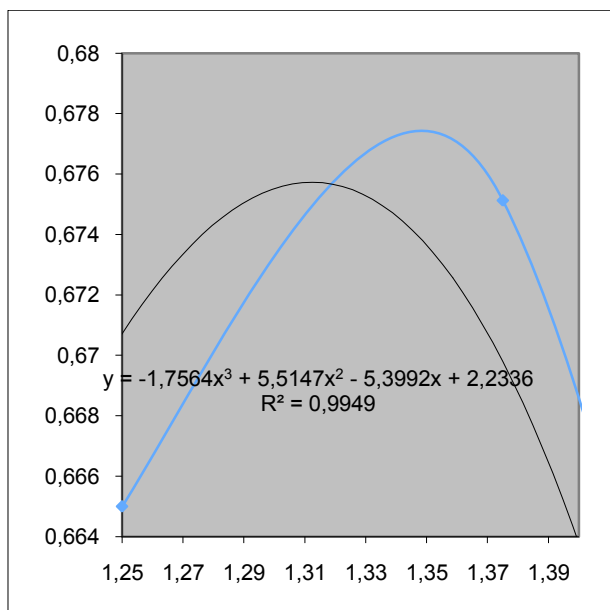
$$P = U \cdot I$$

Задание устроено неудобно: идут перескоки от энергоустановки к отдельному элементу. Поскольку нам все равно понадобятся параметры одного элемента, то сначала найдем его параметры:

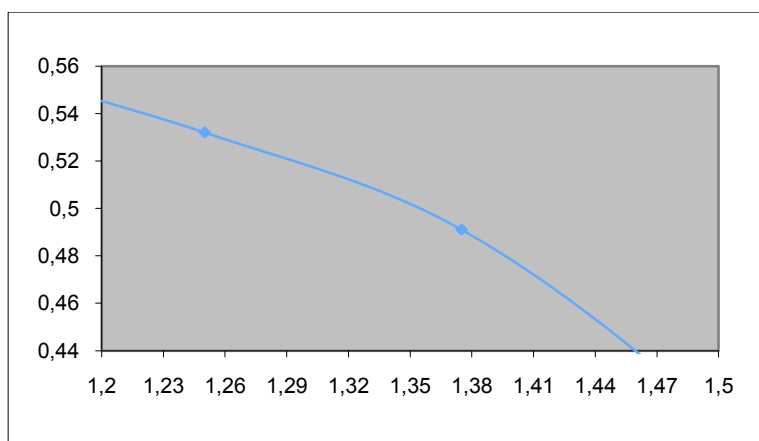


Находим максимум: интерполируем последние 7 точек кубическим полиномом и сплайнами (Excel) (сплайны проводятся четко по точкам, и не допускают погрешности точек, кубический полином интерполирует среднее, но в местах подобных резких перегибов неустойчив к малым вариациям в исходных данных)



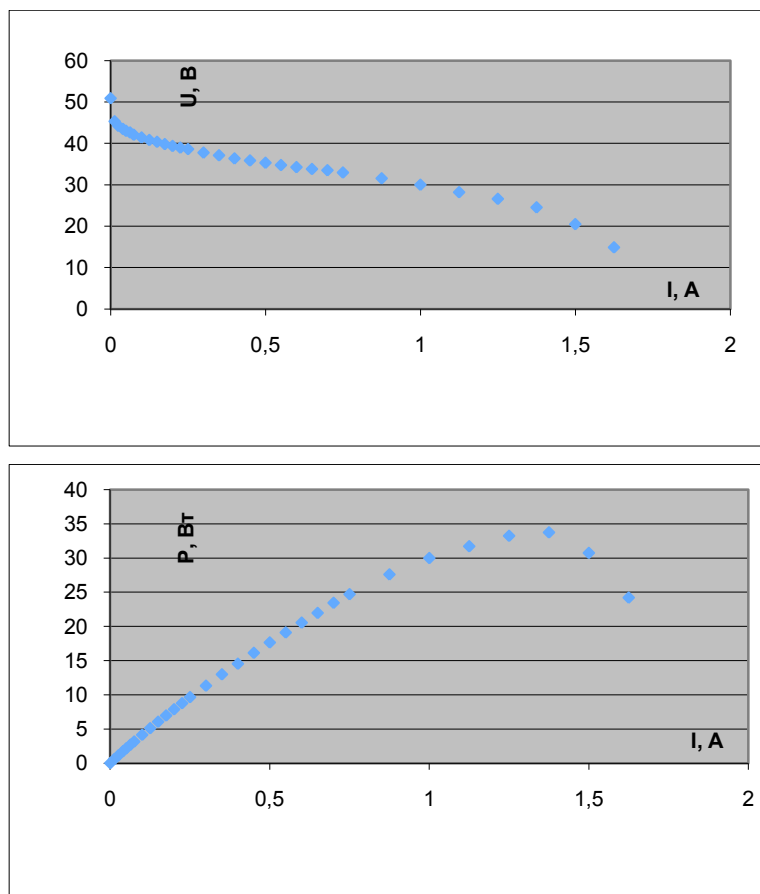


Очевидно, что разные методы аппроксимирования дадут разное положение максимума (примерно 1,314 0,6758 1,351 0,6772 – по кубическому полиному и сплайнам соответственно – все величины определялись «на глаз», хотя, можно было бы например дифференцировать аппроксимационный полином и найти экстремум). Они отличаются примерно на 3% по току и на 0,2% по мощности. Считая эту погрешность приемлемой, не станем привлекать специальные формулы, чтобы определить точное положение максимума, усредним эти 2 значения: максимум находится примерно в точке 1,333 А, 0,6775 Вт, подставляя эту точку в аппроксимированный сплайнами график зависимости напряжения от тока:



и получаем примерно 0,515 В

Итак, максимум мощности ячейки: 0,515 В; 1,333 А; 0,6775 Вт. Для энергоустановки это будет 27,75 В; 1,333 А; 33,88 Вт. Графики зависимости для установки:



Их единственное отличие от графиков для одной ячейки состоит в масштабировании в 50 раз по шкале мощности и напряжению.

$$E = -(\Delta G^{\circ}_{H_2O(газ)})/2/96500 + RT/2/96500 * \ln(p_{O_2})$$

$$E = 237,3 * 1000 / 2 / 96500 + 8,31 * 298 / 2 / 96500 * \ln(0.2) = 1,23 - 0,02 = 1,21 \text{ В}$$

$$3. \text{ КПД} = \frac{A(\text{получ.})}{A(\text{затрач.})} * 100\% = \frac{100\% * U(\text{получ.}) * I(\text{получ.}) * t}{U(\text{теор.}) * I(\text{затрач.}) * t} = U/U(\text{теор.}) * I(\text{получ.})/I(\text{затрач.}) * 100\% = U/U(\text{теор.}) * \omega * 100\%$$

$$\text{КПД} = U/U(\text{теор.}) * \omega * 100\%$$

Комментарий к формуле: потери бывают 2-х типов: потери за счет, например, сопротивления (отражает слагаемое $U/U(\text{max})$), ток теряется для последовательной цепи не может $I(\text{получ.})/I(\text{затрач.})$ – это сколько электронов, полученных в результате окисления пошли в цепь – т.е. «выход» по току реакции окисления. Максимальное напряжение будет (2 – переносимое количество электронов на молекулу воды):

$$U_{th} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{298}}{2F} = 241,8 * 1000 / (2 * 96500) = 1,25 \text{ В}$$

$$\text{Соответственно КПД} = 0,515 / 1,25 * 100\% * \omega = 41,1\% * \omega$$

КПД 56% будет достигаться при 0.7/ ω Вольтах.

Выход реакции по току (ω) связан только с утилизацией реагентов (из тока выдаваемого ячейкой никак нельзя вывести, какой процент водорода не «сгорел вхолостую» (ведь сгорание впустую водорода также снижает КПД ячейки!), а отдал свои электроны в ячейку – поэтому в этом пункте задачи не хватает данных! конечно его можно положить = 0,7 (из следующего пункта), но он теоретически должен нелинейно зависеть от тока (с увеличением тока увеличиваться), что делает неправомерным его аппроксимацию на другой вольтаж ячейки.

4. По формуле электролиза для 100% идущей реакции (в топливном элементе идет обратная реакция, но сути это не меняет) для одного топливного элемента:

$v = I \cdot t / n / 9650$ (где I – ток (А), t – время (с), n – переносимое количество электронов на молекулу, 9650 – постоянная Фарадея).

Соответственно за час будет тратиться:

$$v = 1,333 \cdot 3600 / 96500 / n = 0,0497 / n \text{ (моль за час)}$$

Для водорода $n = 2$ $v = 0,0249$ моль. Т.к. 70% водорода дает электроны, а остальной просто сгорает, то поток водорода в литрах в секунду будет равен

$0,0249 \text{ (моль)} / 0,7 \cdot 22,4 \text{ (литров)} / 60 \text{ (минут)} \sim 0,0133 \text{ л/мин}$ для одного элемента и $0,665 \text{ л/мин}$ для энергоустановки.

Для кислорода $n = 4$ $v = 0,0124$ моль.

Учитывая, что кислорода 20 % в воздухе:

$0,0124 \text{ моль} / 0,3 / 0,2 \cdot 22,4 \text{ (литров)} / 60 \text{ (минут)} = 0,0772 \text{ л/мин}$ или $3,85 \text{ л/мин}$ для всей установки.

Скорость генерации воды считаем по потреблению водорода – $0,0249 / 0,7 \cdot 18 = 0,64 \text{ г/час}$ это 32 г/час для всей установки.

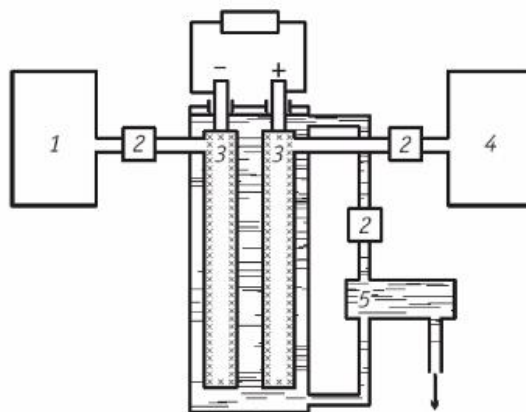
Харламова Марианна Вячеславовна

1. Принципиальная схема работы топливного элемента:

Принцип действия на примере водород-кислородного топливного элемента:

1) На катализаторе анода (3) молекулярный водород из запаса восстановителя (1) диссоциирует и теряет электроны. Протоны проводятся через мембрану (5) к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь.

2) На катализаторе катода (3), молекула кислорода из запаса окислителя (4) соединяется с электроном (который подводится из внешней цепи) и пришедшим протоном, и образует воду, которая является единственным продуктом реакции (в виде пара или жидкости). При этом по внешней цепи течет электрический ток.

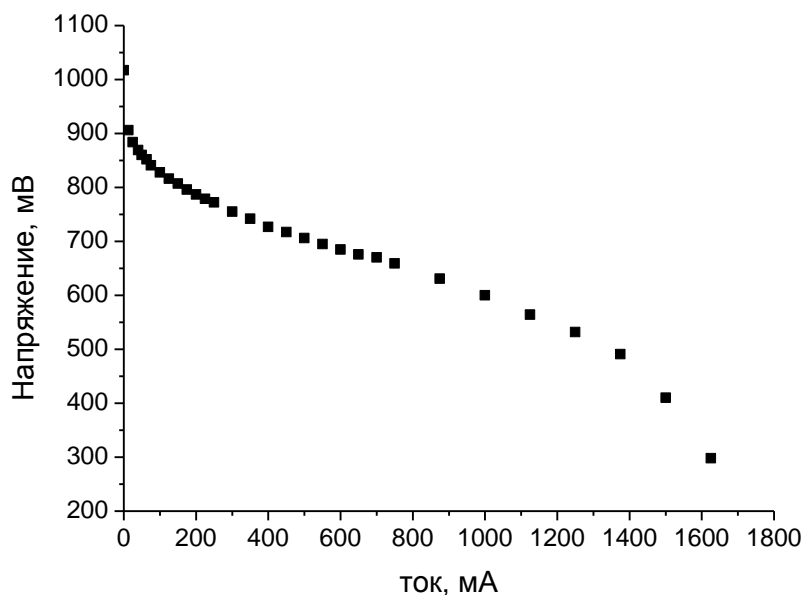


1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
 2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

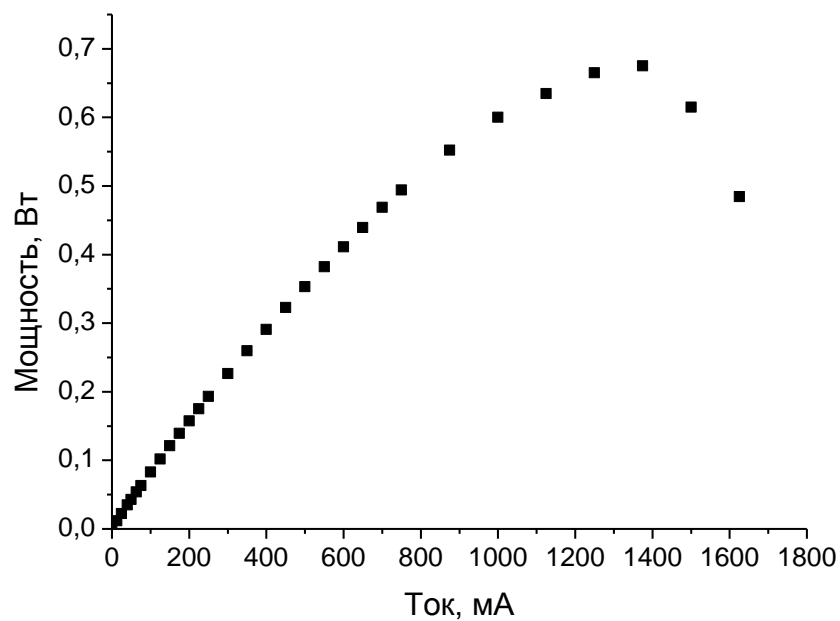
Наноматериалы могут применяться в топливных элементах, как катализаторы окисления водорода на электродах (наночастицы Pt и Ni), кроме того, для хранения водорода могут быть использованы наночастицы Pd.

К снижению эффективности работы топливного элемента может привести присутствие в газовой смеси CO или H₂S данные газы могут отравлять платиновый катализатор.

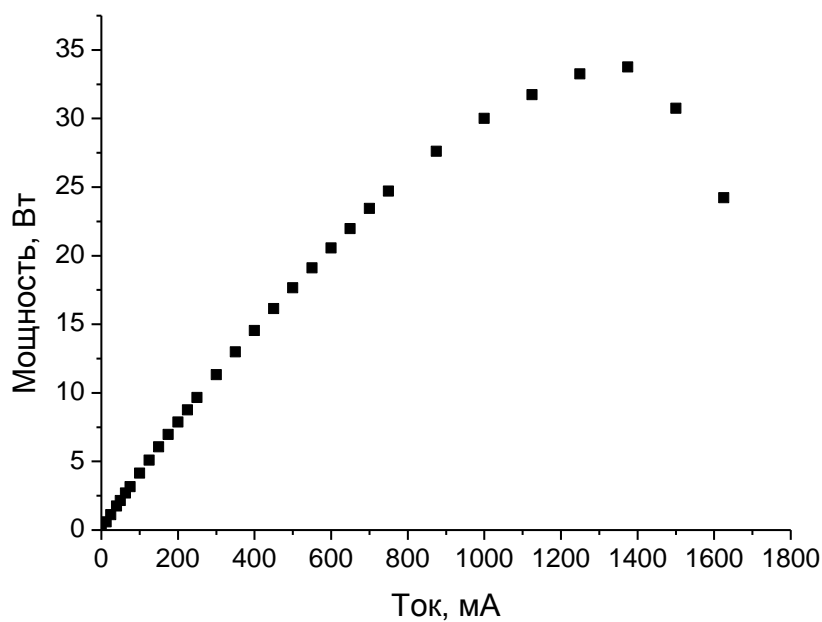
2. Зависимость напряжения от тока для единичной ячейки:



Зависимость мощности от тока для единичной ячейки:

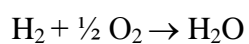
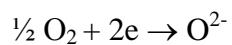
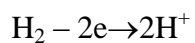


Максимальная мощность равная 675 мВт достигается при силе тока 1,375 А и напряжении 0,491 В.



Зависимость мощности от тока для всей установки

Максимальная мощность установки 33,75 Вт.



$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{273300 \text{ Дж/моль}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 1,23 \text{ В}$$

3. При максимальной мощности ток в цепи равен 1,375 А, при этом за секунду протекает заряд равный 1,375 Кл. Рассчитаем, сколько моль воды образуется в результате протекания такого тока за 1 сек.

$$\nu(H_2O) = \frac{Q}{2F} = \frac{1,375 \text{ Кл}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Теперь рассчитаем КПД единичной ячейки:

$$\eta = \frac{W_{\max} \cdot t}{\nu(H_2O) \cdot (-\Delta H^0(H_2O_{\text{газ}}))} = \frac{0,67 \text{ Вт} \cdot 1 \text{ сек}}{7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 2418 \text{ КДж/моль}} = 0,392$$

Данное КПД достигаться не будет.

4. Рассчитаем требуемые потоки воздуха и водорода для одной ячейки:

$$\nu(H_2O) = \frac{Q}{2F} = \frac{1,375 \text{ Кл}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) = \nu(H_2) = \frac{1}{2} \nu(O_2)$$

$$V(H_2) = \frac{\nu(H_2)}{\mu} \cdot t \cdot V_{\text{норм}} = \frac{7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с}}{0,7} \cdot 60 \text{ сек} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,0136 \text{ л/мин} \quad (\mu -$$

степень утилизации)

$$V(\text{возд}) = \frac{\nu(O_2)}{\varphi \cdot \mu} \cdot t \cdot V_{\text{норм}} = \frac{3,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с}}{0,3 \cdot 0,21} \cdot 60 \text{ сек} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,076 \text{ л/мин} \quad (\varphi -$$

объемная доля кислорода в воздухе)

$$m(\text{воды}) = \nu(H_2O) \cdot t \cdot M_r(H_2O) = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с} \cdot 3600 \text{ сек} \cdot 18 \text{ г/моль} = 0,461 \text{ г/час}$$

Для всей установки потоки будут в 50 раз больше:

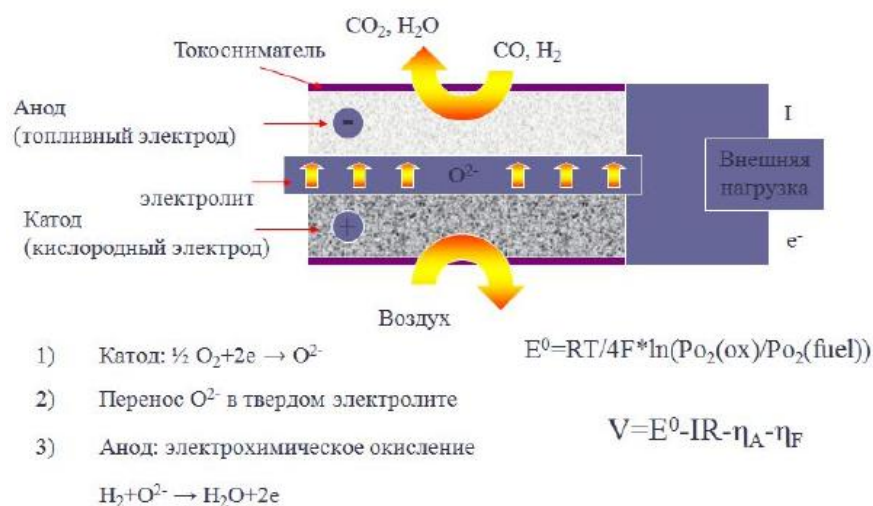
$$m(\text{воды_сумм}) = m(\text{воды}) \cdot 50 = 0,461 \text{ г/час} \cdot 50 = 23 \text{ г/час}$$

$$V(\text{возд_сумм}) = V(\text{возд}) \cdot 50 = 0,076 \text{ л/мин} \cdot 50 = 3,8 \text{ л/мин}$$

$$V(H_2_сумм) = V(H_2) \cdot 50 = 0,0136 \text{ л/мин} \cdot 50 = 0,68 \text{ л/мин}$$

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Схема работы топливного элемента представлена на рисунке:



Ячейка устроена таким образом, что анод и катод разделены электролитом (в случае SOFC (твердотельные оксидные топливные элементы) – твёрдый электролит, а в случае MCFC (расплавленные карбонатные топливные элементы) – жидкий электролит на основе карбонатов калия и натрия). 2 токоснимателя, ведущие к внешней нагрузке, замыкают цепь. На катоде происходит реакция, представленная на рисунке, поэтому его иногда называют кислородным электродом. Затем происходит перенос иона кислорода через электролит, и на аноде происходит реакция, представленная на рисунке.

Все топливные элементы можно разбить на 7 типов: SOFC (твердооксидный ТЭ), PEMFC (ТЭ с протонообменной мембраной), RFC (обратимый ТЭ), DMFC (прямой метанольный ТЭ), MCFC (расплавной карбонатный ТЭ), PAFC (Фосфорнокислый ТЭ), AFC (щелочной ТЭ). Следовательно, водород-кислородные топливные элементы – все вышеуказанные, кроме DMFC. В тех, что работают при достаточно низких температурах применяется платина (или другой катализатор). Это PEM, DM, PA, AFC. В SOFC и MCFC возможно применение катализатора, но этого не делают, так как эти ТЭ работают при достаточно высоких температурах и реакция с водородом протекает достаточно быстро.

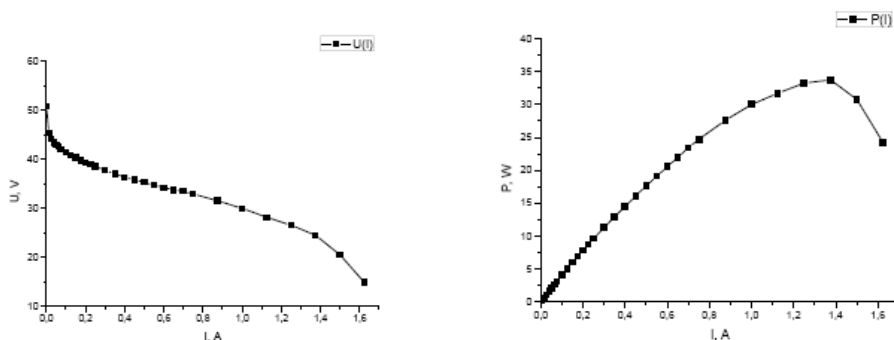
Катализатор изготавливают в нанодисперсном состоянии (это значительно увеличивает площадь поверхности катализатора, а, следовательно, и каталитическую активность) и помещают на анод, что приводит к увеличению скорости достижения равновесия в реакции окисления водорода в воду.

Наноструктурированию подвергаются практически все элементы конструкции данной ячейки, так как для материалов анода и катода наиболее важными характеристиками являются пористость и проницаемость для газов. А электролит, как, например, в случае SOFC, делают максимально тонким (в виде плёнок), что

приводит к значительному снижению внутреннего сопротивления ячейки и, следовательно, к увеличению напряжения, даваемого ячейкой (выражение для напряжения дано в правом углу картинки). Так же важны характеристики коммутационных материалов: высокая стабильность, хорошая электропроводность. Следовательно, необходимо создавать композиционные материалы: например, пористая керамическая матрица с нанонитями никеля или другого металла.

К снижению эффективности могут приводить различные реакции, приводящие к изменению структуры (примесь газов восстановителей, например, водорода или сероводорода может сильно повлиять на материал катода, вплоть до его разрушения), монооксид углерода может отравлять платиновый катализатор, а диоксид углерода приводит к карбонизации электролита в AFC, а так же взвеси (например, частицы сажи, которые будут забивать каналы такого рода топливных батарей, что приведёт к снижению циркуляции газов на катоде).

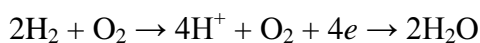
2. Зависимости напряжения и мощности энергоустановки от тока.



Максимальное значение мощности (33,76Вт): 24,55 В и 1,375 А.

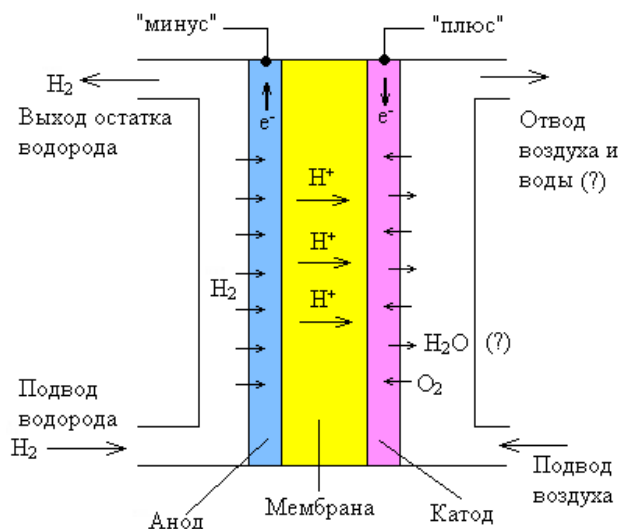
Ромашка Михаил Юрьевич

1. В ячейках протекает реакция:



Одна реакция отдаёт в цепь 4 электрона (одной молекуле воды соответствует заряд $2e$).

Схема ячейки примерно следующая. Между пористыми электродами находится пористая протон-проводящая мембрана.



В пористом аноде находится катализатор реакции «разрыва» водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. В качестве катализатора, возможно, применяются наночастицы платины.

Пористая мембрана выполняет следующие функции:

а) Она пропускает протоны, но не пропускает электроны (электроны текут во внешней цепи). Возможно, мембрана сделана из серосодержащего полимера нафiona.

б) Возможно, она отводит воду из рабочей области. Предпочтителен вариант отвода воды, т.к. если вода выделяется на катоде и отводится вместе с воздухом, то это затрудняет приток кислорода к катоду. Чтобы осуществить отвод воды, нужно создать капилляры из несмачиваемого для воды материала. Возможно, между мембраной и катодом существуют специальные микрокапилляры (на рисунке не показаны), отводящие воду из рабочей области. А возможно, пары воды просто уходят вместе с воздухом.

К снижению эффективности работы могут привести:

- Водяной пар. Реакция $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}]^+$ ведёт к «осаждению» заряда и замедляет процесс. Поэтому желательно ускорить процесс конденсации воды.

- Угарный газ. Реакция $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ выбивает из процесса атомы O, необходимые в реакции (2).

- Углекислый газ. «Осаждает» положительные заряды.

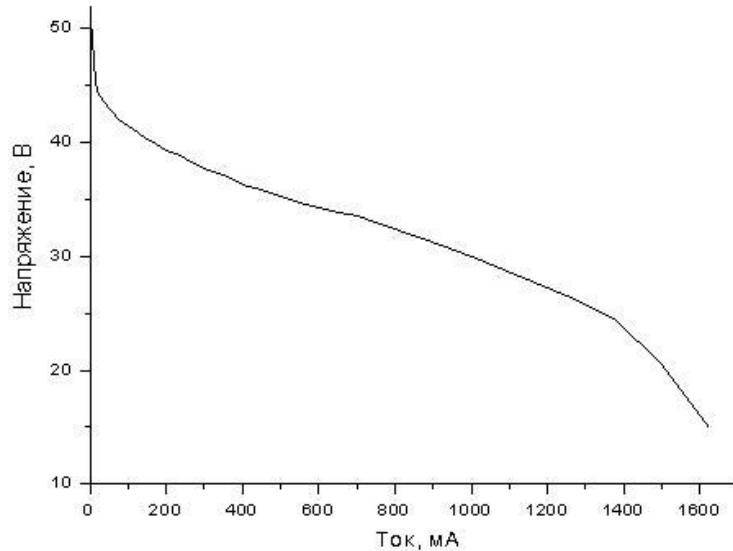
Все эти компоненты препятствуют потоку рабочих компонентов смеси.

- Галогены, аммиак и другие соединения, которые там, впрочем, вряд ли встречаются.

Все газы, кроме кислорода, являются «лишними» в правой части ячейки в том смысле, что они затрудняют газовый поток. В идеале следовало бы вместо воздуха

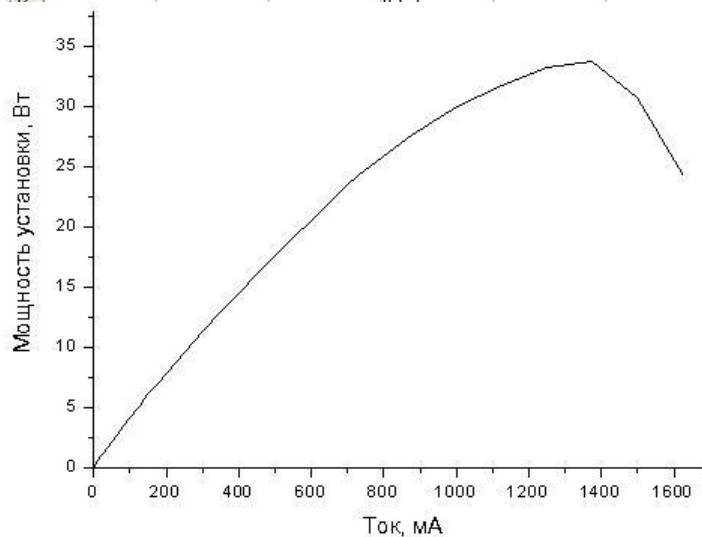
пустить чистый кислород, но это, конечно, получится дороже, чем использование воздуха.

2. Зависимость напряжения от тока имеет вид (напряжение установки – 50-кратное напряжение ячейки):



Мощность равна произведению тока на напряжение: $P = UI$. Строя таблицу мощности, находим, что максимальная мощность равна $P_m = 33,75$ Вт и достигается при токе $I_m = 1,375$ А и напряжении $U_m = 24,55$ В.

22	676	650	21970	0,02197	21,97	33,8
23	670	700	23450	0,02345	23,45	33,5
24	659	750	24712,5	0,024713	24,7125	32,95
25	631	875	27606,25	0,027606	27,60625	31,55
26	600	1000	30000	0,03	30	30
27	564	1125	31725	0,031725	31,725	28,2
28	532	1250	33250	0,03325	33,25	26,6
29	491	1375	33756,25	0,033756	33,75625	24,55
30	410	1500	30750	0,03075	30,75	20,5
31	298	1625	24212,5	0,024213	24,2125	14,9
32						



Энергия Гиббса связана с химическим потенциалом: $G = \mu N$, N – число частиц. Полагая $N = N_A$ и деля обе части равенства на N_A , получим максимальную работу в кДж по перемещению заряда $2e$ во внешней цепи: $A = \mu = G/N_A$. Но $A = 2eU$, где U – напряжение на полюсах ячейки. Отсюда

$$U = \frac{G}{2eN_A} = 1,23 \text{ В.}$$

3. КПД единичной ячейки при $U = 0,491$ В (энтальпию реакции подставляем в джоулях):

$$\eta = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{з}}} = \frac{2eU}{|\Delta H|} = 0,39 \text{ (т.е. 39 \%)}.$$

Напряжение при КПД $\eta = 0,56$:

$$U = \frac{\eta|\Delta H|}{2e} = 0,7 \text{ В.}$$

4. Пусть $\alpha_1 = 0,7$ – доля утилизации молекул водорода, $\alpha_2 = 0,3$ – молекул кислорода, $\gamma = 0,21$ – доля кислорода в объёме воздуха, $m_0 = 2,99 \cdot 10^{-26}$ кг – масса молекулы воды, dN/dt – скорость образования молекул воды, dN_1/dt – поток молекул водорода, dN_2/dt – кислорода.

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{2e}{50} \frac{dN}{dt}, \quad \frac{dN}{dt} = \frac{50I}{2e};$$

$$\frac{1}{\alpha_1} \frac{dN}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = n \frac{dV_1}{dt} = \frac{p}{kT} \frac{dV_1}{dt}, \text{ откуда}$$

$$\frac{dV_1}{dt} = \frac{kT}{p\alpha_1} \frac{50I}{2e} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ л/с} = 0,7 \text{ л/мин.}$$

Аналогично, для воздуха имеем:

$$\frac{dV_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{kT}{p\alpha_2\gamma} \frac{50I}{2e} = 6,42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с} = 6,42 \cdot 10^{-2} \text{ л/с} = 3,8 \text{ л/мин.}$$

Для скорости генерации воды имеем:

$$\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{dN}{dt} = m_0 \frac{50I}{2e} = 0,64 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с} = 23 \text{ г/час.}$$

Отсюда видно, что в данной установке вода, скорее всего, уносится вместе с потоком воздуха.

Экспертиза документов (2008, химия / материаловедение)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Методы, основанные на охарактеризации вещества на масштабах несколько нанометров. Анализ поверхности бумаги атомно-силовым микроскопом (можно, в случае острой необходимости и СЭМ, но тогда можно лишиться важных документов): микроструктура бумаги будет зависеть не только от партии, но и от условий хранения. Наноструктура частиц тонера (например, степень и характер шероховатостей) будет тоже сильно различаться. В воздухе всегда находится пыль, которая будет попадать и в микроворсинки бумаги (даже если бумагу вынули из стопки и сразу положили в папку, пыль попадет при печати из запыленного принтера). Структура пылинок на наноуровне будет различной. Конечно, надо исследовать не один лист договора, чтобы найти средние характеристики бумаги и тонера, но «подменные» должны сильно выбиваться из этого ряда.

Поверхность большинства объектов на наноуровне является уникальной – сродни отпечаткам пальцев. Это касается и частиц бумаги и тонера. На наноуровне можно определить гораздо больше характерных параметров объектов (таких, как, например, характер шероховатостей на поверхности тонера), что позволит многократно повысить достоверность экспертизы. Также можно применять локальный рентгеноспектральный анализ, например, для определения доли примесей тяжелых металлов. Точных результатов можно достигнуть и с помощью других физико-химических методов: например, определить химический состав тонера и бумаги (используя метод ЯМР), определить изотопный элементный состав (он тоже будет являться своеобразным «отпечатком пальцев»). Нейтронно-активационным анализом можно точно определить элементный состав тонера (примеси как в бумаге, так и в тонере могут зависеть даже от принтера и картриджа, на котором документ напечатали). Поэтому можно сделать общий вывод: большое количество физико-химических методов анализа применительно к данной проблеме позволят повысить количество детектируемых параметров и более точно определить «происхождение» объектов. Методы исследования нанообъектов – одни из них.

2. В последнее время существует большой интерес к созданию защитных меток, которые невозможно воспроизвести с помощью обыкновенных принтеров.

Сейчас активно разрабатываются способы нанесения этих меток обычным «струйным» способом, но с использованием наночастиц, от квантовых точек до ДНК. Также в качестве метки может применяться специфическое распределение по

размерам каких-нибудь наночастиц. (Любые стабильные наночастицы с задаваемыми в ходе синтеза размерами и кривой распределениями по размерам). Смешивая несколько типов частиц можно получить уникальные по распределениям смеси, которые могут использоваться для нанесения защитных меток.

При этом, зачастую, как в случае ДНК, необходимы специальные сложные методы анализа нанообъектов.

Гораздо более перспективным является использование наночастиц для получения объектов с уникальными «макросвойствами», характерными только для наночастиц.

3. Защита должна включать несколько уровней: легкопроверяемый обычными методами и – в случае возникновения сомнений – проверяемый специальными методами. В качестве проверяемого на макроуровне параметра может выступать характерный для наночастиц симметричный узкий спектр люминесценции, который невозможно подделать с помощью органических красителей. В качестве второго компонента можно использовать, например, нанокластеры, металлов, например золота, которые гораздо сложнее определить обычными методами, но можно найти в составе тонера высокоточными методами анализа.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Используя современные методы анализа, такие как, например электронная или атомно-силовая микроскопии можно определить рельеф напечатанных символов и плотность нанесения частиц тонера. Данный рельеф будет сильно зависеть от того на каком принтере был напечатан документ.
2. Цели нельзя достигнуть, используя оптический микроскоп так, как оптическая микроскопия не позволяет получить рельефного изображения, кроме того при нынешнем качестве печати 1200 dpi, размер одной точки составляет порядка 20 мкм, объекты этого диапазона лучше исследовать методом электронной микроскопии. Кроме того, классические методы исследования не позволяют сделать локальный анализ вещества, в то время как, используя электронный микроскоп можно с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа можно провести анализ малого куска поверхности, и по разной концентрации элементов определить действительно ли данный документ был напечатан на этом принтере.
3. В состав чернил для цветного принтера можно вводить например квантовые точки CdSe, при определенном размере эти точки будут желтого цвета, однако если

посветить на них УФ лампой и вызвать люминесценцию, то это будет отличительный знак данного документа.

Кроме того, для установления времени, когда был напечатан документ можно вводить малое количество наночастиц радиоактивных элементов, которые подвержены бета распаду (бета излучение не такое вредное для человеческого организма) и по активности этих наночастиц (зная начальную концентрацию) можно установить время, когда был отпечатан данный документ.

Кроме того, в состав тонера можно вводить металлические наночастицы, затем определяя элементный состав чернил можно обнаружить подделку.

4. Примерный состав тонера для документов, которые нельзя подделать – обычные компоненты тонера, отвечающие за нанесение изображения + наночастицы CdSe и наночастицы Fe. Используя люминесцентные свойства наночастиц CdSe можно проверить подлинность документа под УФ лампой. По присутствию наночастиц железа можно установить подлинность, применяя любые методы локального анализа. Например, локальный микроанализ.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Основу тонера составляют полимерная основа и частицы какого-либо красящего вещества, для печати на лазерных принтерах обычно применяют магнетит, смешанный оксид железа. Следовательно, оценивая размер частиц, плотность нанесения, а так же химический состав с помощью SEM и EDX, соответственно, можно отличить буквы, которые были напечатаны на одном принтере от букв, напечатанных на другом. Ведь РСМ анализ позволяет выявить отклонения по составу с точностью до нескольких процентов, соответственно, можно таким образом определить марку тонера и различить два тонера даже одного производителя (это связано с технологическими критериями производства, допускающими некоторую погрешность в составе). Так же возможно, что данные методы позволят выявить подмену, просто сравнив морфологию материала бумаги под большим увеличением. Так как листы бумаги из одной партии зачастую имеют одинаковую морфологию, а листы из разных – отличную друг от друга (зависит от условий получения). А даже один и тот же принтер может изменять морфологию бумаги в зависимости от температуры печи, количества уже напечатанных листов, изношенности барабана и т.д. Т.е. сравнив несколько страниц одного документа с этими же страницами из другого документа, мы можем выявить подмену. Обычными методами выявить столь тонкие различия в микроструктуре нельзя, так

как разрешение оптических микроскопов ограничено естественным пределом. А методы «мокрой химии» вряд ли позволят выявить столько малые различия в составе тонера принтера.

2. Для защиты ценных бумаг и документов от подделки уж сегодня применяются различные флуоресцентные красители, водяные знаки, защитные волокна с фотохромными свойствами, нанесение специальных радужных покрытий и металлических нитей, антиксероксные блёстки. Эти блёстки состоят из множества слоев различных термопластичных полимеров, которые имеют толщину 0,05—5 мкм. Коэффициент преломления слоев отличается более чем на 0,03. Так же могут применяться различные и1093 химические вещества, «пришитые» к поверхности волокон. Такие вещества могут быть использованы как для защиты от выведения текста, так и для экспресс теста на подлинность.
3. Современные технологии позволяют уже сейчас встраивать в бумагу чипы, на которые можно записывать информацию о дате, марке принтера, владельце и т.д., защитные волокна с термохромными и магнитными свойствами, квантовые точки между волокнами. Такой тонер может быть получен из обычного тонера добавлением наночастиц золота, квантовых точек и т.д. Основа такого подхода заключается в том, что достаточно нескольких наночастиц в строке, чтобы можно было сразу определить фальшивку. А подделать такой тонер достаточно сложно, так как можно применять наночастицы различных размеров, что будет влиять на их спектр флуоресценции.



Кольца Лизеганга

1. Механизм образования:

При контакте концентрированного раствора соли (компонент 1) с гелем, содержащим другой электролит (компонент 2) с более низкой концентрацией начинается химическое взаимодействие с образованием труднорастворимого соединения. Образующиеся при этом кольцеобразные структуры - пространственно локализованное выпадение осадка. Как известно, соединение выпадает в осадок при условии превышения пороговой концентрации в растворе, определяемой произведением растворимости. В случае данной системы на первом этапе происходит массовая кристаллизация (круг в центре чашки Петри, широкая полоса на верху пробирки): к точке ввода компонента 1 из объема геля диффундирует компонент 2. И в некоторый момент времени концентрация компонента 2 в геле в районе первой зоны кристаллизации падает на столько, что концентрация продукта оказывается недостаточной, чтобы выпал осадок. Тогда компонент 1 начинает диффундировать навстречу компоненту 2, пока снова не будет достигнуто требуемое пресыщение, и вновь не начнется кристаллизация. Повторная кристаллизация протекает на некотором расстоянии от первой "зоны" осадка. Ситуация повторяется: концентрация компонента 2 снова падает из-за того, что скорость реакции больше скорости диффузии. "Пустые" кольца и кольца с осадком чередуются до тех пор, пока один из компонентов не израсходуется полностью.

2. Важнейшая особенность высокодисперсных систем – их термодинамическая неравновесность, обусловленная избытком поверхностной энергии. Самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхностной энергии,

могут быть различными в зависимости от типа системы и ряда физико-химических параметров (температура, рН, форма, концентрация частиц и т.д.).

Примеры самоорганизации наносистем:

- упорядочение ПАВ в растворах: прямые и обратные мицеллы, упорядоченные монослои на поверхности жидкой фазы, а также пленки Ленгмюра-Блоджетт, липидные бислои, липосомы;
 - белки: глобулярная форма;
 - молекула ДНК;
 - образование фуллеренов и нанотрубок в дуговом разряде;
 - рост вискероидов из пара по механизму «пар-жидкость-кристалл» и «пар-кристалл» с самокатализом (в качестве жидкой фазы выступает один из компонентов растущего кристалла).
 - синтезы с применением темплатов (упорядочение «по матрице»);
 - седиментация коллоидных частиц - коллоидные кристаллы;
 - слои Шиллера: образуются в золях, содержащих дисперсные частицы анизотропной формы. При малых концентрациях зольных частиц образуются при седиментации горизонтальные слои, отстоящие на несколько сотен нанометров друг от друга. При более высоких концентрациях зольных частиц образуются агрегаты веретенообразной формы. В них частицы дисперсной фазы расположены примерно параллельно оси «веретена».
3. Процессы, аналогичные протекающим в золях, могут иметь место также и в уплотненных инертных порошках (кварца, кизельгура (осадочной горной породы, состоящей преимущественно из раковин диатомовых водорослей; обычно рыхлой или слабо сцементированной, светло-серого или желтоватого цвета), песчаника), пропитанных раствором соответствующего реагента. Это в основном осадочные породы. Так образованы "полосатые" минералы - агат (полосатый халцедон), яшма, алевролит (сильно уплотненный песчаник), минеральные отложения в органах животных и человека, ряд биологических тканей, например поперечнополосатые мышцы. Реже кольца можно встретить и в других минералах, таких, как гранат.
4. Кольца Лизеганга относятся к вторичным геологическим микроциклитам (геологическим структурам размером от долей миллиметра до единиц сантиметров и даже дециметров, порождаемые геологическими циклами). Следовательно,

анализируя их, можно проследить "судьбу" минерала уже после отложения (седиментации).

В качестве примера, проанализируем образец монгольского песчаника, изображенного на рисунке. В центре кольцеобразной структуры можно наблюдать белую область, из чего можно заключить, что мы видим «срез» почти сферических структур Лизеганга. Данный срез проходит по плоскости, находящейся на некотором расстоянии от места попадания (введения) второго компонента (иона). Желтые кольца, скорее всего, образованы наночастицами оксида железа – Fe_3O_4 , который изначально «выпал», вероятно, в виде гидратированной окиси двухвалентного железа (распространенного, например, в водах минеральных источников), и затем окислился кислородом воздуха до Fe^{3+} . Вывод о природе основания, вызвавшего эту реакцию, можно сделать, проанализировав не прореагировавшие «белые» области образца песчаника. Наиболее вероятно, это карбонат-ион. Карбонат-ионы (карбонаты натрия и калия), скорее всего, остались в песчанике со времени его осаждения, когда он захватил их из щелочной морской воды. Раствор соли железа, вероятнее всего, попал из пресной воды. Возможно, по аналогичным причинам песок так часто бывает желтым. Но не всегда условия способствуют образованию колец – обычно рыхлый песок просто пропитывается солями железа с образованием гидроксидов (коэффициент диффузии в кварце слишком велик для образования колец). Но при определенных условиях, когда плотность осадочной породы достаточно высока (то есть она немного «спрессовалась» под собственным весом (что может свидетельствовать о длительности ее накопления, например напротив устьев рек), но она еще не представляет собой монолит – чтобы был небольшой коэффициент диффузии и медленное проникновение раствора в породу), возможно образование колец. На приведенном примере видно, что агломерат песчаника омывался водами, содержащими железо (бурая окраска приповерхностных слоев тоже демонстрирующая «кольцевую структуру»), красивый «ювелирный» пример колец образовался за счет проникновения раствора внутрь агломерата по трещине либо другому дефекту. Затем минерал подвергся воздействию внешнего давления и оставил в себе следы этого воздействия.

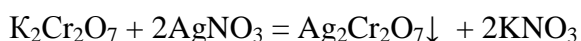
Значит, можно заключить, что в минералах на основе SiO_2 такие желтые кольца характеризуют их первичное формирование в щелочной морской воде, затем, когда море отступает, происходит их контакт, например с подземными водами, содержащими соли железа (до этого времени они не подвергаются большому

давлениям – сохраняется их рыхлая структура, что свидетельствует, что на этом этапе их истории в этом районе вряд ли шли активные геологические процессы). Формирование плотных минералов (особенно очень прочно агата) возможно только при очень высоких давлениях – что свидетельствует об активных геологических процессах в этом месте.

Кроме этого, по важнейшим признакам кольца Лизеганга имеют значительное сходство с кольцевыми структурами, возникающими вследствие автоволновых процессов, следовательно, они могут представлять определенный интерес и для биофизики.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Немецкий физикохимик Рафаэль Лизеганг в 1867 г. придумал свой способ получения пейзажей на стекле, получивший название «кольца Лизеганга». Ученый открыл периодическое выпадение осадка нерастворимой соли при диффузии одного из реагентов в двумерном пространстве, заполненном другим реагентом (кольца Лизеганга). В центр застывшего на стекле слоя желатина, содержащего 10 % дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, помещают большую каплю концентрированного водного раствора нитрата серебра (I) $AgNO_3$ (90 г соли в 100 мл воды). Через несколько дней в слое желатина появляются концентрические кольца красно-бурого цвета. В застывшем слое желатина происходит отложение колец из кристаллического $Ag_2Cr_2O_7$, полученных по обменной реакции:



Вот в чем причина удивительной формы выделения осадка. Водный раствор нитрата серебра проникает в студень постепенно, и на некотором расстоянии от центра капли образуется насыщенный раствор дихромата серебра, из которого выделяются кристаллы этой малорастворимой соли. К месту их роста медленно подтягиваются находящиеся вблизи дихроматные анионы, благодаря чему вокруг кольца с осадком $Ag_2Cr_2O_7$ образуется зона, свободная от дихромата калия, а значит — бесцветная. В эту зону сквозь кольцо осадка устремляются новые ионы Ag^+ . Они подходят к участкам желатина, содержащим дихроматные анионы, образуя второе красно-бурое кольцо из кристаллов дихромата серебра... Потом все процессы повторяются вновь, пока хватает введенных реагентов.

2. Примеры самоорганизации наносистем:

- Консервативная самоорганизация: образование упорядоченных массивов, блоков или сверхкластеров из наночастиц, коллоидные агрегаты с фрактальной структурой, кристаллизация.
- Диссипативная самоорганизация приводит к образованию упорядоченных структур (ячейки Беннара, реакция Белоусова - Жаботинского, поведение жидкокристаллических систем).
- **Самосборка в наносистемах, связывание наночастиц в блоки:** формирование упорядоченных блоков из наночастиц, пространственно - ограниченная агрегация наночастиц, сопряжение органических молекул, ДНК и наночастиц.
- **Самосборка в наносистемах, упорядоченные массивы наночастиц:** Сверхструктуры и сверхрешетки из наночастиц различной формы, коллоидные кристаллы.
- **Самосборка сложных упорядоченных наноструктур:** *сложные структуры, состоящие из наночастиц различных размеров, образующие упорядоченные массивы, близкие по строению к кристаллами некоторых известных структурных типов неорганических соединений.*
- **Сверхкластеры:** *сверхкластеры, агрегаты наночастиц с фрактальной структурой.*
- **Материалы с упорядоченной пористой структурой на основе мицеллярных систем:** темплатный метод, суть которого заключается в формировании пористой структуры вокруг мицелл поверхностно-активных веществ.

3. Минералы, в которых встречаются структуры колец Лизеганга:

- агат (халцедон с полосчатой структурой)
- яшма
- песчаник
- малахит

Именно наличие колец Лизеганга обуславливает послойную окраску этих минералов.

4. Выводы об условиях (предыстории) формирования природных объектов при анализе колец Лизеганга в минералах:

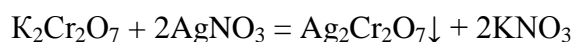
Можно установить предшественник минерала. Так, в структурах, имеющих кольца Лизеганга, можно говорить о гелях – предшественниках. Например, представление, что халцедону предшествует вязкий гель кремнезема, предложено Лизегангом

(1915), успешно имитировавшим в искусственных гелях цветную полосчатость, характерную для природных агатов.

Если в минерале присутствуют кольца Лизеганга, можно говорить, что при образовании минерала происходит периодическое выпадение осадка нерастворимой соли (которая формирует кольца) при диффузии одного из предшествующих соединений в двумерном пространстве, заполненном другим предшествующим соединением.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Для определённости будем рассматривать систему бихромат калия – нитрат серебра. Если мы поместим на застывший желатин, содержащий бихромат калия каплю концентрированного раствора нитрата серебра, через некоторое время в слое желатина появляются концентрические кольца красно-бурого цвета. В застывшем слое желатина происходит отложение колец из кристаллического $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полученных по обменной реакции:



Однако, водный раствор нитрата серебра проникает в студень постепенно, и на некотором расстоянии от центра капли образуется насыщенный раствор дихромата серебра, из которого выделяются кристаллы этой малорастворимой соли. К месту их роста медленно подтягиваются находящиеся вблизи анионы дихромата, благодаря чему вокруг кольца с осадком $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется зона, свободная от дихромата калия, а значит – бесцветная. В эту зону сквозь кольцо осадка устремляются новые ионы Ag^+ и нитрат-ионы. Они подходят к участкам желатина, содержащим анионы дихромата, образуя следующее красно-бурое кольцо из кристаллов дихромата серебра. Потом все процессы повторяются вновь, пока хватает введенных реактивов.

2. Таких примеров существует огромное количество: образование коллоидных агрегатов сфрактальной структурой, реакция Белоусова-Жаботинского, сверхструктуры и сверхрешётки из наночастиц и многое другое. К примеру, самосборка мицел ПАВ при темплатном методе синтеза.
3. Как уже отмечалось, осадок выпадает в зонах достаточно высокого пересыщения, где продукт реакции выделяется в виде мельчайших частиц дисперсной фазы при радиальной диффузии (распространении из центра в разные стороны) одного из растворимых веществ через студень, содержащий другое вещество. Подобное явление происходит не только в студнях, но и в уплотнённых инертных порошках

(кварца, кизельгура и т. п.), пропитанных раствором соответствующего реагента. С образованием слоёв Лизеганга так же связывают послонную окраску минералов (агата, яшмы, алевролит).

4. Анализируя состав и расстояние между кольцами можно понять, как изменялся минеральный и1089 состав в данном районе, как на это влияли внешние факторы (извержения вулканов, радиоактивное загрязнение и т.д.) и оценить примерно разность между этими колебаниями, что представляет огромный интерес для геологии.

Ромашка Михаил Юрьевич

1. -
2. Реакция Белоусова-Жаботинского, ячейки Рэля-Бенара.
Вообще, распространение волн в активной среде ведёт к самоорганизации (напр. рост грибов в виде «ведьминого круга», сворачивание крови и рост тромбов).

Наноалмазы (2008, химия / материаловедение)

Авторское решение (проф. М.В.Коробов)

1. –
2. –
3. Для успешного синтеза энергия Гиббса для процесса образования алмаза из графита должна быть меньше нуля. Она подсчитывается с помощью данных таблицы 2 по формуле (1)

$$\Delta G_{T,p} = \Delta H_{f,298K}^0 - \Delta \left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) \times T + \Delta V(p - p^0) \quad (1)$$

Только в случае синтеза CVD необходимо признать, что процесс идет в условиях, когда по данным таблицы 2 $\Delta G_{T,p} > 0$. Получаем для синтезов 1-3 в Таблице 1, соответственно (2)

$$\begin{aligned} \Delta G_{3000K,15GPa} &= -11.8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{1600K,8GPa} = -6.5 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G_{1000K,15GPa} &= 5.9 \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (2)$$

4. Синтез CVD следует использовать для оценки энтальпии образования кристалла наноалмаза. Эта энтальпия должна быть существенно меньше, чем величина для объемных образцов, приведенная в таблице 2. (Объемными следует считать все образцы с характерным диаметром больше 20 нм.) Получаем (3)

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p} = 0 &= \Delta H_{f,298K}^0 - \Delta \left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) \times T + \Delta V(p - p^0) \\ \Delta H_{f,298K}^0(5nm) &= -4.04 \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (3)$$

5. Эффективные константы скорости подсчитываются по формуле (4)

$$k = \frac{\pi}{6} d^3 \left\{ \frac{\text{нм}^3}{\text{с}} \right\} \quad (4)$$

Получаем (5)

$$\ln k_{3000} = 18.69; \quad \ln k_{1600} = 2.45; \quad E_A = 462.9 \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

что значительно выше, чем приводимая в литературе оценка.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. 1) Детонационный метод: создание высоких давлений в ударных волнах. Исходное вещество – графит, взрыв углеводородов (с тротилом, гексогеном или без) порождает взрывную волну, которая распространяется со скоростью несколько км/сек, при этом фронт волны создает давление в десятки и сотни ГПа (конкретная величина зависит от сжимаемости вещества, на которое воздействуют), происходит

саморазогрев шихты. Иногда шихтой служит смесь «не сгоревшей» органики, применяемой для создания ударной волны. Поскольку воздействие кратковременно, мартенситное превращение (полиморфное превращение, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит путем их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с межуатомным расстоянием) графита в алмаз происходит бездиффузно. Толщина ударной волны не превышает нескольких микрон и за время ее «прохождения» в «месте» нуклеации может успеть прореагировать лишь ограниченное количество углерода, что достаточно строго лимитирует размер получаемых наноалмазов единицами нанометров.

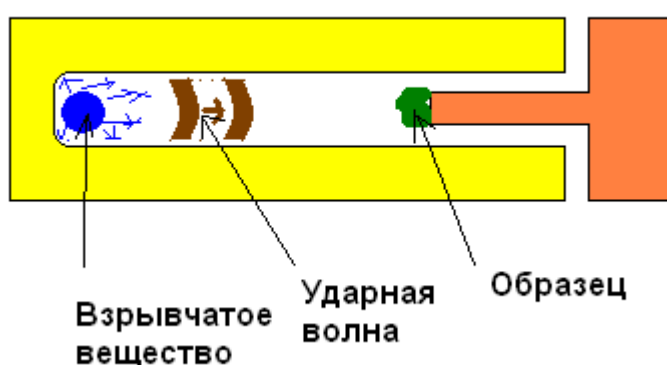


Схема реактора

2) Нагрев при статическом давлении.

Метод, максимально приближенный к предполагаемой природной схеме возникновения алмазов. Повышение температуры и давления создает термодинамические условия, при которых наиболее устойчивой аллотропной модификацией является алмаз (с ростом давления более выгодной становится координационное число 4). Большая, по сравнению с предыдущим методом, продолжительность воздействия, необходима для достижения термодинамического равновесия. В тоже время, продолжительность синтеза не должна быть очень большой, поскольку мы заранее накладываем ограничение на размер получаемых алмазов.

Кроме этого, условия синтеза (T , p), как правило, отвечают нижней границе существования объемной фазы алмаза, чтобы ограничить скорость роста и получить наноразмерные частицы.

3) CVD (химическое осаждение из газовой фазы).

Представляет собой пропускание смеси углерод-содержащего газа (чаще метан, может быть с примесью CO, иногда используют C_{60}) с водородом (реже – азотом)

через кварцевую трубку с подложкой для роста наноалмазов. Нагрев смеси производится при помощи ультразвука, что вызывает распад как метана, так и водорода с образованием простых веществ. Далее углерод осаждается на подложку, причем, не смотря на то, что графита получается больше, чем алмазов, графит взаимодействует с водородом и, таким образом, удаляется из рабочей камеры.

Данный метод позволяет получать как ультрадисперсные алмазы, так и макрообразцы. Для реализации каждого из случаев существуют свои подходы. Для формирования наноалмазов необходимо создать условия, при которых преобладает не рост отдельных кристаллов, а зародышеобразование. Массовая нуклеация может быть достигнута, во-первых, путем зеркальной полировки подложки (минимальная адгезия, плохое смачивание, нет стимула для создания протяженных образований), и, во-вторых, при увеличении давления и концентрации метана (создание большого пресыщения).

2. При термодинамических расчетах за стандартное состояние принимается графит как наиболее стабильная при $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$ аллотропная модификация углерода.

Стандартное состояние вещества, по IUPAC, - это состояние системы, условно выбранное в качестве стандарта для сравнения при фиксированных давлении и температуре. Для твердых, жидких и газообразных веществ стандартное состояние определяется как наиболее стабильная и распространенная форма вещества при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) и давлении 1 атмосфера (1 атм).

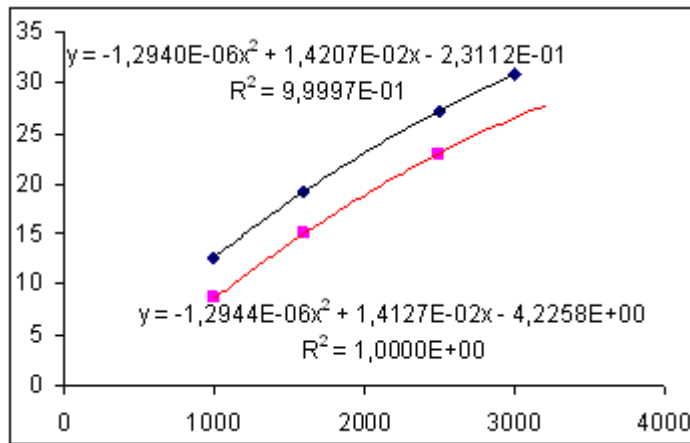
Важно отметить, что для твердых веществ в качестве стандартной берется объемная фаза.

3. Расчет проведем по следующей схеме: сначала найдем энергию Гиббса для фазового перехода графит-алмаз для разных температур при стандартном давлении ΔG^o_T , затем, вводя соответствующую поправку, рассчитаем ΔG^p_T .

Приведенную в таблице величину обозначим как a , поскольку это не энтропия в чистом виде и включает в себя также и изменение энтальпии с температурой –

интеграл $\int_{298}^T C_p dT$).

Значение a для 3000 K для алмаза получаем, интерполируя температурную зависимость данной величины полиномом второй степени (скорее всего, такие нестандартные величины были даны для удобства аппроксимации). Строим графики зависимости a от T :



Тогда, по формуле, для алмаза при $T = 3000$ К $a = -11,6496 + 42,384 - 4,2258 = 26,509$ (не смотря на указание трех знаков после запятой, стоит отметить, что здесь точность будет ниже, чем у данных из условия, так как интерполяция проводилась по 3-м точкам).

Далее, по формуле $\Delta G^o_T = -\Delta a_T T + \Delta H^o_{298}$ рассчитываем ΔG^o_T (графит-алмаз) для разных температур при стандартном давлении:

$$\Delta G^o_{3000} = -(26,509 - 30,771) * 3000 + 1,85 * 1000 = 14,586 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^o_{1600} = -(15,064 - 19,236) * 1600 + 1,85 * 1000 = 8,525 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^o_{1000} = -(8,607 - 12,622) * 1000 + 1,85 * 1000 = 5,865 \text{ кДж/моль}$$

Затем находим ΔG^p_T с поправкой на совершаемую работу:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \Delta V, \text{ и } \Delta G^p_T = \Delta G^o_T + \int_{p_0}^p \Delta V dp.$$

Тогда, принимая, что ΔV не зависит от давления, получаем

$$\Delta G^p_T = \Delta G^o_T + \Delta V * (p - p_0), p_0 = 101325 \text{ Па}; \Delta V = -1,88 * 10^{-6} \text{ (м}^3\text{/моль)}$$

и

$$p_1 = 15 * 10^9, \Delta G^{p1}_{3000} = 14,586 * 1000 - 1,88 * 10^{-6} * (15 * 10^9 - 101325) = -13,6 \text{ кДж/моль}$$

$$p_2 = 8 * 10^9, \Delta G^{p2}_{1600} = 8,525 * 1000 - 1,88 * 10^{-6} * (8 * 10^9 - 101325) = -6,5 \text{ кДж/моль}$$

$$p_3 = 5 * 10^6, \Delta G^{p3}_{1000} = 5,865 * 1000 - 1,88 * 10^{-6} * (5 * 10^6 - 101325) = +5,85 \text{ кДж/моль}$$

Полученные выше термодинамические данные свидетельствуют о том, что в первых двух системах достижение такого равновесия термодинамически не запрещено. Тем не менее, для более полного объяснения протекания этих процессов необходимы и кинетические данные.

В то же время, детонационный синтез с точки зрения термодинамики представляет собой сильно неравновесный процесс, поскольку «большие» изменения параметров состояния системы (T, p) происходят за очень малый отрезок времени. При таких скоростях взаимодействия поведение системы становится нестабильным. В

подобных состояниях определенные флуктуации вместо того, чтобы затухать, могут усиливаться и завладевать всей системой, вынуждая ее эволюционировать к новому режиму, который может качественно отличаться от стационарных состояний, соответствующих минимуму производства энтропии.

Следовательно, расчет, проведенный для «стабильных условий», далеко не всегда применим для «экстремальных».

В случае метода химического осаждения получен результат, противоречащий практике, который показывает, что простая экстраполяция характеристик объемных фаз на наноразмерные объекты уместна далеко не всегда.

Таким образом, при переходе от объемных материалов к наночастицам, необходимо рассматривать дополнительные факторы, учитывающие размерные эффекты термодинамических величин, которыми пренебрегли при оценочном расчете. Таким фактором, прежде всего, является работа по созданию новой поверхности. Данная работа производится против сил поверхностного натяжения и равна $\int_S \gamma(S) dS$, где γ - поверхностная энергия (для алмаза она составляет $12 \cdot 10^4$ Дж/см² = 12 Дж/м²).

Таким образом, $\Delta G^p_T = (\Delta G^p_T)_v - (\Delta G^p_T)_s$

4. При расчете энтальпии образования наноразмерных частиц, кроме энтальпии образования объемной фазы необходимо учитывать также работу, которую необходимо затратить на образование новой поверхности. Для простоты примем, что γ не зависит от площади частицы.

Тогда молярная энтальпия образования алмаза:

$$\Delta_f H^o_{298(s_{nm})} = (\Delta_f H^o_{298})_v - (\Delta_f H^o_{298})_s = (\Delta_f H^o_{298})_v - \gamma \cdot S \cdot V_m / V = (\Delta_f H^o_{298})_v - \gamma \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot V_m / (4/3 \cdot \pi \cdot r^3) = (\Delta_f H^o_{298})_v - \gamma \cdot 3 \cdot V_m / r = 1850 - 36 \cdot 3,41 \cdot 10^{-3} / (5 \cdot 10^{-9} / 2) = -4,91 \cdot 10^7 \text{ Дж/моль}$$

$$(\text{Для отдельного кристалла } \Delta_f H^o_{298(s_{nm})} = (\Delta_f H^o_{298})_v \cdot (4/3 \cdot \pi \cdot r^3) / V_m + \gamma \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) = (4/3 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-9} / 2)^3) / + 12 \cdot (4 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-9} / 2)^2) = 3,55 \cdot 10^{-20} - 9,4 \cdot 10^{-14} = -9,4 \cdot 10^{-14} \text{ Дж})$$

То есть, энергетически не выгодный с точки зрения объемного образца процесс становится возможным при переходе к нанометровым размерам.

Также для данной величины можно провести «оценку сверху», используя данные Таблицы 2. Для этого необходимо сделать ряд допущений:

- 1) энтальпия образования является единственным параметром, изменяющимся при переходе к наноразмерам;

2) рассчитываем максимальное значение $\Delta_f H^o_{298}$, при котором процесс разрешен из условия $\Delta G^{p3}_{1000} = 0$.

«Обращая» формулы из п.3, последовательно находим ΔG^o_{1000} и, соответственно, $\Delta_f H^o_{298}$:

$$\Delta G^p_T = \Delta G^o_T + \Delta V^*(p-p_o) \Rightarrow \Delta G^{p3}_{1000} = \Delta G^o_{1000} - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (5 \cdot 10^6 - 101325) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G^o_{1000} = 9,2 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^o_T = -\Delta a_T \cdot T + \Delta_f H^o_{298} \Rightarrow 9,2 = -(8,607 - 12,622) \cdot 1000 + \Delta_f H^o_{298}$$

$$\Delta_f H^o_{298} = 9,2 + (8,607 - 12,622) \cdot 1000 \approx -4 \text{ кДж/моль}$$

Значит, $\Delta_f H^o_{298(5 \text{ нм})} < -4 \text{ кДж/моль}$

Таким образом, оба выбранных способа оценки показывают, что образование наноразмерных алмазов может быть выгодно даже при стандартных условиях. Другое дело, что данный процесс при стандартной температуре может быть очень медленным.

5. Нулевой порядок, приближение сферической частицей:

$$v = k_{eff}, k_{eff1} = \frac{V}{t} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 5^3}{3 \cdot 2^3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}} = 1,31 \cdot 10^8 \text{ нм}^3/\text{с}, k_{eff2} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 1 \Gamma^3}{3 \cdot 2^3 \cdot 60} = 11,6 \text{ нм}^3/\text{с}$$

Энергию активации находим из уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \frac{k_{eff1}}{k_{eff2}} = \exp\left(-\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}\right),$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_{eff1}}{k_{eff2}}\right) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = \frac{8,314 \cdot \ln\left(\frac{1,31 \cdot 10^8}{11,6}\right) \cdot 3000 \cdot 1600}{3000 - 1600} = 463 \text{ кДж/моль}$$

Полученная энергия активации (463 кДж/моль) отличается от приведенной в условии задачи (112 кДж/моль) более чем в 4 раза. Главной причиной такого несоответствия является сильная неравновесность одного из рассматриваемых процессов – детонационного синтеза. Поэтому, как уже отмечалось, в случае подобных систем «обычные» способы описания часто не применимы. Таким образом, одна из причин завышения E_a – завышение значения константы скорости для метода №1.

Кроме этого, также возможно, что скорость роста в синтезе при постоянном давлении занижена, что тоже ведет к завышению энергии активации. Дело в том, что время роста отдельных кристаллов может быть на самом деле меньше, чем общее время синтеза. То есть приведенное в таблице значение может не отвечать минимальному времени, за которое образуется частица данного размера.

Третья причина – в синтезе при постоянном давлении лимитирующей стадией может являться не процесс формирования кристалла, а массоперенос к его поверхности, тогда как детонационный синтез протекает бездиффузно. Поэтому наиболее корректно определять E_a отдельно для каждого из методов.

И наконец, четвертая причина, – литературное значение эффективной энергии активации может отвечать собственно процессу роста, то есть увеличению объема уже имеющегося кристалла. В тоже время, полученное выше E_a включает в себя также энергию, необходимую для создания зародыша новой фазы (то есть на создание новой поверхности).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Методы получения:

1) Детонационный синтез

Получение наноалмазов с использованием энергии взрывной волны.

При определенных условиях в продуктах взрыва конденсированных взрывчатых веществ (ВВ), имеющих в своем составе избыточный углерод, присутствует дисперсный алмаз. В традиционной постановке синтез алмаза осуществляется во взрывной камере, заполненной инертным газом. После взрыва заряда ВВ во взрывной камере остается конденсированный остаток, состоящий из алмазных и неалмазных форм углерода.

Имеющиеся опытные и расчетные результаты позволяют сделать определенные заключения о характере протекания детонационного превращения ВВ и образования алмаза:

- Образование алмаза происходит в детонационной волне в зоне химической реакции. Алмаз является фазой высокого давления. При детонации ВВ наиболее благоприятные условия для его образования реализуются в детонационной волне.
- Свободный углерод конденсируется в зоне химической реакции в аморфном виде по механизму жидко-капельной коалесценции.
- Алмаз в детонационной волне образуется в результате полиморфного превращения аморфного углерода. Область синтеза определяется гистерезисом данного превращения и имеет переходный участок.

Образование алмаза начинается, когда аморфная частица достигает размера, при котором ее интенсивный рост прекращается (столкновение частиц не сопровождается слиянием). Алмазный зародыш, возникший внутри аморфной

частицы, достраивает свою структуру с поверхности за счет массопереноса при вязком течении аморфного вещества. На линии фазового равновесия скорость превращения фаз обращается в ноль. Образование алмаза поэтому начинается не на линии фазового равновесия, а на линии интенсивного превращения. Алмазный зародыш растет в условиях вязкого течения. С повышением внешнего давления скорость роста возрастает.

2) Нагрев при статическом давлении

Статическое давление превышает 130000 атм. Такие давления могут быть получены, например, на модифицированной установке «белт» с большой внешней поверхности поршней и меньшим рабочим объемом. Для создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей и установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше 2000 °С. Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд.

3) Метод CVD (химическое осаждение из паровой фазы)

Алмаз формируется при химическом осаждении из паровой фазы.

Процесс химического газофазного осаждения, как это вытекает из его названия, включает химическую реакцию в газовой фазе, происходящую над поверхностью твердой подложки, и в результате которой происходит осаждение конечного продукта реакции на поверхность данной подложки. Все CVD методы для создания алмазных пленок требуют способа активации углерод-содержащих молекул исходного продукта реакции. В число этих методов входят термический метод (например, с горячей проволокой), либо или плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма), либо применения пламенного горения (оксиацетилен, либо плазменные горелки). На рис. 1 показаны два из более популярных экспериментальных методов и приводятся некоторые типичные рабочие условия.

Поскольку каждый метод отличается в деталях, они все делятся по общим признакам. Например, рост алмазной пленки (а не осаждение других, не таких четко определенных, форм углерода) обычно требует, чтобы подложка поддерживалась при температуре в диапазоне 1000–1400 К, и что исходный газ должен быть разбавлен при избытке водорода.

Получающиеся в результате пленки являются поликристаллическими, с морфологией, чувствительной к точным условиям роста (см. далее). Скорости

роста для различных процессов осаждения могут значительно варьироваться, и обычно получают, что более высокие скорости роста могут быть достигнуты только за счет соответствующей потери качества пленки. 'Качество' здесь понимается как субъективный фактор. Оно рассматривается как некоторая мера, связанная с отношением количества sp^3 -связанного углерода (алмаза) к количеству sp^2 -связанного углерода (графита) в образце, составом (например, содержанием связей С–С по отношению С–Н-связей) и кристалличностью. Вообще, методы осаждения алмазных покрытий путем сжигания углеводородов характеризуются высокими скоростями роста пленки (обычно, 100–1000 мкм/ч, соответственно), но зачастую пленка растет только в очень малых локальных областях и с плохим контролем процесса осаждения, что приводит к получению низкокачественных алмазных пленок.

Напротив, осаждение алмазных пленок методами горячей проволоки или плазмохимическим газофазным осаждением имеют намного более медленные скорости роста (0,1–10 мкм/ч), но их путем получают пленки высокого качества. Один из больших вопросов, стоящих перед исследователями в CVD-алмазной технологии заключается в том, что необходимо увеличение скоростей роста до экономически рентабельных значений, (сотни микрон в час), или даже единицы (мм/ч) без ухудшения качества пленки. В этом направлении был достигнут прогресс путем применения реакторов с осаждением пленок в СВЧ-плазме, поскольку было обнаружено, что производительность процесса осаждения находится примерно в линейной зависимости от прикладываемой мощности СВЧ-генератора. В настоящее время, типичная номинальная мощность для СВЧ-плазменного реактора составляет около 5 кВт, но следующее поколение таких реакторов будет иметь номинальные мощности до 50–80 кВт. Это дает намного более реалистическую производительность осаждения алмазной пленки, но, разумеется, себестоимость процесса при этом, разумеется, возрастает. Термодинамически, графит, а не алмаз, является устойчивой формой твердого углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Факт, что алмазные пленки могут быть сформированы CVD методами, неразрывно связан с присутствием водородных атомов, которые образуются в результате «активации» газообразного водорода либо термически, либо в результате бомбардировки электронами. Эти атомы водорода, как полагают, играют весьма решающее значение в процессе плазмохимического осаждения алмазных пленок:

- Атомы водорода являются причиной реакций расщепления устойчивых молекул углеводорода в газовой фазе, в результате которых образуются высоко реактивные углеродсодержащие радикальные фракции. Это важно, поскольку устойчивые молекулы углеводорода не вступают в реакцию для того, чтобы начинался рост алмазной пленки. Реактивные радикалы, особенно метил, СН₃, могут диффундировать к поверхности подложки и вступать в реакцию, образуя С–С связи, необходимые для наращивания решетки алмаза.
- Атомы водорода завершают «оборванные» связи углерода на растущей поверхности алмазной пленки и предотвращают их от образования поперечных связей, которые приводят к созданию графитоподобной поверхности.
- Атомы водорода травят как алмаз, так и графит но, при типичных условиях роста пленок в плазмохимическом реакторе, скорость роста алмазной пленки превышает скорость травления, в то время, как для других форм углерода (графита, например) все происходит с точностью до наоборот. Это, как полагают, является основой для предпочтительного осаждения не графита, а алмаза.

Одной из основных задач, привлекающий большое внимание является механизм гетероэпитаксиального роста, то есть, начальные стадии, когда алмаз зарождается на неалмазных подложках. Несколько экспериментов показали, что «предварительная абразивная обработка» неалмазных подложек снижает время начала зарождения зерен алмаза и увеличивает плотность мест зародышеобразования. Это неизбежно вызывает повышение скоростей роста алмаза, поскольку образование сплошной алмазной пленки - по существу процесс кристаллизации, проходящего через зарождение зародышей, сопровождаемое трехмерным ростом многочисленных микрокристаллитов вплоть до того момента, когда они в конечном счете соединяются в сплошную пленку.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Детонационный синтез заключается в том, что смесь со значительным отрицательным кислородным балансом, например смесей тротила с гексогеном подвергают детонации, при этом наноалмазы синтезируются во фронте детонационной волны в очень короткое время (менее 10^{-6} с), а следовательно, такие

наноалмазы обладают большим количеством поверхностных дефектов и различных функциональных групп на поверхности.

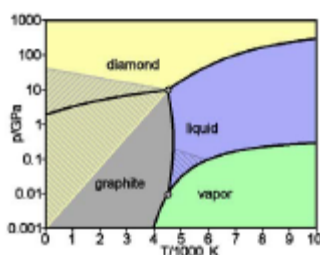
Нагревание при статическом давлении позволяет перевести графит в алмаз, при этом из-за сжатия и тепловых флуктуаций происходит искажение графитоподобной структуры и у атомов углерода меняется координационное число с 3 до 4, что приводит к образованию структуры алмаза.

Метод CVD основывается на том, что графит испаряется в дуговом разряде и, попадая на подложку с алмазоподобной структурой, например, подложку из кремния, осаждается на ней в виде наноалмазов.

2. Стандартные состояния – в химической термодинамике условно принятые состояния индивидуальных веществ и компонентов растворов при оценке термодинамических величин.

Необходимость введения «стандартных состояний» связано с тем, что термодинамические закономерности не описывают достаточно точно поведение реальных веществ, когда количественной характеристикой служит давление или концентрация. Обычно за стандартное состояние углерода принимает графит, а не алмаз. Это связано с фазовой диаграммой углерода, из которой следует, что алмаз – метастабильная форма углерода при стандартных условиях 25 °С (298,15 К), хотя в определении стандартного состояния ИЮПАК не входит стандартная температура.

3. В случае детонационного синтеза, решающую роль играет синтез во фронте ударной волны, когда обычная термодинамика не работает, т.е. классическая термодинамика не учитывает временной фактор. Время синтеза в данном случае существенно влияет на продукты реакции, т.е. образуются наноалмазы. В синтезе при нагреве с высоким давлением решающую роль играет давление. Оно «вдавливает» графитовые слои друг в друга, в результате чего, вандерваальсовы контакты между слоями превращаются в ковалентное связывание, что приводит сначала к образованию лонсдейлита (гексагонального алмаза), а затем и к формированию кубической решётки алмаза. Давление как таковое так же не учитывается в классической термодинамике (даже в определении стандартного состояния давление не фигурирует).



В методе CVD отсутствие внешнего большого давления позволяет атомам углерода при осаждении формировать более симметричное окружение, т.е. тетраэдр, что приводит к образованию решётки алмаза, а не графита.

На рисунке представлена фазовая диаграмма углерода, где заштрихованные области – области метастабильности аллотропных модификаций углерода.

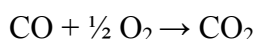
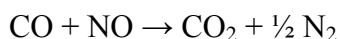
4. На рисунке приведены расчёты.

Самоорганизующийся яд (2008, химия / материаловедение)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Нанодисперсная платина используется в системе вывода газов из двигателя (т.н. «катализатор» в выхлопной трубе) для доокисления CO и восстановления NO.

Механизм реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ описан ниже. С NO проходит примерно по той же схеме – адсорбция, диссоциация, перенос электронов.

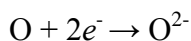
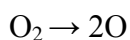
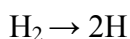


С аналогичными целями платина может применяться в фильтре кондиционера (воздух на дорогах богат этими же газами).

Платина может применяться во всех типах топливных ячеек, использующих окисление кислородом в качестве катализатора на катоде, поскольку платина легко адсорбирует кислород, который на ней диссоциирует на атомы, соответственно облегчается его электровосстановление. Далее, в зависимости от типа топливной ячейки, электровосстановленные атомы кислорода (O^{2-}) могут принимать от протонпроводящей мембраны атомы водорода (водородный, метанольный, этанольные ТЭ с протонпроводящей мембраной), превращаясь в воду, либо же направляться через анионную мембрану к аноду, где будут превращены в воду (водородный и ТЭ с анионообменной мембраной) или воду и CO_2 (ТЭ на углеводородах).

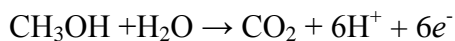
Во всех случаях на аноде идет электровосстановление кислорода, которое чаще всего проходит на платине (палладий хуже сорбирует кислород)

Водородный ТЭ:



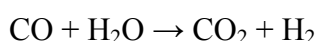
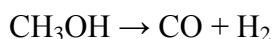
(В зависимости от типа мембраны – либо ионы водорода направляются к катоду с образованием на нем воды, либо анионы кислорода направляются к аноду, где с ионами водорода образуют воду. Наиболее распространены водородные ТЭ с электролитом в виде протонпроводящей мембраны)

Прямой метанольный ТЭ (электролит – протонпроводящая мембрана):



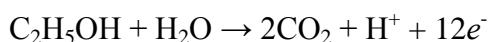
(Происходит многостадийный перенос гидрид-ионов от окисляемого вещества на катализатор, где они теряют электроны превращаясь в ионы водорода, далее процесс идет как и в водородном ТЭ)

Работа реформингового метанольного ТЭ основана на тех же электрохимических процессах, что и водородного ТЭ. Для этого смесь метанола с водой примерно при 300 °С превращается в смесь $\text{CO}_2 + \text{H}_2$



Поскольку получающаяся смесь газов может содержать CO , то к ней подмешивают небольшое количество воздуха и пропускают над катализаторами, селективно окисляющими CO (в том числе могут применяться катализаторы, содержащие платину).

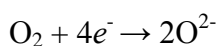
Прямой этанольный ТЭ аналогичен прямому метанольному ТЭ:



Углеводородная ТЯ (не использует платиновых катализаторов) (на примере метана, недостаток – большая рабочая температура, необходимая для возможности разрыва связи C-H) (электролит – кислородпроводящая анионообменная мембрана)



(процесс многостадийен)



Нанодисперсная платина катализирует диссоциативный распад многих органических молекул, поэтому может применяться в составе многокомпонентных катализаторов на аноде в перечисленных топливных ячейках. Поскольку платина весьма дорогая, ведутся работы по замене ее на другие, не содержащие платиновых металлов, нанокластерные катализаторы (например, для прямого этанольного ТЭ уже разработан катализатор, заменяющий платиновые элементы как на катоде, так и на аноде на основе железа, никеля и кобальта).

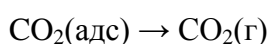
2. Сначала реагенты из газовой фазы адсорбируются на поверхность, происходит диссоциация кислорода на атомы:



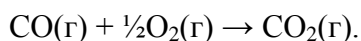
Затем на поверхности атомы кислорода присоединяются к молекулам CO :



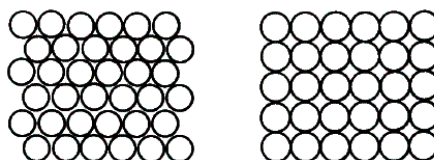
Продукт (углекислый газ) – десорбируется с поверхности:



Суммарное уравнение реакции имеет вид:



В процессе реакции структура поверхности все время меняется в колебательном режиме. Поверхность платины может находиться в 2-х поверхностных «фазах» – гексагональной (у каждого атома шесть соседей) и фазе 1x1 (у каждого атома 4 соседа по поверхности).



Чистая поверхность платины, на которой нет адсорбированных молекул, имеет гексагональную структуру – структуру, определяемую кристаллической решеткой платины. Она хорошо адсорбирует молекулы CO и плохо – молекулы O₂, поэтому сначала реакция окисления на поверхности идет медленно. Когда степень заполнения поверхности молекулами CO превышает некоторое критическое значение, происходит «реконструкция» поверхности и она приобретает структуру 1x1, которая, напротив, хорошо поглощает молекулы O₂. Число атомов O на поверхности растет, скорость реакции увеличивается (адсорбированные CO и O быстро реагируют между собой), десорбируется CO₂, поверхность платины очищается. Когда степень заполнения молекулами CO уменьшается до какого-то предела, происходит обратная реконструкция – из 1x1 в гексагональную фазу, на которой нет кислорода и реакция идет медленно. Таким образом, в процессе окисления колебания испытывает не только скорость реакции, но и структура самой поверхности.

Рассмотрим, откуда берутся колебания во времени и в пространстве для данной системы.

а) колебания во времени

Рассмотрим реакцию на маленькой однородной площадке.

В системах, описываемых цепью последовательных превращений, стационарное состояние остается устойчивым, если все превращения описываются линейными дифференциальными уравнениями. В таком случае флуктуации нестабильны и быстро затухают. Для химических реакций далеких от равновесия, привести систему к неустойчивому состоянию могут стадии, содержащие автокаталитические петли (стадии, в которых продукт участвует в синтезе самого себя). Тогда флуктуации могут усилиться и привести систему в другое устойчивое

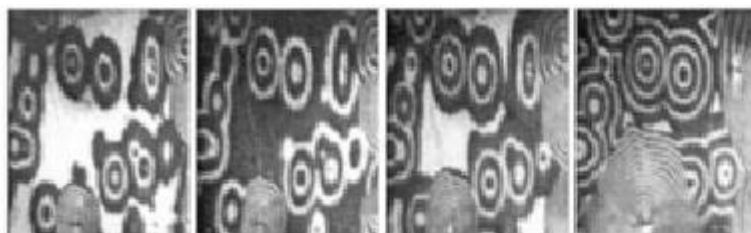
состояние, отличное от стационарного. Роль автокаталитических петель (нелинейное слагаемое в системе дифференциальных уравнений, описывающих зависимость концентраций от времени) в данной реакции выполняет изменение скорости адсорбции кислорода, зависящее от состояния поверхности. В результате, стационарное во времени состояние системы становится неустойчивым относительно малых флуктуаций, и система самопроизвольно переходит в автоколебательный процесс.

б) образование пространственных структур

Теперь перейдем от маленькой площадки к грани кристалла катализатора. Допустим, что в нулевой момент времени было равномерное распределение газов в объеме и на поверхности кристалла (т.е. 2D неоднородностей не было).

Очевидным «поверхностно стационарным» решением описанной выше модели будет являться синхронный для всей поверхности колебательный процесс. Любые флуктуации на поверхности не будут дестабилизировать период колебаний этого решения (и соответственно не будут вызывать перераспределение вещества), а будут колебаться с тем же периодом, что и вся поверхность. Для образования пространственных структур необходим механизм перераспределения вещества на поверхности, этим механизмом является диффузия. Диффузия добавляет в общее уравнение, описывающее поверхность, диффузионные слагаемые, зависящие от времени и градиентов, что при некоторых начальных условиях делает неустойчивым по отношению к флуктуациям решение выражающееся в синхронных колебаниях всей поверхности. Таким образом диффузия дестабилизирует стационарное поверхностное 2D решение, приводя к возможности формирования сложных пространственно-временных структур на поверхности.

Рассмотрим одно из наглядных частных решений для химической реакции с диффузией. Хорошо известный легко объяснимый пример: при реакциях 2-х веществ в гелях (малые коэффициенты диффузии) нерастворимый продукт образует сферическую кольцеобразную структуру - кольца Лизеганга. Аналогичное поведение может происходить и в исследуемой системе: например, в какой то момент времени за счет флуктуаций, на поверхности появляется небольшая область, содержащей кислород (поверхность в это время насыщена CO), за счет диффузии возможно формирование между ними кольчатой структуры наподобие колец Лизеганга. Нечто похожее на рост колец Лизеганга видно на следующей последовательности



Target patterns

На ней малые флуктуации, образовавшиеся в центрах колец, привели к дестабилизации основного колебания поверхности и перераспределению вещества в кольчатые структуры.

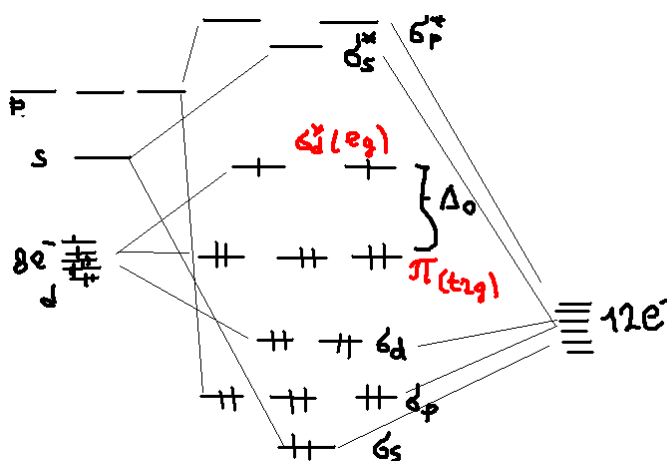
Точно так же, диффузионную природу имеют стоячие волны. Можно предположить, что они образуются при меньших концентрациях, когда флуктуации «служат зародышами» лишь для небольшого количества колец, которые «проинтерферировали» между собой и образуют стоячие волны:



Изменением управляющих параметров (начальные давления) можно получить разные состояния системы. При значительном увеличении начальных давлений пространственные структуры становятся неустойчивыми и переходят в хаос.

Стоит отметить, что свой вклад в образование пространственных структур также может вносить диффузия газов в объеме.

Рассмотрим атом платины в октаэдрическом окружении лигандов CO , O_2 , CO_2 . В предположении обычного донорно-акцепторного механизма формирования комплекса, каждый из шести лигандов образует σ связь с атомом платины:

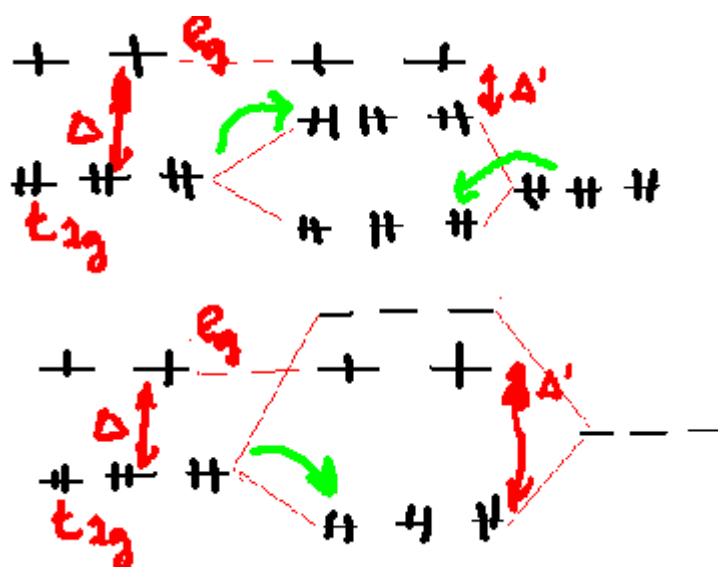


В теории МО спектрохимический ряд лигандов (и соответственно различная стабильность комплексов) объясняется с точки зрения взаимодействия несвязанных t_{2g} орбиталей атома металла с наиболее близкими к ним по энергии π

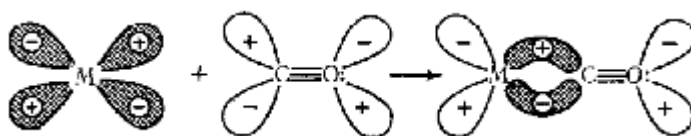
или p орбиталями лиганда. При этом происходит дополнительное взаимодействие (перекрывание орбиталей) между лигандом и центральным атомом металла.

При наличии у лигандов π орбиталей с энергией ниже, чем у t_{2g} орбитали металла (π_{ca} либо заполненные p -орбитали лиганда – для молекул CO_2 и O_2) величина расщепления уменьшается (порядок связи металла с лигандом при этом не изменяется).

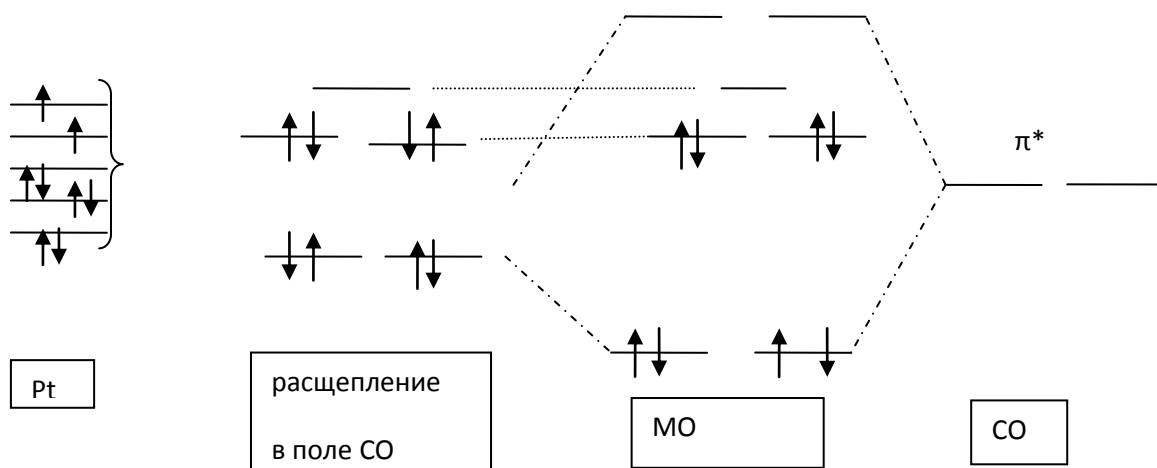
Если π орбитали лиганда находятся выше, чем t_{2g} орбитали (π^* орбитали) (в случае координирования молекулы CO по углероду), происходит увеличение энергии расщепления (происходит большой выигрыш в уменьшении энергии электронов). Это взаимодействие фактически означает образование новых π -связей, что увеличивает порядок связи лиганда с металлом, и соответственно прочность связи.



Образование π связи с молекулой CO схематически можно изобразить как:



Если рассмотреть молекулу CO на поверхности платины, пренебрегая более слабыми взаимодействиями между атомами металла получаем следующие МО (σ связь не показана):



В этом случае (в отличие от октаэдрического окружения) возможно образование вплоть до 2-х π связей с одной молекулой CO (суммарный порядок связи (считая σ связь) = 3):

Таким образом, связь CO с поверхностью платины окажется более прочной, чем в карбонилах.

Моноксид углерода является ядом не для всех процессов, проходящих на платиновом катализаторе. Например, в описанном выше процессе окисления кислородом, протекающем в автомобильных катализаторах, он является реагентом и эффективно окисляется в CO_2 . Понятно, что для таких катализаторов он не является ядом.

Как было отмечено раньше, CO образует с поверхностью металла очень прочные π -комплексы. Являясь лигандом сильного поля, он может быть вытеснен с поверхности либо лигандом сильного поля, либо быть окислен в лиганд слабого поля – CO_2 . В условиях использования платиновых катализаторов, окисление – единственный путь избавиться от CO на поверхности. В восстановительной атмосфере (например примесь CO в водороде для топливного элемента) молекула CO не может покинуть поверхность катализатора, причем даже небольшая примесь CO быстро адсорбируется на самых активных малых кластерах, резко снижая скорость основного каталитического процесса.

Так как в процессе образования комплекса с CO может происходить перестройка поверхности, то даже после удаления CO катализатору может не вернуться к исходной каталитической активности (поверхность корродирует).

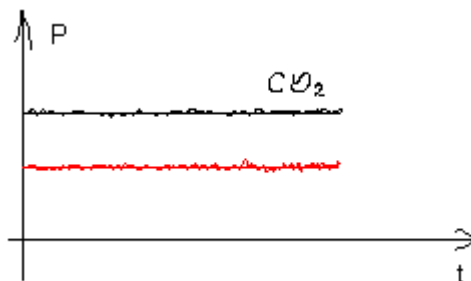
3. Консервативная самоорганизация – повышение порядка в системах, близких к термодинамическому равновесию. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$ Поскольку повышение порядка уменьшает энтропию, то для прохождения процесса самоорганизации

вблизи термодинамического равновесия необходимым условием является отрицательная величина ΔH . Иными словами, такая самоорганизация происходит за счет образования разного рода связей (водородные связи – самоорганизация ДНК, энергия кристаллической решетки). В закрытых системах может происходить только консервативная самоорганизация.

Диссипативная самоорганизация может происходить только в открытых системах, в условиях обмена с окружающей средой энергией или веществом. Различные упорядоченные структуры, появляющиеся при такой самоорганизации являются следствием множества решений дифференциальных уравнений, описывающих систему, и неустойчивости стационарного решения к действию флуктуаций.

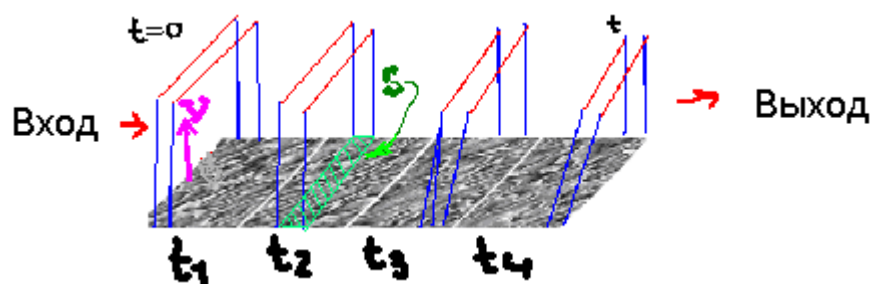
В приведенном примере на поверхности происходит интенсивный обмен веществом и энергией, что является в данном случае главной предпосылкой самоорганизации. Поэтому приведенные примеры упорядоченных структур являются проявлениями диссипативной самоорганизации.

4. Стоит отметить, что данные поверхностно-временные паттерны наблюдаются только для очень малых давлений угарного газа (10^{-6} атм), на небольших размерах (около миллиметра) и на поверхности монокристаллов платины. Поэтому, в обычных реакторах на мелкодисперсном катализаторе и стандартных давлениях реагирующих компонентов, таких паттернов не будет: все структуры будут иметь хаотический характер (при увеличении скорости процесса окисления, связанной с увеличением парциальных давлений компонентов система будет увеличивать частоту колебаний и перейдет в режим турбулентного хаоса). Поэтому отклонения концентраций компонентов от средних значений будут незначительны и будут носить случайный характер. Примерно как показано на графике (красный компонент взят в избытке, второй компонент реагирует почти полностью):



Перейдем к маленькому размеру реактора, маленьким давлениям и катализатору в виде грани монокристалла платины (примерно таких размеров, как указаны на фотографиях).

Определить колебания концентраций продуктов по эволюции структур на поверхности катализатора в общем случае очень сложно. Для этого нужно рассмотреть движение единичного объема реакционной смеси над поверхностью катализатора. В зависимости от состояния катализатора, соприкасающегося с этим объемом, будет происходить преимущественная сорбция разных реагентов и десорбция продукта. Структура поверхности катализатора, находящегося в контакте с этим единичным объемом будет при этом непостоянна не только по площади соприкосновения, но и будет постоянно меняться в процессе прохождения этого фронта по катализатору:



Например, для продукта CO_2 :

$$p(\text{CO}_2) = \int_0^t \int_S v(\text{CO}_2)(S, t) dS dt$$

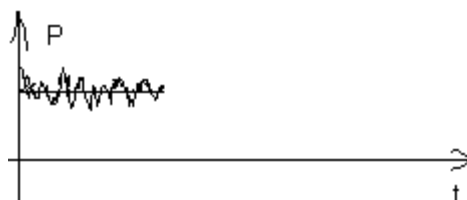
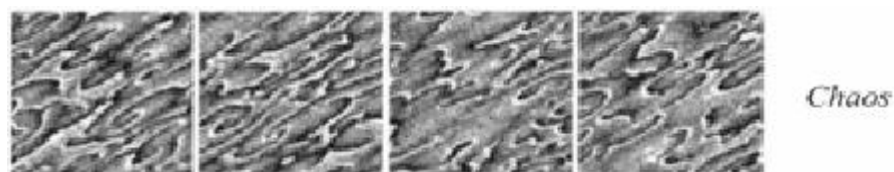
надо проинтегрировать его скорость образования за время dt по перемещающейся по поверхности катализатора поверхности S (поверхность катализатора тоже изменяется со временем).

Поэтому, даже зная скорости адсорбции/десорбции компонент на этих структурах, распределение структур по поверхности и скорость изменения во времени, а также скорости диффузии газов в объеме, суммарное давление компонента реакции на выходе из реактора можно будет посчитать только численным интегрированием.

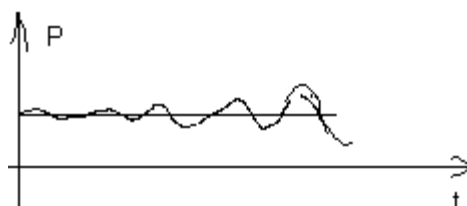
Проведем приблизительную качественную оценку влияния указанных в задаче структур на отклонения концентраций продуктов на выходе реактора от средних значений. Возьмем в качестве примера один компонент, считая, что другие компоненты будут себя вести похожим образом (в случае периодических колебаниях, они будут отклоняться по фазе). Предположим, что наблюдаемые структуры изоморфны концентрациям соответствующих компонент на выходе из реактора.

Хаотические структуры не приведут к упорядоченным отклонениям от средних значений давлений компонент. Однако, поскольку их характерный размер

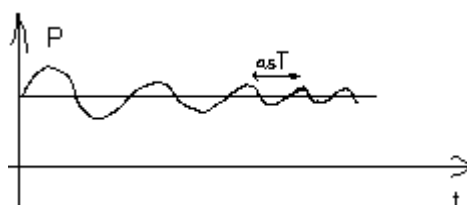
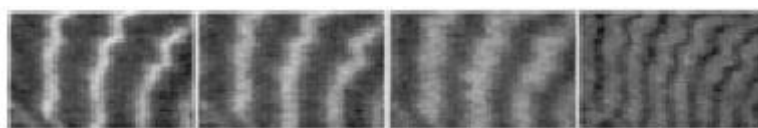
сопоставим с размерами реактора, то средние отклонения могут быть весьма заметные:



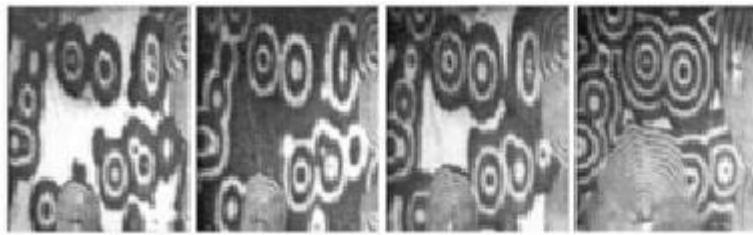
Для стоячих волн (вторые с низу) буду наблюдаться осцилляции всех компонент реакционной смеси с одинаковыми периодами, но сдвигами по фазе друг относительно друга. Все колебания будут увеличивать амплитуду.



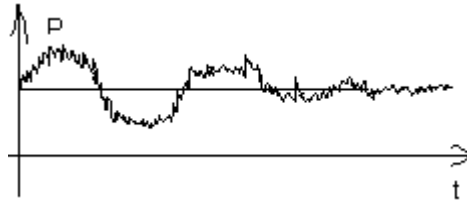
Для стоячих волн (третьи снизу) будет происходить уменьшение амплитуды колебания, с переходом к уменьшению в 2 раза периода (последовательность Фейгербаума – последовательный переход к турбулентному хаосу).



В приведенном примере образования кругов, основной вклад на первых кадрах играют колебания состояния поверхности, круги лишь будут вносить близкий к случайному шум. С увеличением доли площади кругов происходит «затухание» основного колебания на поверхности, «размазывание» его шумом:



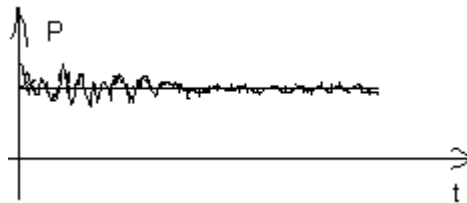
Target patterns



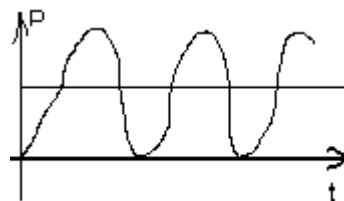
Структуры постепенно исчезают – вызванные ими неоднородности сглаживаются.



Spiral patterns



Попробуем рассмотреть процесс с точки зрения теории возмущений. Как уже выше отмечалось, стационарно-поверхностное 2D – решение для реакции окисления CO состоит в равномерных пульсациях всей поверхности, при которых зависимость давлений компонентов на выходе из реактора более очевидна: выделение CO₂ будет происходить периодически со всей поверхности синхронно (на стадии адсорбции CO, CO₂ выделяется из реактора не будет):

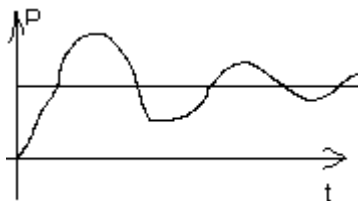


После образования флуктуаций, появятся участки поверхности, которые не будут «пульсировать в одной фазе», распространяющиеся со временем на всю поверхность



Target patterns

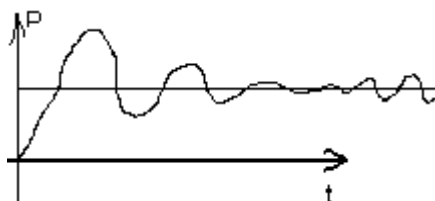
Это будет означать, что по мере их развития все меньшая доля поверхности будет колебаться в одной фазе, что снизит амплитуду колебаний (справедливо для развития спиралей, кругов и хаоса)



Однако, для случая образования стоячих волн



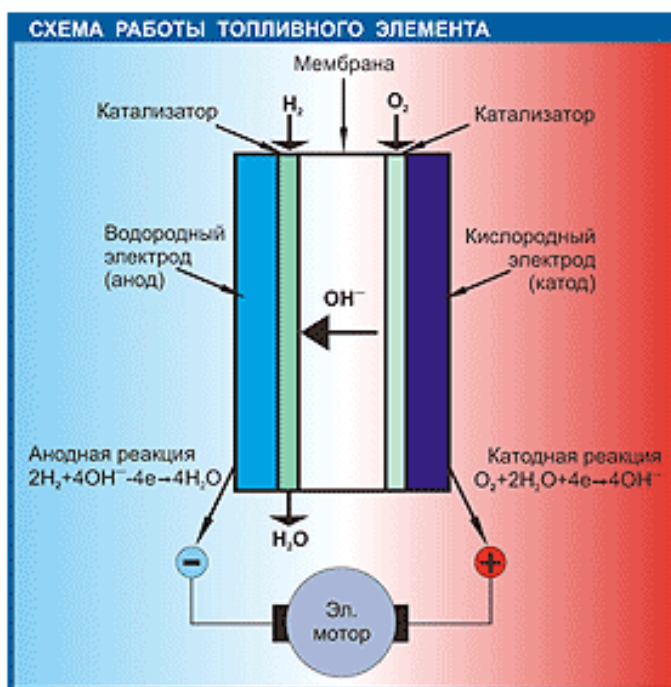
также просматриваются временные колебания, охватывающие всю поверхность. Если предположить, что стоячие волны произошли от интерференции нескольких кругов или спиралей, то логично предположить такую зависимость концентраций от времени: сначала колебательная реакция, затем флуктуации уменьшают суммарную амплитуду колебаний, потом возникают стоячие волны, и вся поверхность начинает снова синхронно колебаться, но с другим периодом. Таким образом флуктуации переведут систему с одного решения описывающих ее дифференциальных уравнений на другое (по Фейгербауму – с уменьшением периода).



Харламова Марианна Вячеславовна

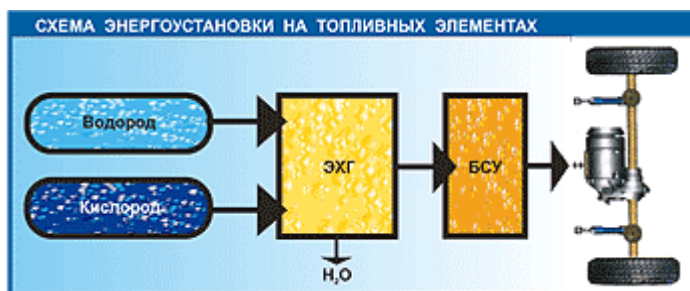
1. Стремительно расширяется использование каталитических свойств платины в автомобилестроении. Речь идет об очистителях воздуха, или фильтрах-нейтрализаторах, впервые созданных в США в 1974 году на основе платины и ее родственных - родия и палладия. И сегодня машины в американских городах гораздо меньше, чем прежде, загрязняют воздух, поскольку оснащены платиновыми фильтрами для дожигания и обезвреживания выхлопных газов. Основная часть добываемой в мире платины используется в автомобилестроении в *установках по очистке выхлопных газов в качестве катализатора*. Их сейчас считают главными устройствами, способными бороться с загрязнением воздуха

автомобилями. Без таких фильтров любой автомобиль по американским законам не может, что называется, тронуться с места. Уже в 1995 году около 80 процентов выпускаемых автомобилей оснащались платиновыми катализаторами, что отвечало требованиям федеральных стандартов. К 2003 году законодательством США поставлена цель - практически полностью ликвидировать вредные составляющие автомобильных выхлопов. В странах Европейского Союза тоже резко ограничено загрязнение воздуха автомобильными выхлопами, что заставляет европейцев повсеместно оснащать платиновыми катализаторами автомашины. В Японии полагается всем транспортным средствам, работающим на бензине или дизельном топливе, иметь автокатализаторы. В странах Юго-Восточной Азии: Южной Корее, Тайване, на территории Гонконга - растет выпуск машин с устройствами очистки газов. То же стремление заметно и в Латинской Америке; две трети новых машин Бразилии оснащены каталитическими системами.



Конструктивно современный электрохимический генератор (ЭХГ), в основе которых батарея топливных элементов выглядит так. Ячейка в корпусе кроме двух электродов содержит разделительную мембрану, на которую в качестве катализатора нанесен слой платины. Внутри ячейки циркулирует вода для отвода тепла. К одному из электродов подается водород, а к другому – кислород. Под действием катализатора молекула водорода расщепляется на электроны и протоны. Протоны, пройдя через мембрану, попадают в «кислородную» зону ячейки и, соединяясь с ним, образуют воду. При этом недостаток электронов восполняется за счет свободных электронов в металле анода, а образовавшийся в другой ячейке их

избыток уходит в катод, благодаря чему и удается получить электрический ток. Для регулирования процессов, происходящих в ЭХГ, применяются автоматические системы.



Автомобильные электрохимические генераторы, разработанные крупнейшими мировыми автомобилестроителями, работают при температуре 60 – 100°С, имеют КПД, вдвое превышающий КПД двигателя внутреннего сгорания, однако на пути к их широкому использованию на наземном транспорте стоит множество проблем.

Одна из них: как хранить на автомобиле запасы водорода и кислорода, газы, смешивание которых ведет к образованию взрывоопасной смеси? Вариантов решения несколько. На опытных образцах можно встретить баллоны, в которых каждый из газов находится под высоким давлением. «Минусы» такого подхода очевидны: большая масса баллонов и их малая емкость. Дорогая криогенная техника позволяет хранить газы в жидком виде при низких температурах, но их поддержание на автомобиле уже само является проблемой. Более привлекательно выглядит получение водорода непосредственно на автомобиле из специального материала – гидрида, подвергая его нагреву. Гидриды адсорбируют водород (к примеру, один грамм способен впитать в себя 250 см³ водорода), однако фирмы, использующие подобный способ хранения газа, держат в секрете состав своих гидридов. Это обстоятельство, естественно, не способствует скорому появлению автомобилей с топливными элементами на дорогах. В лидеры выходят концерны, располагающие огромными финансовыми средствами на исследовательские работы.

Химики, однако, преподнесли автостроителям долгожданный подарок. Они разработали технологию выделения водорода из реформера – углеводородного топлива – прямо на автомобиле. В качестве реформера рассматривается метанол или бензин. В таком случае электромобиль можно заправлять на обычных бензоколонках, но из-за высокого КПД топливных элементов расход горючего получается немного меньше, чем у обычных машин с бензиновыми моторами.



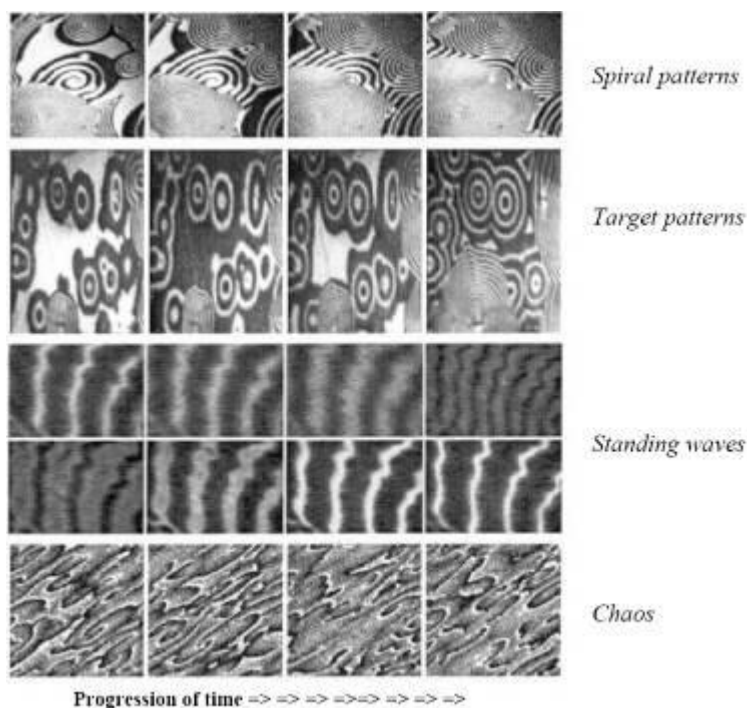
Ну а какова же масса электромобиля с топливными элементами? Увы, пока она велика и превосходит на 120 – 200 кг аналогичные машины, оснащенные двигателями внутреннего сгорания. Тем не менее, работа по продвижению образцов электромобилей с топливными элементами на автомобильный рынок ведется впечатляющими темпами. Сегодня даже можно говорить о единственном в мире транспортном средстве с ЭХГ, которое продается обычным покупателям – это переднеприводный электромобиль Toyota RAV4-EV, выпуск которого налажен несколько лет назад.

Вплотную подошли к началу серийного производства таких машин концерны General Motors и DaimlerChrysler. На осеннем автосалоне во Франкфурте GM показал почти готовый к продажам мини-вэн HydroGen3 с батареей из 200 последовательно соединенных топливных элементов, способной непрерывно вырабатывать 94 кВт электроэнергии, поступающей к электромотору мощностью 82 л.с. и с максимальным крутящим моментом 214 Нм. Он заблокирован с планетарной передачей и может работать при числе оборотов, равном 12 000 в минуту. При одинаковом кузове на разгон с места до 100 км/ч HydroGen3 тратит 16 с – всего на 2 с больше, чем автомобиль Opel Zafira с двухлитровым мотором. Максимальная скорость электромобиля ограничена 150 км/ч, уровнем бензинового аналога.

HydroGen3 под капотом имеет ЭХГ, получающий водород из криогенного хранителя жидководородного топлива, температура в котором поддерживается на уровне -253°C . Заправочный узел баллона выполнен совместимым с заправочными узлами газгольдерных станций крупных немецких городов, что делает беспроблемной его заправку для горожан. В настоящее время этот электромобиль с радиусом действия 400 км после заправки – наивысшее европейское достижение в области автомобильной техники с ЭХГ.

Ну а что же у нас, в России? Оказывается, и в этой, пока экзотической области автомобилестроения нам есть, чем гордиться. Сэкономив сотни тысяч долларов на НИОКР, «АвтоВАЗ» построил экспериментальный автомобиль с кузовом «Нивы»

ВАЗ-2131, снабженный ЭХГ, созданным Ракетно-космической корпорацией «Энергия» для «Бурана». Сам агрегат, изготовленный более 10 лет назад и хранившийся на складе опытного завода, был извлечен по просьбе автомобилестроителей и занял свое место в багажнике. Водородом и кислородом он питается из баллонов, в которых газы содержатся под давлением 280 кг/см². «Бурановский» электрохимический генератор выдает 25 кВт при ресурсе агрегата в 5 тыс. ч, что в 2 раза превышает ресурс обычного бензинового двигателя. Запускается на режим ЭХГ пока в течение полутора часов, при этом запаса газов на машине хватает на 250 км пробега.

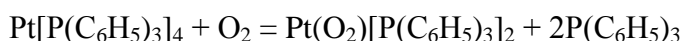


2. Формирование упорядоченных структур на поверхности платины при окислении монооксида углерода идет по принципу самоорганизации. В процессе каталитической реакции на поверхности платины отдельные структуры самоупорядочиваются. Вероятно, происходит пространственное распределение адсорбированных молекул СО и атомов кислорода на поверхности катализатора. Немаловажную роль в процессе самоупорядочивания играет поверхностная диффузия, за счет которой на поверхности платины происходит пространственное распределение адсорбированных молекул СО и атомов кислорода на поверхности катализатора. На приведенных ниже рисунках светлые области- это адсорбированные на поверхности платины молекулы монооксида углерода, а темные области- кислород.

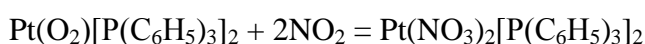
Как и у других *d*-элементов, нулевая (а также отрицательная) степень окисления у платины проявляется в соединениях с лигандами акцепторного типа, например:

СО. При этом при электронной конфигурации центрального атома d^{10} строение комплексов с лигандами сильного поля чаще всего отвечает структуре тетраэдра. Молекула O_2 – лиганд акцепторного типа. Его присоединение к комплексообразователю реализуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействия $M-O_2$ участием молекулы O_2 . Такие соединения по аналогии с нитрогенильными и карбонильными соединениями можно назвать оксигенильными. Оксигенильные соединения – хорошие передатчики кислорода и катализаторы; за счет активации O_2 являются хорошими окислителями уже при обычных условиях

Например, $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$ поглощает кислород:



а образовавшийся $Pt(O_2)[P(C_6H_5)_3]_2$ является окислителем, например:



при гидролизе дает пероксид водорода.

Активация молекулярного кислорода за счет комплексообразования имеет большое биохимическое значение. Классическим примером является присоединение кислорода к гемоглобину.

Вероятно, механизм действия платинового катализатора следующий. Происходит образование оксигенильного соединения платины с кислородом (донорно-акцепторный механизм). Кроме того, на поверхности платины происходит адсорбирование монооксида углерода (за счет вандерваальсовых связей) и поверхностная диффузия. Далее на поверхности катализатора происходит окисление монооксида углерода до диоксида. Связь платины с диоксидом углерода не образуется или она гораздо более слабая, чем с кислородом (донорно-акцепторный механизм скорее всего не осуществляется, диоксид не может быть донором) и образовываться соединения между платиной и диоксидом углерода не будет.

Оксид углерода может быть ядом для платины-катализатора, поскольку он может тоже взаимодействовать с платиной по донорно-акцепторному механизму, образуя при этом более или менее устойчивые соединения, и препятствовать таким образом образованию соединения платины с кислородом, которое в данном случае выступает в качестве хорошего окислителя за счет активации кислорода.

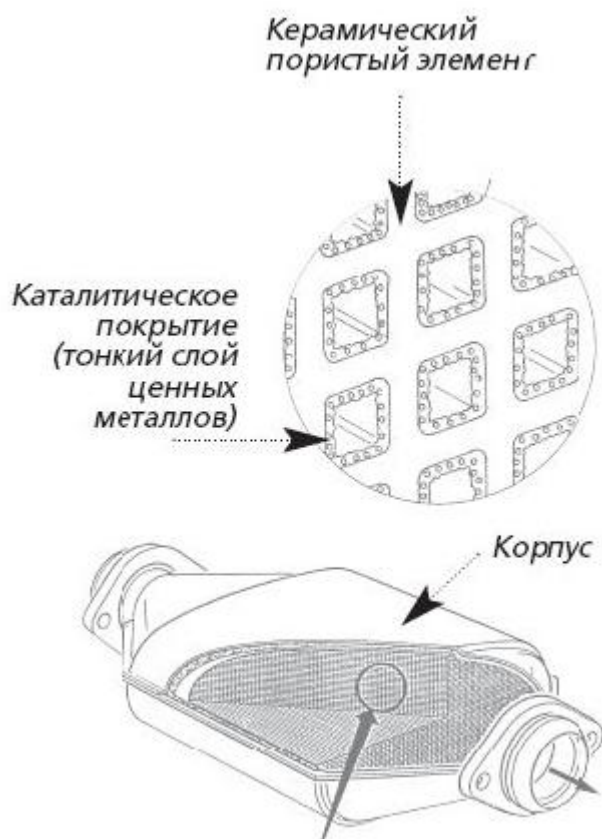
- По литературным данным, при исследовании подобных систем обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы,

спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Наблюдаются процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров. Это пример консервативной самоорганизации.

4. Вероятно, что процессы образование упорядоченных структур на поверхности платины не приведут к значительным изменениям кинетики окисления углерода, поскольку эти процессы не были смоделированы и применены к системе извне, они являются результатом пространственно-временной самоорганизации.

Смирнов Евгений Алексеевич

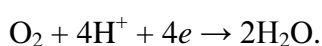
1. На рисунке представлена часть выхлопной системы автомобиля (каталитический нейтрализатор), где применяются такого рода материалы.



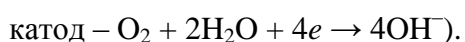
Как показано на рисунке, на керамическую основу наносится тонкое покрытие из таких металлов, как платина, палладий, рутений. Основная задача данного устройства – дожиг выхлопных газов, таким образом, в выхлопах снижается содержание угарного газа, остатков углеводородов и оксидов азота. Платина необходима для каталитического расщепления молекулы водорода на отдельные атомы. Все топливные элементы можно разбить на 7 типов: SOFC

(твердооксидный ТЭ), PEMFC (ТЭ с протонообменной мембраной), RFC (обратимый ТЭ), DMFC (прямой метанольный ТЭ), MCFC (расплавной карбонатный ТЭ), PAFC (Фосфорнокислый ТЭ), AFC (щелочной ТЭ).

В тех, что работают при достаточно низких температурах применяется платина (или другой катализатор). Это PEM, DM, PA, AFC. В SOFC и MCFC возможно применение катализатора, но этого не делают, так как эти ТЭ работают при достаточно высоких температурах и реакция с водородом протекает достаточно быстро. На аноде происходит следующая реакция (в случае PEM): $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e$. Затем протоны переносятся через мембрану, а электроны по внешней цепи и на аноде происходит реакция:



По аналогичному принципу работают и остальные ТЭ, с той лишь разницей, электролит проводит другие ионы, и в соответствие с этим несколько изменяются уравнения реакций происходящий на электродах (например, для AFC будет следующее:



2. Атом платины, находящийся на поверхности частицы, имеет нескомпенсированное электронное окружение, следовательно, он может образовывать связи металл-лиганд с веществами газовой среды. К такому атому платины присоединяется молекула CO и образует достаточно прочную связь, подавая электроны на связывающие молекулярные орбитали, затем присоединяется молекула кислорода, которая образует так же более-менее прочную связь с атомом платины. Обобщённые таким образом электроны сосредотачиваются около атома металла. Затем происходит перераспределение электронной плотности, в результате чего образуется молекула диоксида углерода, связывание которой с атомом резко уменьшается, и она «отрывается». Оставшийся атом кислорода восстанавливает электронную оболочку за счёт заполненных орбиталей платины, что ускоряет присоединение следующей молекулы монооксида углерода. Происходит аналогичная реакция. А упорядоченные структуры возникают, по-видимому, за счёт полного заполнения координационной сферы платины молекулами монооксида углерода. Создаётся некоторое динамическое равновесие, в котором на некоторых атомах идёт процесс окисления, а с другими атомами достаточно просто связаны молекулы CO. Это, «зафиксированное» в какой-то момент времени, динамическое

равновесие мы и наблюдаем в виде упорядоченных структур. Упорядочение обусловлено коллективным поведением частиц системы.

Образование связи платины с монооксидом углерода представлено на рисунке.

МО являются связывающими. Тогда как при «увеличении» количества электронов у СО, т.е. если рассматривать молекулу O_2 , как изоэлектронную CO^{2-} , то получается, что электроны занимают более высокоэнергитические положения (на разрыхляющих орбиталях), что приводит к ослаблению связи платина-лиганд. Аналогично происходит и с диоксидом углерода, у которого ещё больше электронов (изоэлектронен CO^{4-}). В этом случае связь металл-лиганд не устойчива совершенно.

Монооксид углерода является ядом для платины в такого рода катализаторах только при низких температурах, когда нет динамического равновесия на поверхности частиц металла, и монооксид углерода может прочно связываться с атомом платины. При высоких температурах такого удаётся избежать, так как тепловые флуктуации «вырывают» молекулы СО с поверхности, и платина способна окислять СО.

3. Скорее всего данный вид саморганизации относится к диссипативному типу, так как образование и1089 сверхструктур является следствием согласованного взаимодействия множества элементов системы. Т.е. существуют области, где молекулы СО полностью «закрывают» поверхность металла, а есть области, в которых идут окислительно-восстановительные реакции.
4. При образовании таких наноструктур каталитическая активность должна снижаться. При этом на выходе из реактора будет наблюдаться сначала некоторое снижение как СО, так и O_2 , при увеличении содержания CO_2 , а затем увеличение содержания монооксида углерода и кислорода при уменьшении содержания CO_2 .

Ромашка Михаил Юрьевич

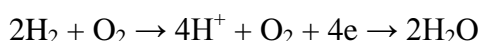
1. «Катализатор» (сокращение от «каталитический нейтрализатор») применяется в глушителе автомобиля для нейтрализации продуктов горения (т.е. в экологических целях). Каталитический слой (соли платины или наночастицы платины) наносится в катализаторе либо на керамическую вставку в виде сот, либо на металлическую ленту.

Существуют различные конструкции «катализаторов». У большинства автомобилей каталитический нейтрализатор расположен или же сразу за приемной трубой глушителя или совместно с ней, составляя одну деталь. Другой вариант расположения нейтрализатора – непосредственно в выпускном коллекторе (реже

после него, перед приёмной трубой). На современных автомобилях (выпущенных позже конца 1990-х годов), катализатор, как правило, находится в коллекторе – такая конструкция облегчает выполнение экологических норм ЕВРО 4.

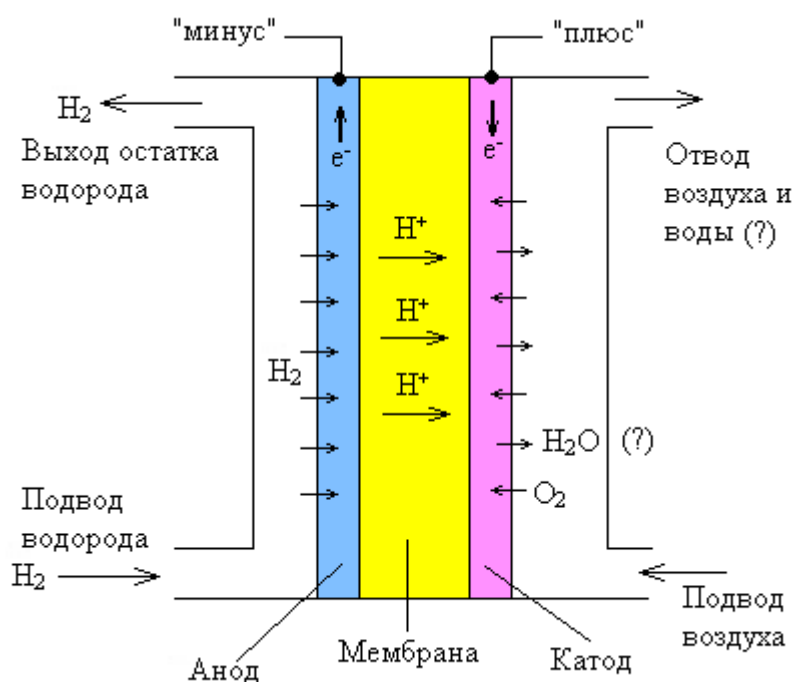
Платина также используется в водородных топливных элементах как катализатор «разрыва» молекулы водорода (см. решение задачи «энергоустановка» или фрагмент в конце этой задачи).

Ячейка водородного топливного элемента. В ячейке протекает реакция:



Одна реакция отдаёт в цепь 4 электрона (одной молекуле воды соответствует заряд $2e$).

Схема ячейки примерно следующая. Между пористыми электродами находится пористая протон-проводящая мембрана.



В пористом аноде находится катализатор реакции «разрыва» водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. В качестве катализатора применяются наночастицы платины.

2. Основной функцией катализатора является «дожигание» CO до CO₂.

Комплексы, где атом металла выступает как донор и как акцептор электронов обладают большой устойчивостью. Образуясь на поверхности катализатора, они снижают его активность, уменьшая долю активной поверхности катализатора. Но при снижении активности катализатора в некоторой точке поверхности уменьшается скорость утилизации продуктов сгорания топлива в этой точке, и катализатор «восстанавливается»: $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{2-} + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + \text{Pt}$. Катализатор снова

«готов к работе», приток продуктов сгорания увеличивается и цикл повторяется. Таким образом, катализатор является активной средой, и возникают волны в активной среде. Как известно, распространение волн в активной среде ведёт к самоорганизации (напр. рост грибов в виде «ведьминого круга», сворачивание крови и рост тромбов). Подобный процесс происходит и в платиновом катализаторе.

Нанореактор (2008, химия / материаловедение)

Макеева Екатерина Анатольевна

Нанопроволока» – это монокристалл, в кристаллической решётке которого практически отсутствуют дефекты (дислокации). Кроме того, поверхность нанопроволоки, имеющая чрезвычайно малый радиус кривизны (около 10 нм), сильно сжата и поэтому препятствует движению дислокации наружу, т.е. образованию микротрещины. Всё это приводит к тому, что у нанопроволок почти отсутствуют пластические деформации, а предел прочности в десятки раз выше, чем у обычных образцов.

1. Большое снижение прочности при переходе от теоретических оценок для идеализированной структуры к реальным структурам обычно вызвано неидеальностью последних. Нанотрубки не имеют дефектов, характерных для кристаллических структур, но у них есть некоторые аналоги: они могут содержать 5-ти и 7-ми членные циклы, увеличивающие напряжения стенки (и следовательно облегчающие разрыв связей) в отдельных участках трубки, нарушения в структуре связей («аналог» вакансий в кристаллах), различного рода включения в стенки. Число этих дефектов растёт с увеличением длины и радиуса трубки, а также зависит от способа получения (например, при получении в присутствии катализатора резко увеличивается число включений). Дефекты включения и «вакансии» встречаются нечасто, но существенно снижают прочность. Но увеличением ее длины даже маловероятные дефекты имеют большой шанс оказаться в трубке. В то же время, разрыв трубки происходит в наименее прочном месте. Соответственно, прочность будет стремиться к значению, обусловленному наиболее «критическими» дефектами. Реальная прочность, отличающаяся от теоретической в 10 раз в меньшую сторону, может говорить, например, о том, что из-за присутствия самых «существенных» дефектов («бокового окна» в трубке, включений в стенку, или «неправильно сросшиеся» в аксиальном направлении трубки), нагрузка приходится не на весь каркас трубки равномерно, а лишь на 10% ее поперечных связей.

2. а) Рассчитываем диаметры трубок:

$$D(n, m) = a_0/\pi * \sqrt{3 * (n^2 + m^2 + n * m)} ; a_0 = 0,142 \text{ нм (длина связи C-C)}$$

$$D(10,10) = 0,142/3,14 * (3 * (10 * 10 + 10 * 10 + 10 * 10))^{0,5} = 1,357 \text{ нм}$$

$$D(19,0) = 0,142/3,14 * (3 * (19 * 19))^{0,5} = 1,488 \text{ нм}$$

Тогда сторона вписанного в трубку квадрата:

$$a = D / \sqrt{2} = 0,707 * D$$

$$a(10,10) = 0,960 \text{ нм}$$

$$a(19,0) = 1,05 \text{ нм}$$

б) Непонятно, какой предел просят оценить: теоретический или экспериментальный.

Прочность нанотрубок равна прочности листа графита и, в первом приближении, не зависит от хиральности и диаметра трубки, и, соответственно, от количества связей в трубке. Отсюда выводится предположение, что, приближенно, прочность не зависит от количества связей (и их суммарной энергии), приходящихся на единицу длины нанотрубки. Отсюда следует интересный вывод, о том, что теоретическая прочность как одностенной, так и многостенной трубки будет одинакова. Будем считать, что прочность нанотрубок прямо пропорциональна энергии индивидуальной связи С–С в графите. Продолжая эту логику, получаем, что прочность для любого нанокристалла вещества, в первом приближении, также не должна зависеть от его диаметра (количества связей на единицу длины), и (предположим) тоже будет пропорциональна энергии связи. Тогда можно оценить прочность любого нанокристалла:

$$(\text{теор. прочность НТ}) * E(\text{в кристалле}) / E(\text{С-С})$$

Энергия связи С-С в графите – 1,7 эВ.

Теллур – цепочки, данных по энергии связи нет, примем равной 1,13 эВ (как $\frac{1}{2}$ энергии связи Te_2).

Энергия связи KI – 3,25 эВ

Энергия связи CuI по справочным данным не найдена (если только из цикла Борна-Габера).

Тогда:

$$\text{теор. прочность нанокр KI} = 1 * 3,25 / 1,7 = 1,9 \text{ ТПа}$$

$$\text{теор. прочность нанокр. Te} = 1 * 1,13 / 1,7 = 0,66 \text{ ТПа}$$

При нагрузке на нанотрубку с находящимся внутри нанокристаллом, теоретическую прочность будет определять наиболее прочный компонент. Поэтому введение менее прочного, чем трубка нанокристалла (равно как и создание многослойной трубки) не приведет к увеличению теоретической прочности материала. Теоретическая прочность может увеличиться лишь при введении нанокристалла с более прочными межатомными связями, чем связь СС в углероде.

Теперь перейдем к реальной прочности. По данной модели, введение нанокристаллов с соотношением $E(\text{связи}) < 1 \text{ ТПа} / 100 \text{ ГПа} * E(\text{С-С})$ т.е $< 0,1 E(\text{С-С})$

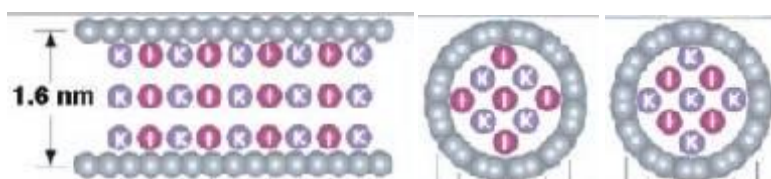
не приведет к увеличению прочности. Если $E(\text{связи}) > 0,1 E(\text{C-C})$, то нанокристалл может повысить прочность материала, «армируя» дефектные участки нанотрубок. Возможно, таким способом действительно удастся создать нанокompозиты с очень высокой теоретической прочностью: стенки трубки будут стабилизировать квазиодномерный нанокристалл, предел прочности которого будет сравним с теоретическим, поскольку нанокристаллы не имеют дефектов (при полном заполнении канала).

С другой стороны, в условиях задачи приведены также индексы хиральности трубки, которые в параметры рассмотренной выше модели не входят.

Рассмотрим модель, включающую данные параметры.

У листа графита и нанотрубок суммарная проекция энергий на направление приложения нагрузки примерно совпадает, в то время как у заполняющего трубку вещества, в зависимости от кристаллографического направления (связанного с диаметром трубки) может достаточно сильно меняться проекция энергий связей на направление натяжения.

Кристаллическая упаковка ионных веществ CuI и KI в трубке должна происходить таким образом, чтобы величина суммы радиус-вектора $r(h,k,l)$ и удвоенного радиуса большего иона была максимально близка к стороне вписанного в трубку квадрата. Таким образом, зная параметры решетки (принимая ее за плотнейшую, т.к. наноразмеры будут стабилизировать плотные упаковки) и радиусы ионов можно рассчитать наиболее выгодный способ размещения нанокристалла в трубке, посчитать проекцию энергий связей на аксиальное направление, и таким образом уточнить теоретическую прочность.



Теллур, имеющий цепочечное строение, надо будет считать отдельно.

Экспериментальная прочность с учетом (n,m) будет также зависеть от того, насколько хорошо параметры кристаллической решетки вещества будут соответствовать размеру канала: при сравнении 2-х трубок разного диаметра, прочнее будет композит у той трубки, для которой найдется кристаллографическое направление с параметром, максимально близким к диаметру трубки. Таким образом, решетка будет менее искажена (больше прочность) и взаимодействия

между кристаллом и стенками трубки будут максимальны, что также приведет к увеличению экспериментальной прочности.

3. Трубка с индексами (10,10) обладает металлическим типом проводимости, поэтому введение диэлектрических (KI), либо полупроводниковых добавок (CuI, Te) не вызовет сколько-нибудь значительных изменений. Единственное возможное следствие – некоторое снижение проводимости в случае электрон-акцепторного теллура, да и то несущественно.

Трубка с индексами (19,0) имеет полупроводниковые свойства (n – тип проводимости). Диэлектрический йодид калия, опять же, не должен оказывать влияние на свойства трубки.

Введение донорной примеси (CuI) приведет к частичному переносу носителей заряда на трубку, формированию донорного уровня, и, как следствие, росту уровня Ферми. Как следствие – снижение высоты барьера Шоттки для электронов на контакте композитной трубки с металлом.

Теллур является полупроводником *p*-типа, введение данного вещества в НТ приведет к формированию акцепторных уровней и, соответственно, к снижению уровня Ферми и снижению барьера Шоттки на контакте металл-НТ(композит) для дырок.

Этот эффект может иметь важное значение для создания полупроводниковых приборов (например, для создания полевого транзистора).

4. Поскольку через дефекты стенок могут проникать только ионы малых радиусов, то для доступа к внутренней полости, сначала необходимо «стравить» края трубки. Они содержат повышенное число более напряженных 5-ти членных циклов, которые будут окисляться в первую очередь. Поэтому трубки «открываются» при действии кислорода воздуха $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ или HNO_3 . Поскольку трубка является тонким капилляром, то жидкости, смачивающие графит, будут втягиваться в нее силами поверхностного натяжения. Таким образом, можно получить композиты как ионных, так и ковалентных веществ, которые смачивают НТ и имеют поверхностное натяжение ниже определенного предела, имеют достаточно низкую температуру плавления (чтобы в расплаве была стабильна нанотрубка), не реагировать при температуре плавления с трубкой. Достаточно маленькие молекулы могут проходить через дефекты в стенках (необязательно, чтобы были открыты концы трубки, могут быть «окна» на стенках). Поскольку вода смачивает НТ, то растворы ионных веществ попадают в полость трубки, соль кристаллизуется на стенках (но так можно получить гораздо меньшее заполнение). Таким же

образом можно заполнять трубку нерастворимыми в воде ковалентными веществами, используя органические растворители. Плохо смачивающие НТ вещества можно «заталкивать» в поры под очень большим давлением (например, свинец). Можно использовать химические превращения для получения внутри трубки необходимых веществ: например, никель (который в расплавленном состоянии реагирует с НТ) – восстанавливая водородом полученный прокаливанием соли оксид никеля. Можно также использовать капиллярную конденсацию из пара. Для синтеза композитов НТ с закрытыми концами можно добавлять материал к катализатору (степень заполнения будет небольшая).

Ковалентные соединения легко заполняют внутреннюю полость нанотрубок с частично вытравленными дефектами при нагревании в запаянной вакуумированной ампуле до температуры выше температуры сублимации. В трубку можно «загнать» неустойчивые на воздухе вещества.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Уникальные физические свойства углеродных нанотрубок определяются их необычной структурой и практически полным отсутствием структурных дефектов. К наиболее интересным их них относится высокая механическая прочность ОСНТ, связанная с возможностью перестройки структуры под действием механических напряжений – модуль упругости и предел прочности на разрыв у единичной нанотрубки на порядок превосходит значения для высокопрочной стали. С другой стороны, волокна нанотрубок являются рекордсменами по электропроводности при комнатной температуре и недалеко от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, одномерная структура трубки в сочетании с высокой электронной проводимостью обуславливает возможность их применения в качестве электронных эмиттеров.

Снижение прочности материала при переходе от графитового листа к нанотрубке обусловлено тем, что при формировании нанотрубки происходит переход от более выгодной пространственной структуры к менее выгодной, искаженной. При формировании нанотрубки происходит искажение углов (особенно на ее концах), длин углерод-углеродных связей, на концах трубки происходит переход в пространственно невыгодную структуру, поскольку мы переходим от двумерного

случая (плоского графитового листа) к трехмерному. Переход в менее выгодную структуру обуславливает понижение прочности нанотрубки.

2. Рассчитаем диаметры нанотрубок с индексами хиральности (10,10) и (19,0) они равны:

$$d = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}$$

$$d_{10,10} = \sqrt{10^2 + 10^2 + 100} \frac{\sqrt{3} \cdot 1,42 \text{ \AA}}{3,14} = 13,56 \text{ \AA}$$

$$d_{19,0} = \sqrt{19^2} \frac{\sqrt{3} \cdot 1,42 \text{ \AA}}{3,14} = 14,88 \text{ \AA}$$

Энергии связей: Те-Те 260,7 КДж/моль ($4,33 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи: Те-Те 2,5574 \AA.

Рассчитаем силу, которая необходима, чтобы порвать одну связь из предположения, что для разрыва связи необходимо удвоить её длину.

$$F_{\text{кр.}} = \frac{E_{\text{св.}}}{l_{\text{связи}}} = \frac{4,33 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{2,557 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Энергия связи КI 323,0 кДж/моль ($5,36 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 3,0478 \AA

$$F_{\text{кр.}} = \frac{E_{\text{св.}}}{l_{\text{связи}}} = \frac{5,36 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{3,047 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 1,76 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Энергия связи CuI 218 кДж/моль ($3,16 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 2,62 \AA

$$F_{\text{кр.}} = \frac{E_{\text{св.}}}{l_{\text{связи}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{2,62 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Энергия связи С-С 332 кДж/моль ($5,51 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 1,42 \AA

$$F_{\text{кр.}} = \frac{E_{\text{св.}}}{l_{\text{связи}}} = \frac{5,51 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1,42 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 3,88 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Приблизительная сила, чтобы оторвать кристалл от трубки (на атом)

$$F_{\text{кр.}} = \frac{E_{\text{св.}}}{l_{\text{связи}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{5 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}$$

Теперь рассчитаем, сколько связей надо порвать, чтобы разорвать трубку с одномерным кристаллом внутри

Две связи в интеркалированном кристалле (по микрофотографии) + две связи кристалла с нанотрубкой + связи углерод-углерод в нанотрубке.

$$N_{10,10} = \frac{\pi d}{l_{\text{с-с}}} = \frac{3,14 \cdot 13,56}{1,42} = 30$$

$$N_{19,0} = \frac{\pi d}{l_{c-c}} = \frac{3.14 * 14.88}{1.42} = 33$$

$$\sigma(\text{теор_KI@OC НТ})_{10,10} = \frac{30 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,76 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(13,56 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8,35 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{теор_Te@OC НТ})_{10,10} = \frac{30 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,7 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(13,56 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8,34 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{теор_CuI@O СНТ})_{10,10} = \frac{30 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,2 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(13,56 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8,27 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{теор_Te@OC НТ})_{19,0} = \frac{33 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,7 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(14,88 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7,60 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{теор_KI@OC НТ})_{19,0} = \frac{33 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,76 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(14,88 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7,60 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{теор_CuI@O СНТ})_{19,0} = \frac{33 * 3,88 * 10^{-9} H + 2 * 1,2 * 10^{-9} + 2 * 3,2 * 10^{-10} H}{\pi(14,88 * 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7,54 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

3. Несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 15 лет назад, все возрастающий к ним интерес во многом связан с возможностью направленного изменения структуры и свойств ОСНТ путем внедрения различных неорганических соединений во внутренние каналы нанотрубок. Этот интерес, в первую очередь, вызван все еще нерешенной проблемой получения одностенных нанотрубок, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами. Подход, связанный с внедрением в каналы ОСНТ веществ, энергия Ферми которых лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π -сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, позволяет управлять электронными свойствами ОСНТ без необходимости их разделения на металлические и полупроводниковые трубки. Так, введение в каналы металлических ОСНТ доноров электронов с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости нанотрубок, или металлических соединений, обладающих высокой плотностью свободных электронов, приводит к повышению уровня Ферми ОСНТ и увеличивает плотность электронов на углеродных стенках, что проявляется в лучшей проводимости нити композита “1D кристалл@ОСНТ” по сравнению с незаполненными нанотрубками. В свою очередь, интеркаляция в

металлические ОСНТ акцепторов электронов или полупроводниковых соединений с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ, наоборот, может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. При этом электронные свойства полученных композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов, электронные переходы внутри единичной нанотрубки.

Дополнительным стимулом к исследованию одностенных нанотрубок, заполненных различными неорганическими соединениями, является возможность получения таким образом нанокompозитных материалов со свойствами, не характерными для пустых ОСНТ, например, обладающих сверхпроводимостью или ферромагнитным поведением после внедрения в их каналы фуллеренов или магнитных наночастиц (Fe, Co), соответственно. Отметим, что внедрение функциональных материалов – магнитных, металлов или полупроводников – позволяет управлять проводимостью этих наноструктур с помощью внешних воздействий, например, магнитного поля и освещения. С другой стороны, механические свойства ОСНТ (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба) сильно зависят от межатомного расстояния в графитовом слое, которое может варьироваться приложением положительного или отрицательного внешнего давления благодаря отклонению диаметра внутреннего канала нанотрубок от кратности параметру решетки внедряемых соединений. Таким образом, введение во внутренний канал ОСНТ некоторых неорганических соединений открывает путь для модификации механических свойств образующихся нанокompозитов по сравнению со свойствами незаполненных нанотрубок. Полученные с помощью описанного подхода нанокompозиты представляют собой новый класс наноразмерных материалов, которые могут быть использованы как основные элементы нанoeлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить для повышения прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также быть использованы для армирования полимеров. Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры

нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (~0,4 – 2 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией, что представляет огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей.

В связи с описанным выше, после заполнения ОСНТ иодидом калия (диэлектрик) электронная структура нанотрубок будет полностью сохраняться и будет отсутствовать взаимодействие между одномерными кристаллами KI и ОСНТ.

В структуре нанотрубок наблюдаются значительные изменения после заполнения их каналов одномерными кристаллами CuI. Во-первых, по литературным данным, в спектре CuI@ОСНТ происходит полное погасание оптических переходов ES_{11} между первыми сингулярностями Ван-Хова полупроводниковых ОСНТ, по-видимому, связанное с уходом электронов именно с этих энергетических уровней вследствие их акцептирования внедренными нанокристаллами CuI. Во-вторых, в оптическом спектре образца CuI@ОСНТ наблюдается значительное уменьшение (в 2–3 раза) интенсивности переходов EM_{11} , ES_{22} и ES_{33} . Кроме того, в композите CuI@ОСНТ происходит сильный сдвиг всех пиков в низкоэнергетическую область (на 0,03–0,14 эВ), что соответствует сужению энергетических зазоров между сингулярностями Ван-Хова в нанотрубках после заполнения их каналов наночастицами CuI. Все описанные изменения в спектрах оптического поглощения образца CuI@ОСНТ по сравнению с чистыми ОСНТ свидетельствуют о сильном взаимодействии стенок нанотрубок с внедренными нанокристаллами йодида меди, приводящему к существенному изменению электронной структуры нанотрубок в композите CuI@ОСНТ.

При заполнении ОСНТ теллуrom происходит упрочнение С-С связи нанотрубок и, как следствие, увеличение энергии радиальных колебаний ОСНТ. Увеличение силы связи С-С коррелирует с силой электрон-акцепторных свойств (средством к электрону) атомов халькогена, что может являться следствием переноса заряда со стенок ОСНТ на атомы внедренного вещества, или, что более вероятно, в результате прямого связывания атомов углерода и атомов халькогена посредством негибридизованных p_z -орбиталей, выходящих из графеновой плоскости нанотрубки. Во втором случае происходит связывание противоположных стенок нанотрубок через взаимодействие углерод-халькоген и ковалентные связи халькоген-халькоген в одномерном кристалле. Отметим, что оба описанных

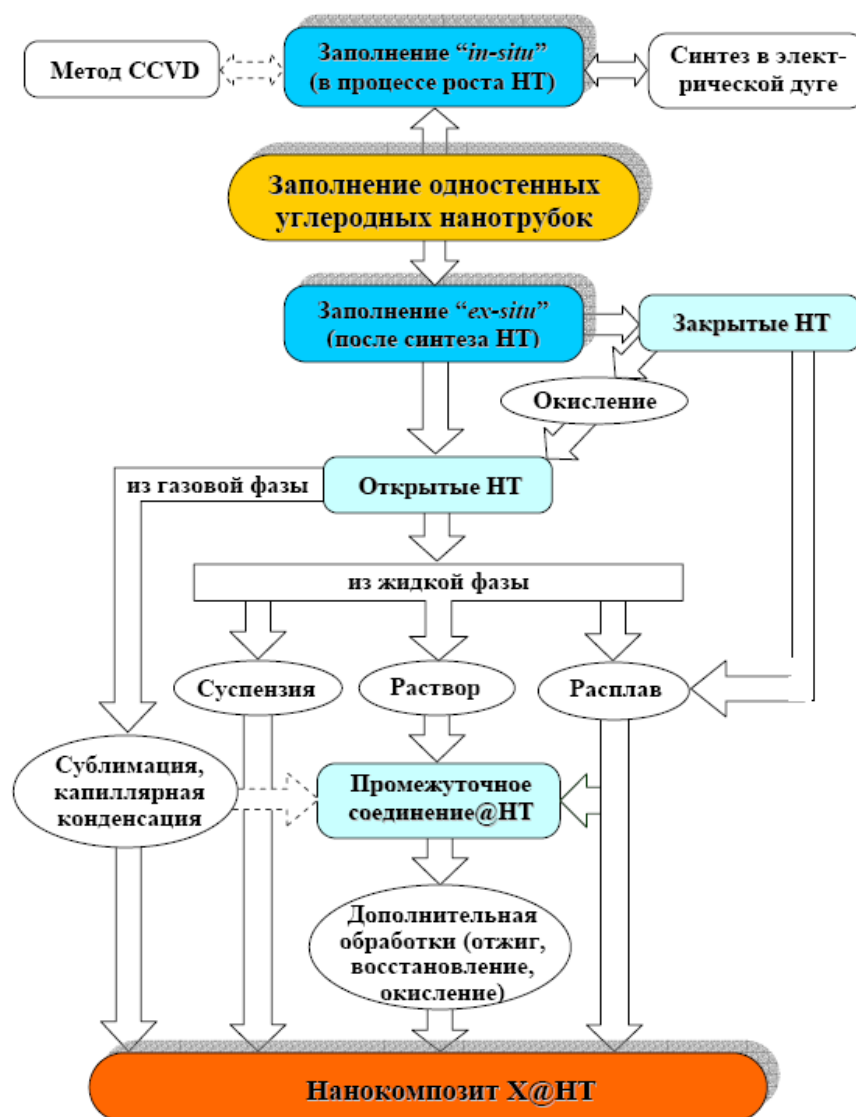
эффекта приводят к изменению электронной структуры нанотрубок, вызванному снижением электронной плотности на стенках ОСНТ.

4. Методы синтеза композитов на основе ОСНТ:

Ниже приведена довольно обширная классификация возможных методов получения композитов на основе ОСНТ. Эти методы позволяют получать нанотрубки, заполненные ионными соединениями или ковалентными соединениями (подробнее см. в тексте).

В настоящее время существует несколько методов заполнения углеродных нанотрубок различными неорганическими соединениями. Общая схема получения нанокompозитов “соединение X@НТ” представлена на рисунке (см. ниже) и включает два основных направления: заполнение в процессе роста нанотрубок (*in-situ*) и внедрение из газовой или жидкой фазы после синтеза углеродных нанотрубок (*ex-situ*). В связи с тем, что одностенные нанотрубки обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром и максимальным отношением длины к диаметру, основной интерес для формирования одномерных кристаллов во внутренних каналах нанотрубок представляют именно одностенные, а не многостенные нанотрубки, поскольку они выступают в качестве идеального темплата для создания композитов “1D кристалл@ОСНТ” и вследствие наиболее четкого проявления в них роли интеркалированных соединений.

Метод заполнения одностенных углеродных нанотрубок в процессе их каталитического роста (или *in-situ* метод) является прямым, одноступенчатым и, как следствие, самым простым из всех известных подходов. Сегодня существует два метода получения нанотрубок, которые позволяют реализовывать *in-situ* стратегию для их заполнения: это процесс CVD и электродуговой синтез (рисунок). Согласно литературным данным, в настоящее время известно лишь небольшое количество работ, посвященных заполнению одностенных нанотрубок методами *in-situ*. Отметим, что в применении к одностенным нанотрубкам основным недостатком стратегии *in-situ* является его низкая эффективность по сравнению с заполнением многостенных нанотрубок – практический выход заполненных ОСНТ составляет не более нескольких процентов. Указанные ограничения *in-situ* методов, в том числе и в применении к одностенным нанотрубкам, способствовали разработке *ex-situ* подходов к их заполнению.



Заполнение предварительно синтезированных нанотрубок (*ex-situ* метод) является наиболее универсальным методом, поскольку позволяет заполнять одностенные нанотрубки практически любыми материалами. Этот подход осуществляется в несколько этапов и может быть проведен из газовой или жидкой фазы в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится внедряемое соединение в момент контакта с внутренними каналами углеродных нанотрубок (см. рисунок). Синтез из жидкой фазы, который часто называют капиллярным методом, подразумевает применение методов мягкой химии для введения в нанотрубки суспензий, растворов или расплавов низкоплавких соединений. При этом жидкая фаза как бы “втягивается” во внутренние каналы нанотрубок за счет капиллярных сил. Для наблюдения капиллярного эффекта ключевым фактором является взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью нанотрубок – соединение должно хорошо смачивать ОСНТ. При использовании *ex-situ* методов заполнения нанотрубок важными параметрами также являются растворимость,

температура плавления, кипения и разложения внедряемых соединений, а также диаметр нанотрубок. Кроме того, поскольку каналы нанотрубок, как правило, заполнены адсорбированными молекулами газов, и по крайней мере один из концов закрыт фуллереновой полусферой, для применения *ex-situ* методов требуется дополнительная стадия открытия концов нанотрубок и проведение экспериментов в вакууме. Заполнение одностенных нанотрубок различными соединениями из газовой фазы предполагает контакт предварительно открытых ОСНТ с парами внедряемого соединения, который осуществляется в вакуумированной кварцевой ампуле. Запаянную ампулу, как правило, нагревают до температуры испарения или сублимации вводимого материала или немного выше нее. В процессе отжига происходит диффузия или капиллярная конденсация паров внедряемого соединения в каналах нанотрубок, а в ходе охлаждения системы – его кристаллизация. Описанный метод является двухступенчатым и наиболее часто используется для заполнения углеродных нанотрубок фуллеренами – ковалентными соединениями (например, C70), имеющими высокое сродство к поверхности нанотрубок и низкие температуры сублимации (~350°C). Согласно исследованиям, внедрение фуллеренов происходит через концы и дефекты в стенках ОСНТ и сильно зависит от температуры, времени обработки и меньше – от парциального давления паров вводимого материала. Более того, для снижения эффективности обратного процесса деинтеркаляции материала и обеспечения им достаточного времени пребывания на поверхности нанотрубок, позволяющего молекулам достичь открытых концов ОСНТ, следует использовать невысокие температуры синтеза. Кроме того этот метод нуждается в длительных временах (~ 2 суток), позволяющих провести равномерное и полное, практически 100% заполнение каналов ОСНТ. Для соединений, не обладающих таким высоким сродством к графиту, как фуллерены, например, Se, ZrCl₄, или Re_xO_y, механизм заполнения нанотрубок несколько отличается и относится, скорее, к капиллярной конденсации материала. Основным недостатком описанного подхода является то, что внедряемое соединение должно иметь температуру испарения или сублимации ниже 1000 °C, чтобы минимизировать возможность протекания реакции с углеродом и избежать замыкания концов нанотрубок. Более того, выбор ограничен соединениями (как правило, оксидами или солями), которые должны сублимироваться без разложения. Одним из недостатков метода является преимущественное образование отдельных кластерных наночастиц соединений, в то время как для практического использования композитов (например, в

нанозлектронике) требуется непрерывное заполнение внутренних каналов нанотрубок. Этот недостаток может быть частично преодолен, например, в случае внедрения в каналы ОСНТ фуллеренов, использованием длительных времен синтеза (~2 суток).

Заполнение ОСНТ из жидкой фазы проводят так называемым капиллярным методом, включающим в себя пропитку открытых нанотрубок растворами или расплавами выбранных соединений. Этот метод синтеза, особенно в случае использования растворов, часто предполагает дальнейшую модификацию композитов отжигом при 45-450 °С, фотолизом, электронным пучком, химическим или термическим восстановлением (либо окислением) для формирования в каналах ОСНТ наночастиц металлов или их оксидов, обладающих достаточно высокими температурами плавления для их прямого введения в нанотрубки из расплава. Кроме того, для удаления избытка соединения, оставшегося на внешней поверхности ОСНТ, часто требуется процедура отмывки образца или его нагревания в динамическом вакууме. Последний способ является более предпочтительным, поскольку позволяет избежать обработки нанотрубок жидкой фазой, ведущей к загрязнению растворителем, а также стадии фильтрации, приводящей к уплотнению полученного нанокompозита. Таким образом, описанная *ex-situ* стратегия является многоступенчатой и осуществляется в 2-4 стадии.

Таким образом, *ex-situ* метод из растворов, с одной стороны, открывает широкие возможности для заполнения ОСНТ самыми различными соединениями – металлами, оксидами, хлоридами и соединениями сложного состава, но с другой стороны, обладает множеством недостатков. Во-первых, этот подход осуществляют в несколько этапов, и следовательно, он достаточно трудоемок. Во-вторых, в процессе проведения химической модификации композитов возможно образование остаточных загрязнений каналов ОСНТ используемыми реагентами или растворителем. В-третьих, недостатком этого метода является неоднородное заполнение каналов, то есть в результате синтеза часть нанотрубок остаются пустыми. Это, по-видимому, вызвано достаточно медленной скоростью заполнения ОСНТ, а также присутствием растворителя. Наконец, основным недостатком является принципиальная невозможность полного (100%) заполнения каналов ОСНТ, в то время как для практических применений требуется однородность полученных композитов. Действительно, удаление растворителя или образование газообразных продуктов в ходе термической обработки (которые затем покидают каналы ОСНТ) приводит к формированию отдельных кластерных частиц длиной от

2 до 100 нм, при этом максимальная степень заполнения обычно составляет 25-30%. Отметим также, что наночастицы, полученные описанным *ex-situ* методом, носят чаще всего поликристаллический характер, в то время как с фундаментальной точки зрения наибольший интерес представляют монокристаллические наночастицы, образованные в ограниченном пространстве внутренних каналов одностенных нанотрубок. Проблема непрерывного и однородного заполнения каналов ОСНТ была решена при использовании *ex-situ* метода заполнения нанотрубок из расплава, который позволяет в 2-3 раза (по сравнению с методами мокрой химии) увеличить степень их заполнения. Этот метод основан на капиллярной пропитке одностенных нанотрубок расплавами соединений, который проводят в вакууме при температурах на 10-100°C выше точки плавления вводимого материала, с последующим медленным охлаждением системы для кристаллизации внедренных наночастиц. Описанный *ex-situ* метод синтеза позднее был успешно реализован для формирования в каналах ОСНТ наночастиц различных галогенидов (ионных соединений): (Li/Na/Cs/K/Rb/Ag)I, CsCl(Br/I), AgCl_xBr_yI_z, (Ca/Cd/Co/Sr/Ba/Pb/Hg)I₂, (Na/Cs/Ti)Cl, Al₂(Cl/I)₆, (La/Nd/Sm/Eu/Gd/Tb/Ho/Yb/Ru/Au/Y)Cl₃, (La/Ce/Pr/Nd/Gd)I₃, (Cd/Fe/Co/Pd)Cl₂, (Hf/Th/Zr/Pt)Cl₄, (Te/Sn)I₄, WCl₆.

Отметим также, что описанный метод заполнения из расплава может быть успешно применен и для формирования так называемых “pearls” – одностенных нанотрубок, заполненных фуллеренами, эндофуллеренами (Mx@Cn) или допированными фуллеренами. Эндофуллерены, как правило предварительно синтезируют методом электрической дуги с добавлением металлических примесей в графитовый анод (например, Gd для получения Gd@C₈₂). После этого смесь открытых ОСНТ (окислением при 450 °C в течение 30 мин в токе сухого воздуха) и эндофуллеренов отжигают в вакуумированной при 200 °C ампуле в течение нескольких дней при температурах 400-500°C. В настоящее время этот метод позволил заполнить ОСНТ огромным набором различных фуллеренов (C₆₀, C₇₀, C₈₀, C₈₄, C₇₈, C₉₀), включая также допированные (Cs, K, FeCl₃) фуллерены, и эндофуллерены (N@C₆₀, La₂@C₈₀, Sc₃N@C₈₀, Er_xSc_{3-x}N@C₈₀, Dy₃N@C₈₀, Gd@C₈₂, La@C₈₂, La₂@C₈₂, Dy@C₈₂, Sm@C₈₂, Sc₂@C₈₄ и Gd₂@C₉₂).

Резюмируя все описанные закономерности *ex-situ* метода из расплава отметим, что основными его достоинствами, кроме возможности заполнения ОСНТ широким спектром материалов, является его относительная простота (обычно одна стадия вместо 2–4 в методе заполнения из растворов, часто минуя процедуру открытия

нанотрубок), однородность получаемых образцов, высокая степень заполнения каналов нанотрубок (до 90 %) и высокая кристалличность получаемых наночастиц. Большим достоинством является также отсутствие загрязнений систем X@ОСНТ растворителями и побочными продуктами синтеза (оксидами, карбидами), как это обычно происходит при использовании других методов синтеза композитов. Таким образом, капиллярный метод заполнения одностенных нанотрубок из расплава по совокупности описанных параметров является самым эффективным из всех существующих в настоящее время подходов, что делает его использование для создания композитов на основе ОСНТ наиболее перспективным.

Выше была приведена довольно обширная классификация возможных методов получения композитов на основе ОСНТ. Эти методы позволяют получать нанотрубки, заполненные ионными соединениями или ковалентными соединениями.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Это возможно, вследствие, во-первых, дефектной структуры самой нанотрубки, к примеру, симметричное замещение 6-членных колец на 5-членных, во-вторых, перестройки структуры самой нанотрубки при деформации (при этом так же могут возникать дефекты), а, в-третьих, методики проведения самого эксперимента.
2. Механические свойства должны улучшаться, так появляется дополнительно связывание внутри самой нанотрубки. Теоретическая прочность должна возрасти примерно на 10-20%.
3. В зависимости от того, какая ОСНТ была вначале, её свойства могут изменяться по-разному. В случае ионных соединений (КИ) возможно периодическое изменение уровня Ферми, CuI с сильным вкладом ковалентного связывания, скорее всего, приведёт к увеличению ширины запрещённой зоны. Внедрение атомов полупроводникового материала может так же влиять на уровень Ферми ОСНТ и приводить к образованию полупроводника с различными примесными уровнями, которые зависят от количества введённого вещества.
4. Известно, что ОСНТ обладают капиллярным эффектом, т.е. способны втягивать внутрь себя различные вещества. Следовательно, как один из методов интеркаляции нанотрубок можно предложить помещение их в расплав без доступа воздуха различных веществ, так как термическая стабильность углеродных нанотрубок достаточно высока. Для этого необходимо «открыть» нанотрубки, т.е. удалить «шапки» на её концах. Это возможно сделать с помощью азотной кислоты

при достаточном нагревании. Однако, необходимо помнить, что внутрь канала нанотрубки проникает жидкость, если её поверхностное натяжение невелико, следовательно, для ввода интеркалятов нужно использовать растворители с низким поверхностным натяжением. Соответственно, ионные соединения можно интеркалировать из раствора, а ковалентные из расплава.

Усики (2008, химия / материаловедение)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. В данной задаче описан рост квази-одномерных нанокристаллов германия по методу "пар-жидкость-кристалл" (сокращенно ПЖК). Суть данного метода отражается в его названии - источником вещества для будущего кристалла служит газовая фаза (данном случае GeI_2), а жидкая фаза (капля золота) играет вспомогательную роль.

Подробнее рассмотрим механизм на примере приведенных в задаче данных Просвечивающей Электронной Микроскопии.

Рис. А. Исходный кластер золота (20 нм), помещенный на кремниевую подложку. (Т меньше температуры плавления кластера)

Рис. В. Температура равна $T_{\text{синтеза}}$ (800 °С), поверхность кластера Au начинает плавиться. Стоит отметить, что плавление частиц нанометровых размеров может быть значительно ниже температуры плавления объемного образца (1064,4 °С). Этот факт объясняется тем, что приповерхностные атомы (доля которых в нанокристаллах значительно больше, чем в макрообразцах) обладают большей подвижностью за счет нескомпенсированности их координационного окружения. Это ведет к тому, что критерий плавления Линдемана (при температуре плавления квадрат амплитуды тепловых колебаний должен составлять около 0,02 от квадрата периода кристаллической решетки) достигается при более низких температурах.*

Рис. С. Кластер поглощает германий из газовой фазы (получающийся разложением GeI_2), увеличиваясь при этом в объеме. Когда содержание германия превышает 4 – 5 %, начинает образовываться жидкий сплав германий-золото. Причем сплав формируется только на поверхности, а с ростом концентрации германия в каплю сплава превращается весь кластер золота. Указанное содержание отвечает пересечению линии ликвидуса с прямой, отвечающей температуре синтеза – 800 °С.

Рис. D. Содержание германия в жидком сплаве превышает некоторую критическую величину (пресыщение, 50 – 60 %), после чего начинаем наблюдать выпадение Ge на поверхности капли золота – стадия зарождения кристалла (нуклеации).

* Примечание. Температура синтеза должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить, во-первых, необходимую концентрацию германия в газовой фазе, во-вторых, превышать эвтектическую температуру в системе, чтобы была возможность образования жидкого сплава в системе, в то же время, она не должна превышать температуру плавления германия (938 °С) - иначе не будет кристаллизации.

Рис. E, F. Германий, поступающий в сплав из газовой фазы, "откладывается" на границе кристалл Ge-жидкость, длина образующейся частицы постепенно увеличивается и она обретает нитевидную форму.

Таким образом, движущей силой роста вискеро́в является непрерывное поступление материала на границу кристалл-сплав, при этом максимальное пресыщение образуется именно на этой границе. Вторичная нуклеация при малом диаметре капли сплава оказывается энергетически не выгодной.

Диаметр растущего кристалла определяется диаметром основания капли золота, из которой он вырастает. Варьируя размер исходных кластеров, а также температуру синтеза (рост T приводит к снижению поверхностного натяжения капли, и таким образом, росту ее диаметра) можно контролировать диаметр растущих вискеро́в.

Роль золота:

1) Капля золота легко (и быстро) растворяет пары германия, что приводит к непрерывному насыщению сплава и "высаживанию" германия на границе раздела сплав-кристалл. Каталитическая роль золота заключается в том, что скорость роста кристалла германия в одном из кристаллографических направлений, определяемая суммарной скоростью этих процессов, больше, чем скорость роста кристалла из пара. При этом адсорбция германия на боковых гранях, которая могла бы привести к неоднородности размеров и форм (дендриты) получаемых кристаллов, оказывается кинетически не выгодна.

2) Как уже упоминалось, диаметр вискеро́в определяется диаметром основания капли золота, из которой он растет. Применяя однородные по размеру кластеры золота можно получить однородные по диаметру вискеро́в.

Кроме этого, золото не образует с германием твердых растворов, что исключает загрязнение кристаллов этим металлом.

Соотношение поверхностных энергий на границах раздела.

Поверхностная энергия – энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз, избыточная по сравнению с энергией в объеме ε . Обычно, говоря о поверхностной энергии, имеют в виду удельную свободную поверхностную энергию σ (поверхностное натяжение).

Направление роста определяется наименьшим энергетическим барьером. Чтобы реализовывался описанный выше механизм, необходимо, во-первых, чтобы капля золота хорошо смачивала поверхность вискеро́в, т.е.

$$\sigma_{(\text{виск-газ})} > \sigma_{(\text{виск-зол})}$$

Во-вторых, чтобы процесс образования жидкого сплава Ge-Au был более энергетически выгодным, чем адсорбция Ge на боковых гранях вискера:

$$\sigma_{(\text{виск-газ})} > \sigma_{(\text{зол-газ})}.$$

2. При использовании частицы золота значительно большего размера (>100 нм) возможно возникновение одновременно нескольких центров нуклеации в одной капле сплава с последующим

- 1) срастанием кристаллов, в результате чего образуются дефектные структуры;
- 2) самостоятельным ростом нескольких кристаллов из каждого зародыша.

3. Получаемые вискеры являются монокристаллическими, поскольку формируются каждый из одного зародыша и растут в равновесных условиях.

Наибольшую склонность к образованию вискерообразных структур имеют вещества с максимальной анизотропией элементарной ячейки, при этом рост кристаллов происходит по кристаллографическому направлению, отвечающему наибольшему из параметров.

В случае германия рост происходит вдоль [111]. Германий имеет кубическую гранецентрированную решетку, рост происходит по диагонали куба, так как в этом направлении наблюдается наибольшая анизотропия.

4. Основная область применения нанопроволок германия - наноэлектроника, где они используются в качестве материала для полевых транзисторов (легирование поверхности вискерообразных структур бором или фосфором позволяют варьировать концентрацию и тип носителей заряда). Кроме того, германий широко известен как материал для датчиков ИК-излучения, а новая морфология открывает новые возможности.

Полупроводниковые квазиодномерные кристаллы находят широкое применение как в электронике, оптике (фотодетекторы, лазеры, фотовольтаические приложения, в частности солнечные батареи), так и в качестве основы для химических и биологических сенсоров. Потенциально возможно их использование в качестве темплата (основы) для создания новых микроструктур, тепловода и токовода для миниатюрных устройств, как нанорезонаторы, нановесы (пьезоэффект).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. На первом этапе *B* у нас происходит осаждение германия на наночастицу золота (германий образуется при распаде GeI_2). На втором этапе *B* в золото находится в равновесии с расплавом (область *I* фазовой диаграммы). На третьем этапе *D* в области близкой к наночастице золота в равновесии находятся золото и жидкий германий, а в области около подложки, в равновесии находятся расплав и твердый

германий (область II фазовой диаграммы). Вблизи подложки происходит кристаллизация германия, а расплав движется вслед за наночастицей золота (фотографии E и F).

Рост вискеро́в наблюдается, так как жидкая фаза движется за наночастицей золота, которая выступает в качестве зародыша, а в области вдали от жидкой фазы происходит кристаллизация расплава. Длину вискеро́в можно контролировать, регулируя время осаждения Ge, либо поток газообразного GeI₂. Диаметр вискеро́в определяется диаметром частицы зародыша B.

Каталитическое влияние золота – формирование около наночастицы золота расплава, содержащего германий. Темплатное влияние золота – зона, в которой существует расплав не сильно превосходит размеры частицы золота, то есть диаметр частицы золота определяет диаметр вискера.

Соотношение энергий должно быть следующим вискер-газовая фаза > золото газовая фаза > вискер-золото. Поверхностная энергия границы раздела вискер-газовая фаза должна быть максимальной для того, чтобы германий из газовой фазы не осаждался на этой границе раздела. Поверхностная энергия границы раздела вискер-золото должна быть меньше всех остальных, для того чтобы происходила кристаллизация германия из расплава.

Такой способ роста кристаллов называется ПЖК (пар-жидкость кристалл).

2. Так как в данном случае на поверхности большой частицы присутствует несколько центров кристаллизации, что соответствует образованию нескольких сросшихся волокон.
3. Данные проволоки являются монокристаллами, так как присутствует один центр кристаллизации, а кроме того, энергия границы вискер-золото меньше, чем энергия межзеренной границы, что приводит к формированию монокристалла. Обычно длинная ось нити совпадает с осью 0 0 1 кристалла (для кристаллов сингоний ниже кубической), и с осью 1 1 1 кристалла кубической сингонии. Т. к. рост кристалла в данных направлениях является более энергетически выгодным по сравнению с ростом в остальных направлениях.
4. Полученные нанопроволоки могут использоваться для создания светоизлучающих устройств, диодов Шотки. Кроме того, при легировании нанопроволок в каждом стержне может создаться p-n переход, что может быть использовано в электронной технике и для создания солнечных батарей.

1. Формирование нанопроволоки происходит по механизму ПЖК (пар – жидкость – кристалл). При температуре 800 °С происходит разложение иодида германия и осаждение Ge на наночастицах золота (*B*). Тогда на поверхности образуется жидкость, содержащая и золото, и германий (см. фазовую диаграмму), затем происходит насыщение германием (примерно 5 – 7 %) и вся наночастица золота превращается в каплю (*C*). При дальнейшем поступлении Ge из окружающей среды происходит кристаллизация германия (т.е. пересечение второй кривой ликвидуса и некоторое пересыщение), при этом золото и растворённый в ней элемент пребывают в жидком состоянии (*D*). Дальнейшее выделение кристаллической фазы германия приводит к росту нанопроволки, а, следовательно, к обеднению капли германием (*E*), т.е. по шкале составов система возвращается к кривой ликвидуса. Повторением такого рода процесса происходит рост нанопроволки (*F* – уже охлаждённая нанопроволка). Сначала происходит случайное выделение направления, вдоль которого будет расти вискер (*C, D*). А затем происходит рост вискером, вследствие пересыщения капли германием, так как это наиболее энергетически выгодно, чем разрастание объёмного материала вокруг капли. Размер капли (диаметр) определяет диаметр вискера (это хорошо видно на представленных микрофотографиях). Золото необходимо для создания жидкой фазы. Оно используется потому, что наночастицы золота по механизму ПК (пар – кристалл) можно довольно легко осадить на подложку и при этом чётко контролировать размер nanoобразований.

Чтобы был возможен рост вискером необходимо такое соотношение поверхностных энергий: «вискер-газовая фаза» (1) < «вискер-золото» (2) < «золото-газовая фаза» (3).

Энергия 1 должна быть минимальна, чтобы исключить рост каких-либо наноструктур на вискере. Энергия 3 должна быть максимальна, чтобы весь германий встраивался именно в каплю, так как это будет способствовать максимальному уменьшению общей свободной энергии. А энергия 2 должна быть ниже, чем энергия 3, чтобы не весь германий уходил в рост вискера, и капля всегда была жидкой.

2. При использовании частиц большего размера возможны некоторые неоднородности состава в самой капле, что может привести к росту не в одном выделенном направлении, а сразу в нескольких, таким образом, будут получаться пучки, а дефектность структуры так же будет связана с градиентом концентраций в более объёмной капле.

3. Полученная нанопроволка является монокристаллической, так как рост её идёт непрерывно и в одном заданном направлении, т.е. нет таких условий, при которых могла бы образоваться поликристаллическая структура. Обычно кристаллографическая ориентация нанопроволок Ge – $\langle 111 \rangle$, так как это направление соответствует минимуму энергии. Иначе можно объяснить это так: структуру алмаза можно представить как две ГЦК, сдвинутые на четверть трансляции вдоль телесной диагонали, следовательно, вдоль направления $\langle 111 \rangle$ атомы будут легче располагаться в нужном порядке, что и соответствует минимуму энергии.
4. Возможное применение нанопроволок германия – создание омических контактов, что может быть очень важно при разработке устройств оптоэлектроники и спинтроники. Так же нанопроволка с высокой добротностью может применяться в качестве осцилляторов (резонаторов), которые формируют строго фиксированные частоты. Такие частоты необходимы для успешной работы устройств, например, корректной передачи информации по шине данных или радиоканалу, или генерации очень точных временных интервалов (как это происходит в наручных часах).

Нанотехнологии в истории человечества (2009, школьники, химия)

Авторское решение

1. Общее электрическое напряжение в системе равно $10 \cdot 0.5 \text{ В} = 5 \text{ В}$. Воспользуемся формулой $Fzn = Ut/R$. Необходимо найти n – число моль золота, которое нужно осадить. Объем атома золота равен $4/3\pi r^3 = 4/3 * \pi * (10^{-10} \text{ м})^3 = 4.2 * 10^{-30} \text{ м}^3$, объем золотого покрытия, которое нужно нанести равен $0.5 \text{ м}^2 * 5 * 10^{-8} \text{ м} = 2.5 * 10^{-8} \text{ м}^3$, если предположить, что атомы в покрытии уложены плотно (без пустот), то получаем, что необходимо осадить на поверхности статуи $2.5 * 10^{-8} \text{ м}^3 / 4.2 * 10^{-30} \text{ м}^3 = 6 * 10^{21}$ атомов золота или приблизительно 0.01 моль золота. Тогда $t = FznR/U = 96500 \text{ Кл/моль} * 3 * 0.01 \text{ моль} * 0.1 \text{ Ом} / 5 \text{ В} = 58 \text{ с}$ или около минуты. Разумеется, любые разумные решения, которые подразумевали учет неплотного заполнения атомами золота пространства в покрытии (в том числе и с использованием литературных данных для плотнейших упаковок атомов) также рассматривались как правильные.
2. Когда военачальники наливали воду (или вино) в серебряную посуду, в растворе появлялись наночастицы серебра, которые обладают сильным обеззараживающим и антимикробным действием. Поэтому получалось, что военачальники (в отличие от простых солдат) пили обеззараженную воду, а потому и не болели. На обеззараживающих свойствах воды, соприкасающейся с серебряными предметами, основано использование так называемой «святой воды», которая получается при погружении серебряного креста в воду. Такая вода не цветет и не портится годами, ей приписывают различные чудодейственные свойства, исцеление от болезней, порчи, сглаза и т.п. Примерно таким же образом получается и «живая вода», которая также находит применение в медицине. В современной технике антимикробное действие наночастиц серебра используется, например, в стиральных машинах, обогащающих воду серебром при стирке, или в кондиционерах, насыщающих воздух малыми количествами аэрозольных наночастиц серебра.

Замечание: полиморфный переход олова, о которых писали некоторые авторы решений, в данном случае совершенно ни при чем. Такой переход протекает при очень низких температурах, поэтому может оказаться фатальным в полярных экспедициях, но уж никак не в условиях жаркого климата Индии.

3. «Философская шерсть» - это оксид цинка. Наночастицы оксида цинка образуются при окислении паров цинка на воздухе. Так как температура испарения оксида цинка (1975 °C) намного больше, чем температура кипения цинка (906 °C), то

можно подобрать условия, при которых окисление парообразного цинка будет давать твердый оксид цинка, а так как процесс окисления в этом случае гомогенный (и окислитель, и восстановитель - газы), то продукт реакции (оксид цинка) будет образовываться во всем реакционном объеме в виде мельчайших кристаллитов. Уже в средние века оксид цинка использовался как компонент белых красок (цинковые белила), поэтому наночастицы оксида цинка благодаря их огромной площади поверхности могли применяться в качестве высококачественной белой краской с отличной кроющей способностью. Кроме того, уже в средние века оксид цинка активно применяли в медицине.

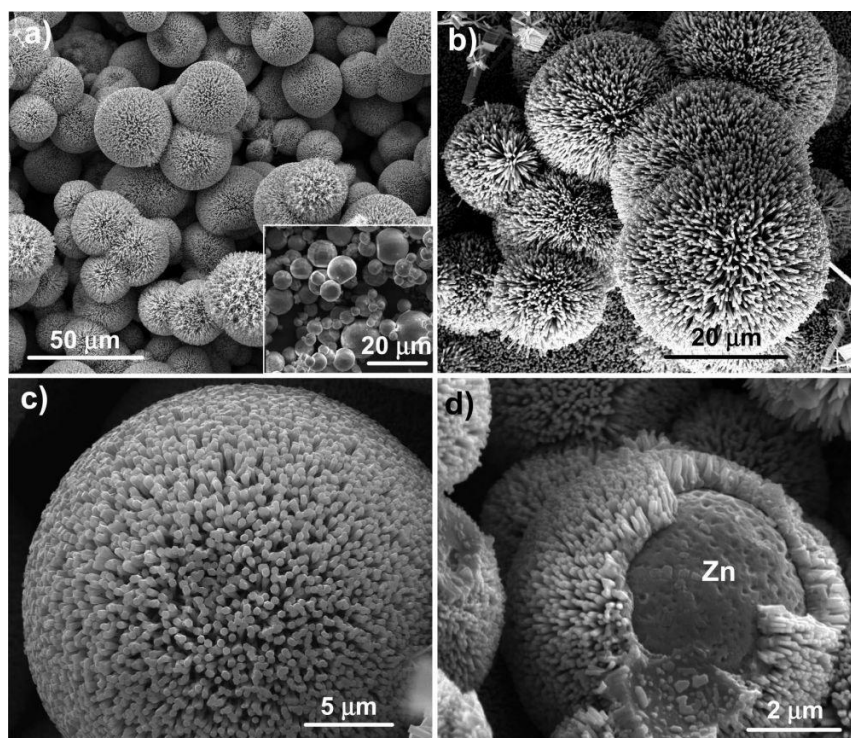
В настоящее время оксид цинка находит широкое применение:

- а) как компонент белых красок;
 - б) активатор вулканизации и наполнитель в резинотехнической промышленности;
 - в) компонент косметических составов и детских присыпок;
 - г) полупроводниковый материал;
 - д) компонент люминофорных составов;
 - е) компонент катализаторов многих современных химических производств.
4. Опыт был основан на предположении, что капля масла растекается по поверхности воды, до тех пор пока не образуется пленка толщиной в одну молекулу. В этом случае объем капли V равен произведению площади пятна S на длину молекулы l . Объем одной капли равен $7.8 \cdot 10^{-5}$ кг / $(800 \text{ кг/м}^3 \cdot 100) = 9.75 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$. Тогда $l = V/S = 9.75 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 / 0.2 \text{ м}^2 = 4.9 \cdot 10^{-9}$ м или около 5 нм.

Принимались любые разумные способы определения линейных размеров наночастиц без использования современных приборов. Наиболее интересными из них признавались те, которые подразумевали возможность определения размеров при наличии минимума информации об атомно-молекулярном строении вещества, так как такие способы теоретически могли быть реализованы даже раньше, чем у ученых сформировались четкие представления о строении атомов или молекул.



Посуда из серебра



Философская шерсть эры нанотехнологий: (a) – (c) ежеподобные структуры из наностержней оксида цинка; (d) микросфера цинка со сломанными наностержнями ZnO на поверхности

О золоте Фарадея за чашкой кофе (2009, школьники, химия)

Авторское решение



Майкл Фарадей (22 сентября 1791 – 25 августа 1867) – английский физик, химик и физико-химик, основоположник учения об электромагнитном поле, член Лондонского королевского общества (1824)

1. Мгновенное оседание частиц не происходит, так как силе тяжести, действующей на частицу, противодействует сила трения, которая возникает при движении частицы в жидкости. Броуновское движение, о котором писали многие авторы решений, начинает оказывать заметное влияние на скорость осаждения частиц только в том случае, когда частиц очень малы и сопоставимы с размерами молекулы воды. Вряд ли это применимо к частицам кофе, которые в 10^5 раз больше. Аналогия: будут ли влиять на скорость падения футбольного мяча радиусом 10 см пылинки радиусом 1 микрон?
2. Очевидно, что частицы будут всплывать на поверхность, если плотность частиц будет меньше плотности жидкости (тогда это уже не сила тяжести, а наоборот Архимедова сила). В случае чашки кофе можно попробовать следующие подходы:
 - Вывести соответствующий сорт кофе – дорого и долго, но надежно;
 - Заменить воду на более плотную жидкость – в простейшем случае хорошенько подсластить кофе – просто, но не факт, что сильно поможет, хотя известно, что, например, яйцо или картофеляина тонут в чистой воде, но всплывают в соленой;

- Охладить кофе до 4 °С (именно при этой температуре вода имеет наибольшую плотность) – опять очень просто, но невкусно и, по-видимому, еще менее надежно, т.к. необходимо, чтобы плотность кофе почти равнялась плотности воды.

Принимались и другие реалистичные предложения, например, вывести сорт кофе с пористыми микрозернами.

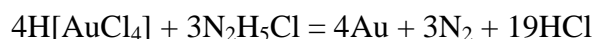
3. Скорость осаждения v равна длине пути частицы h , деленной на время t , за которое этот путь пройден. Тогда для указанных условий получаем

$$t = 9h\eta / 2r^2(\rho - \rho_0)g = 9 * 0.15\text{ м} * 10^{-3} \text{ (Па*с)} / 2 * (10^{-5}\text{ м})^2 * (1100 - 1000 \text{ кг/м}^3) * 9.8\text{ м/с}^2 = 6888 \text{ с} = 1.9 \text{ ч.} \quad \text{(Формула 1)}$$

4. По этой же формуле, учитывая, что плотность золота равна около 19320 кг/м³, а временной промежуток составляет (2009-1845)*365*24*3600 = 5.17*10⁹ с получаем

$$r^2 = 9h\eta / 2(\rho - \rho_0)gt = 9 * 0.25 \text{ м} * 10^{-3} \text{ (Па*с)} / 2 * (19320 - 1000 \text{ кг/м}^3) * 9.8 \text{ м/с}^2 * 5.17 * 10^9 \text{ с} = 1.21 * 10^{-18} \text{ м}^2, \text{ т.е. } r = 1.1 * 10^{-9} \text{ м, т.е. } 1.1 \text{ нм.} \quad \text{(Формула 2)}$$

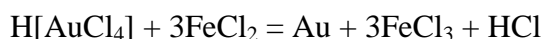
5. Фарадей использовал восстановление тетрахлороаурата (III) водорода («золотой кислоты») солями гидразина, например:



Можно использовать и другие восстановители, в частности формальдегид



или соли железа (II)



«Слипание» частиц не происходит, по-видимому, из-за того, что на поверхности формирующихся наночастиц происходит избирательная адсорбция каких-либо ионов (например, протонов). В результате образующиеся частицы становятся одинаково заряженными, и их агрегации препятствуют силы электростатического отталкивания.

6. Ультрацентрифугирование основано на том, что при быстром вращении пробирки возникает центростремительное ускорение, на несколько порядков превосходящее ускорение свободного падения.
7. Длина окружности l , по которой происходит вращение, равна $2 * \pi * 0.25 \text{ м} = 1.57 \text{ м}$, тогда скорость частицы в центрифуге w равна $1.57 \text{ м} * 1000 \text{ с}^{-1} = 1570 \text{ м/с}$. Отсюда центростремительное ускорение $a = w^2/r = (1570 \text{ м/с})^2/0.25 \text{ м} = 9.86 * 10^6 \text{ м/с}^2$. Тогда время оседания частиц из золя Фарадея составит

$$t = 9h\eta/2r^2(\rho-\rho_0)a = 9 * 0.25 \text{ м} * 10^{-3} \text{ (Па*с)} / 2 * (6.2 * 10^{-10})^2 \text{ м}^2 (19320-1000 \text{ кг/м}^3) * 9.86 * 10^6 \text{ м/с}^2 = 16202 \text{ с или 4.5 часа.} \quad \text{(Формула 3)}$$

8. Оценка силы, действующей на дно пробирки, дает величину $F = ma = 0.027 \text{ кг} * 9.86 * 10^6 \text{ м/с}^2 = 266220 \text{ Н}$. Эта сила эквивалентна силе тяжести, действующей на тело массой 27165 кг, т.е. больше 27 тонн. Очевидно, что дно обычной пробирки такой силы не выдержит. Без использования специальной пробирки для центрифугирования здесь не обойтись.

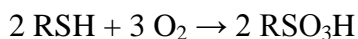
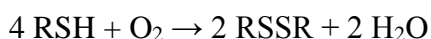
Важное замечание: в данном случае для упрощения задачи из условия был убран радиус ротора центрифуги, и подразумевалось, что дно пробирки лежит на оси вращения (то есть длина пробирки есть радиус оси вращения). Если авторы предлагали свои разумные варианты решений, в частности с использованием собственных значений радиуса ротора центрифуги, то эти решения, безусловно, принимались.*

* Полную версию задачи такого типа (с решением) Вы можете найти в учебнике Д. Джанколи «Физика» (М : Мир, 1989 г.) на стр. 130-131 первого тома.

Кто сказал, что «вечные ценности» не стареют?.. (2009, школьники, химия)

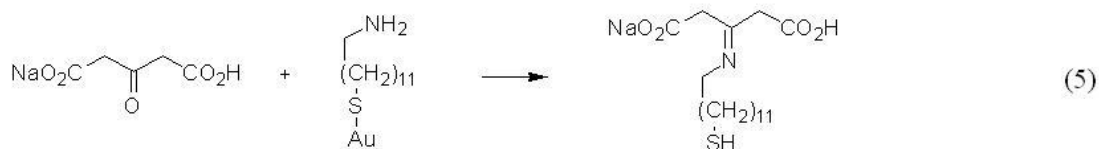
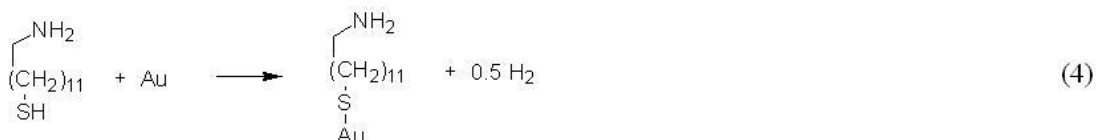
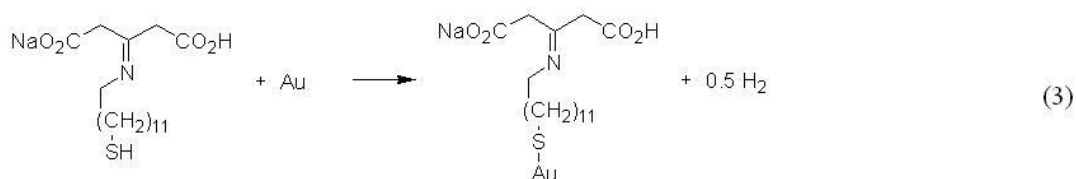
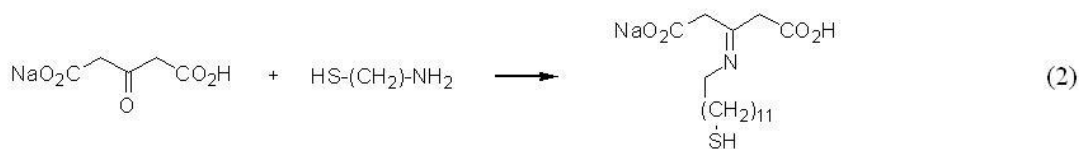
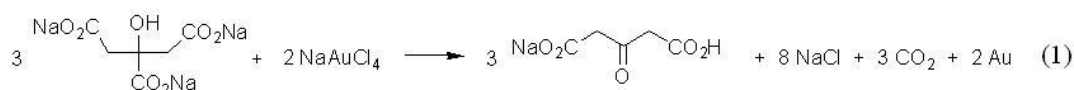
Авторское решение

1. Пусть было $x \text{ см}^3$ золота. Поскольку $v = (4/3)\pi r^3$, количество наночастиц до «старения» равно $x / (4/3)\pi r_s^3$. Площадь поверхности одной частицы $4\pi r_s^2$. Суммарная площадь поверхности равна $4\pi r_s^2 x / (4/3)\pi r_s^3 = 3x/r_s$. Аналогично, суммарная площадь поверхности частиц после «старения» равна $3x/r_f$. Тогда площадь поверхности частиц после «старения» равна $r_s/r_f = 3,9/6,2 = 0,63$ от площади поверхности свежесформированных частиц. Следовательно, 37 % додецилтиола перешло в раствор. На воздухе додецилтиол окисляется с образованием дисульфида или додецилсульфоновой кислоты.



Расчет доли молекул, перешедших в раствор, – 1 балл. Превращение в сульфиды – 1 балл, в сульфоновые кислоты – еще 1 балл. Всего 3 балла.

2. Первая реакция – восстановление тетрахлораурата цитратом (1)



Кроме нее будут протекать реакция между карбонильной группой продукта окисления цитрат-иона и аминогруппой аминотиола и реакция тиола с поверхностью частиц золота. Любая последовательность таких реакций считается правильной. (2), (3), (4), (5).

Согласно первому уравнению реакции, образование 2 моль золота сопровождается выделением 3 моль CO_2 . Следовательно, при образовании 1 г наночастиц золота выделится $67,2/394 = 0,17$ л CO_2 .

Уравнение реакции цитрата с тетрахлорауратом – 1 балл. Уравнение реакции образования имида – 1 балл. Уравнение реакции тиола с поверхностью частиц золота – 1 балл. Расчет объема выделившегося газа – 1 балл. Всего 4 балла.

3. В первом случае на поверхности наночастиц золота находятся гидрофобные группы $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Поэтому наночастицы золота будут смачиваться толуолом с образованием «раствора» в толуоле. Во втором случае на поверхности наночастиц будут находиться заместители, содержащие терминальные карбоксильные группы, что делает наночастицы «растворимыми» в воде. В обоих случаях мы имеем дело не с истинным раствором, но это не влияет на ответ.

Два ответа по 1 баллу. Всего 2 балла.

Металл победоносной богини (2009, школьники, химия)



Слиток (одна унция) палладия

1. Пиролизом метана (возможно – этана) в присутствии водорода на оксидном катализаторе при 950 °С получены углеродные нанотрубки диаметром 3 – 6 нм, состоящие из двух-трех слоев. Полученный продукт очищали от примеси катализатора, обрабатывая его кислотой, а затем высушивали в вакууме. Комплекс палладия с дибензилиденацетоном (dba) состава $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ растворили в толуоле, раствор профильтровали и внесли в него в атмосфере аргона полученные ранее нанотрубки. Выделившийся при охлаждении черный осадок нанокатализатора отделили от желтого раствора, фильтрованием, промыли и высушили. Испарением фильтрата можно регенерировать весь дибензилиденацетон, использованный для синтеза комплекса.
2. Катализатор представляет собой π -комплекс палладия с углеродной нанотрубкой.
3. В степени окисления 0. Это следует из того, что лиганд dba находится в комплексе в нейтральной форме.
4. При гидрировании дифенилацетилена образуются цис-дифенилэтилен и дифенилэтан.
5. Комплексы с палладием помимо нанотрубок могут образовывать фуллерены, двойные связи в которых обладают повышенной реакционной способностью.

Например, известны соединения $(C_{60})Pd(PR_3)_2$ и $(C_{70})Pd(PR_3)_2$, где R – органический радикал.

6. В этих соединениях реализуется π -связь – между d -орбиталями атома палладия и не участвующими в гибридизации p -электронами углерода (формирующими собственную π -систему).*
7. Палладий может быть использован в топливных ячейках как катализатор окисления водорода кислородом.

* Смотри статью В.И. Соколов, Н.А. Бумагин, Э.Г. Раков, И.В. Аношкин, М.Г. Виноградов, Российские нанотехнологии, 2008, т. 3, номер 9 – 10, с. 84

Мыльная опера (2009, школьники, химия)

1. ПАВ (поверхностно-активные вещества) – это вещества, которые самопроизвольно концентрируются на поверхности раздела фаз и снижают межфазное поверхностное натяжение. В общем случае частицы ПАВ дифильное строение, то есть состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала.
50% ПАВ применяется в бытовой химии (моющие и чистящие средства, косметические препараты). Кроме того, ПАВ используются в следующих процессах:
 - диспергирование с образованием наночастиц и наносистем, а также для их стабилизации;
 - регулирование структурообразования и устойчивости дисперсных систем (производство стройматериалов, реология почв, бурение);
 - управление процессом смачивания (флотация, разделение и концентрирование горных пород, руд и минералов).
2. Обыкновенное мыло представляет собой соль, хорошо растворимую в воде и диссоциирующую на ионы. Стеарат-анион намного больше по размерам, чем катион натрия, и содержит гидрофильную (гидроксильная группа) и гидрофобную (углеводородный радикал) части. Моющее действие мыла в общем заключается в следующем:
 - а) стеарат-анионы располагаются вдоль поверхности раздела мыльный раствор-воздух, ориентируясь гидрофильными частями к раствору, а гидрофобными – на воздух. В результате поверхностное натяжение мыльного раствора по сравнению с чистой водой сильно снижается, и мыльный раствор существенно легче смачивает загрязнения. В частности, поверхностное натяжение чистой воды при температуре 293 К составляет 72.75 мДж/м^2 , а для 0.005 молярного раствора мыла эта величина уже равна 30 мДж/м^2 , т.е. почти в 2.5 раза меньше.
 - б) при некоторой концентрации мыла (так называемой ККМ – критической концентрации мицеллообразования) анионы мыла образуют в растворе мицеллы, то есть наноразмерные агрегаты. На первом этапе мицеллы адсорбируются на поверхности частиц загрязнений, а на втором частицы загрязнений внедряются в мицеллы и переходят вместе с ними в раствор (так называемая солубилизация, то есть растворение нерастворимых веществ в присутствии поверхностно-активных добавок).

в) важную роль в моющем действии обыкновенного мыла играют также процессы гидролиза. Стеариновая кислота – слабая (константа кислотности около $1.5 \cdot 10^{-5}$), и ее соли гидролизуются по аниону. Схему гидролиза можно представить так:

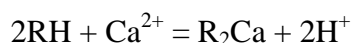


Хотя константа гидролиза равна $K_w/K_a = 10^{-14}/1.5 \cdot 10^{-5} = 6.7 \cdot 10^{-10}$, этого вполне достаточно, например, 0.1 молярный раствор мыла имеет рН около 9.

3. Для эффективного моющего действия концентрация мыла в растворе должна быть достаточной. Растворимость мыла, как и многих других солей, в воде заметно возрастает с ростом температуры. Кроме того, при повышении температуры воды заметно снижается ее поверхностное натяжение, что также способствует лучшему смачиванию частиц грязи.
4. Начиная с некоторой концентрации мыла (так называемой ККМ – критической концентрации мицеллообразования) в системе происходит образование мицелл. Для обыкновенного мыла эта величина довольно мала и составляет $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поэтому ниже ККМ моющее действие мыла обусловлено только снижением поверхностного натяжения, а выше ККМ – еще и солубилизацией (см. выше). Если мыла становится слишком много, то оно начинает расходоваться впустую, так как, во-первых, формируются многослойные цилиндрические мицеллы, а во-вторых, часть мыла образует гелеобразные или твердообразные агрегаты и не участвует в моющем процессе, кроме того, изолируя отмываемую поверхность от воды.
5. Жесткая вода – это вода с повышенным содержанием ионов кальция и магния, которые образуют нерастворимые в воде стеараты $Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$ или $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$. С жесткостью можно бороться разными способами:

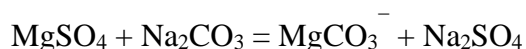
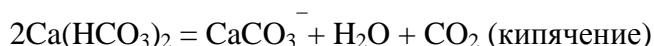
а) радикальный – использовать другое моющее средство, не образующее малорастворимых соединений с кальцием и магнием.

б) самый дорогой – пропускать воду через ионообменные смолы, например



Затем воду пропускают через анионит для удаления протонов.

в) самый простой – кипячение (только для карбонатной жесткости) или замена катионов кальция и магния на другие, с которыми мыло не дает осадка.



Замечание: предложенный некоторыми авторами решений способ борьбы с жесткой водой «мыть мыло до тех пор, пока все соли жесткости не выпадут в осадок», не может быть признан оптимальным, поскольку это долго и

неэкономично. Современные ученые не могут советовать такой подход современным домохозяйкам.

6. Сметтики – это самая упорядоченная разновидность жидких кристаллов. Особенностью сметтиков является то, что молекулы располагаются в двумерных слоях, причем центры тяжести молекул, формирующих слои, подвижны в двух измерениях (на сметтической плоскости). Формирование сметтических фаз характерно для жидкокристаллических соединений, молекулы которых содержат длинные концевые алкильные либо алкоксильные группировки.

В нанотехнологиях жидкие кристаллы используются как шаблоны для управляемого создания упорядоченных наноструктур, нанобиосенсоров, микромодуляторов света, различных встраиваемых датчиков.

При оценке ответов на предыдущие вопросы учитывалась не только правильность, но и полнота ответа, а также четкость ответа на конкретно поставленный вопрос. К сожалению, некоторые ответы грешили излишним объемом (по другому это называется «лить воду на мельницу») в сочетании с неконкретностью и размытостью (а посему больше походили на эссе на тему «Все, что я смог найти о мыле в Интернете»).

7. Площадь лужи 50 м^2 , площадь поперечного сечения "аниона мыла" в адсорбционном насыщенном монослое равна 0.25 нм^2 , отсюда число "анионов мыла", необходимо для создания монослоя, равно $50 \text{ м}^2 / 0.25 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 = 2 \cdot 10^{20}$, что составляет $2 \cdot 10^{20} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 3.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. Молярная масса мыла равна 306.52 г/моль , откуда искомая масса мыла составляет $3.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 306.52 \text{ г/моль} = 0.1 \text{ г}$. То есть одной пачки будет достаточно, более того, ее хватит на 1000 таких луж!

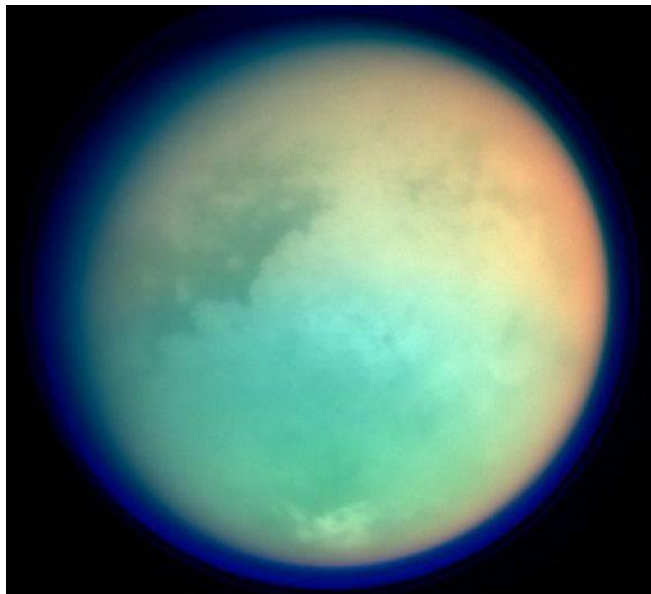
8. Площадь поперечного сечения "аниона мыла" 0.25 нм^2 , длина аниона мыла составляет 2.5 нм , отсюда объем одной "молекулы мыла" приблизительно равен $0.25 \text{ нм}^2 \cdot 2.5 \text{ нм} = 0.625 \text{ нм}^3$. Объем "мицеллы мыла" $V = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot (12.5 \text{ нм})^3 = 8181 \text{ нм}^3$. Тогда число "анионов мыла" (исходя из предположения, что "анионы мыла" в мицелле уложены плотно и без пустот) равно $8181 \text{ нм}^3 / 0.625 \text{ нм}^3 = 13090$. 1 пачка мыла весит 100 г , т.е. в ней содержится 0.326 моль или $1.96 \cdot 10^{23}$ молекул мыла. Отсюда нетрудно подсчитать, что из пачки мыла может образоваться $1.48 \cdot 10^{19}$ мицелл.

Принимались и другие разумные оценки числа молекул в мицелле, если они давали величины того же порядка.

9. Концентрация $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л означает, что в 1 дм^3 раствора находится $1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.08 \cdot 10^{19}$ анионов. Тогда объем раствора, приходящийся на один анион, равен $V = 0.001 \text{ м}^3 / 1.08 \cdot 10^{19} = 9.26 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$. Если это пространство аппроксимировать кубом с анионом мыла в центре, то сторона такого куба равна $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, то есть расстояние между анионами в этом случае порядка 45 нм. Здесь опять же принимались любые разумные способы расчета – можно было, например, аппроксимировать пространство вокруг аниона не кубом, а сферой.

Вот в чем загвоздка! (2009, школьники, химия)

1. Металл, о котором идет речь – титан. Только он отвечает перечисленным свойствам (легкий, твердый, тугоплавкий, нетоксичный).



Титан - спутник...

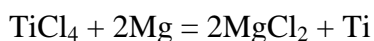
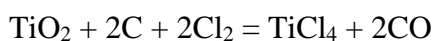


Титан - божество...



Титан - металл "для всего"...

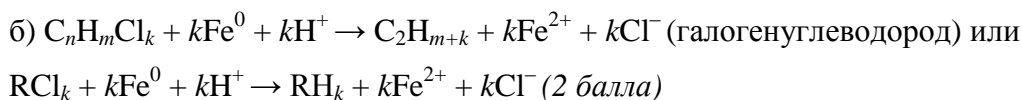
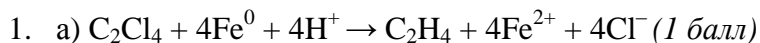
2. Сырьем для его производства служит рутил TiO_2 . Рутил хлорируют в присутствии восстановителя, а полученный хлорид титана (IV) восстанавливают магнием или натрием.



Полученный продукт представляет собой пористую губчатую массу (титановую губку), которую переплавляют в вакууме или очищают методом иодидного рафинирования.

3. Для придания титану наноструктуры используют методы интенсивной пластической деформации кручением, угловым прессованием, ковкой.
4. Дамасская сталь намного прочнее обычной стали.
5. Биосовместимость (отсутствие негативных факторов при взаимодействии с тканями организма), значительная механическая прочность, особенно под действием циклических нагрузок, легкость механической обработки, сравнительно низкая стоимость.
6. Поверхность титана покрыта прочной тонкой пленкой оксида, которая и определяет его биосовместимость. Наноструктурирование увеличивает площадь поверхности зерен благодаря уменьшению их размера и кроме того изменяет морфологию оксидной пленки, увеличивая протеиновое взаимодействие.

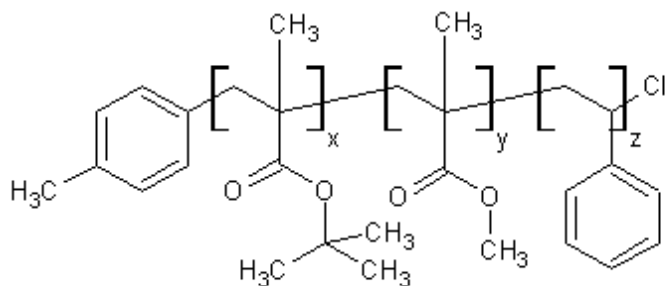
Радикальное решение (2009, школьники, химия)



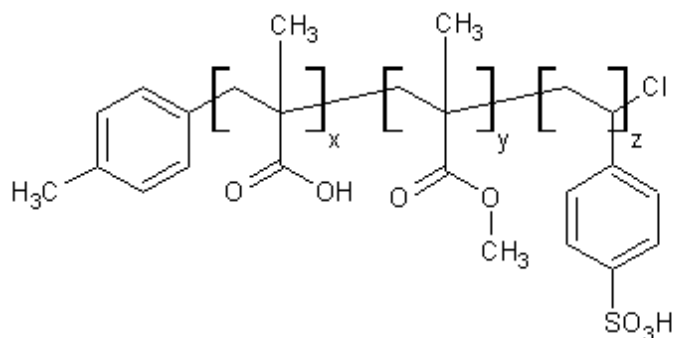
2. Это связано, по меньшей мере, с двумя основными факторами. Во-первых, суммарная площадь поверхности, а значит, и количество атомов железа, доступных для взаимодействия, существенно выше, чем у той же массы более крупных частиц порошка. Кроме того, наночастицы могут образовывать стабильную взвесь в воде, не седиментируя в поле силы тяжести, в отличие от более крупных частиц. Таким образом, для их воздействия становится доступным весь объем сточной воды, а не только придонный.

(2 балла за оба фактора, 1 балл за один фактор, иные разумные реплики оцениваются индивидуально, до 2 баллов за вопрос)

3.



X₃



X₄

(X₃ – 2.5 балла, X₄ – 1.5 балла, штраф за не блочное строение 1 балл, штраф за неверные концевые группы 2*0.5 – до 1 балла)

4. Обозначения: 1 – звенья акриловой кислоты, 2 – звенья метилметакрилата, 3 – звенья стирольсульфоновой кислоты (см. табл).

Повышенная устойчивость частицы к агрегации и седиментации	3
Возможность образования компактных <u>наночастиц</u> , способных эффективно восстанавливать <u>хлорорганику</u>	-
Увеличение эффективной поверхности частицы, ускоряющее процесс восстановления <u>хлорорганики</u>	-
Способность адсорбировать несмешивающиеся с водой хлорорганические соединения	2
Улучшение проникновения воды к поверхности <u>наночастицы</u> , ускоряющее окисление железа	-
Образование комплексов с железом, способствующее прочному связыванию полимера с железной <u>наночастицей</u>	1
<u>Биодеградируемость</u> полимера	-
Придание полимеру окраски	-
Увеличение растворимости в воде	3
Защита частицы железа от коррозии	2

(по 1 баллу за каждое верное отнесение, штраф -1 балл за каждое неверное отнесение, но не менее 0 баллов за вопрос)

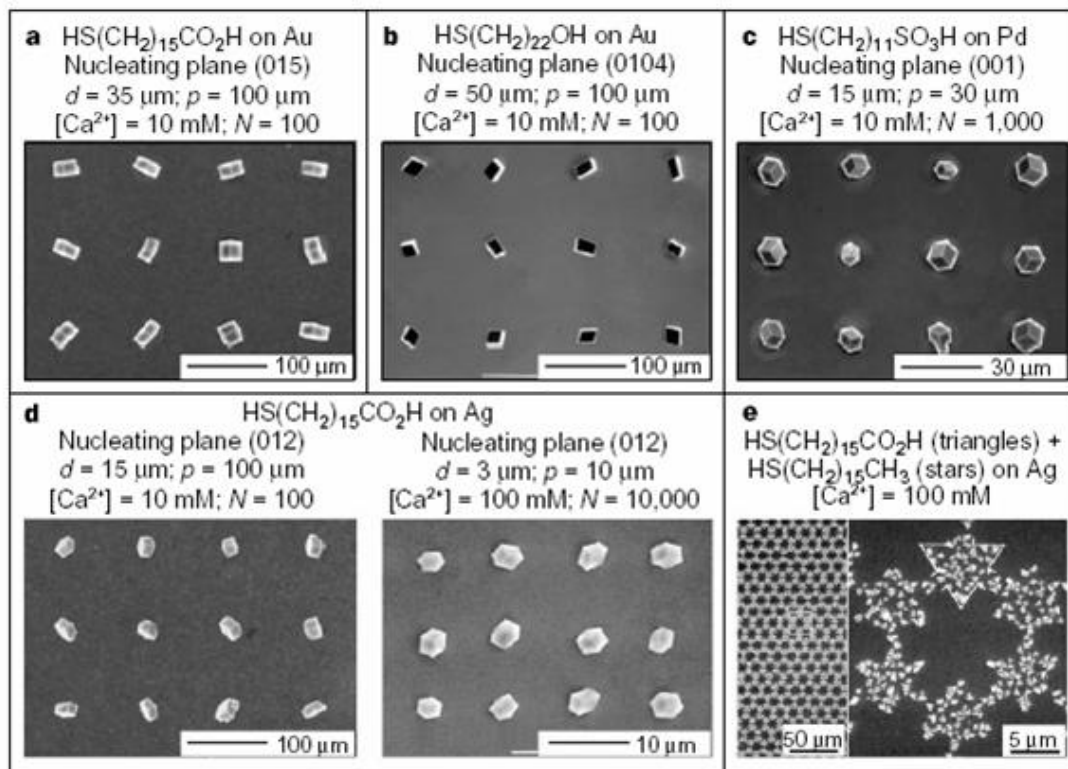
5. Основная причина в том, что классической радикальной полимеризации всегда сопутствует необратимый обрыв цепной реакции полимеризации (по механизму рекомбинации или диспропорционирования). Это приводит к практической невозможности получения методом классической радикальной полимеризации сополимеров блочного строения. В то же время, блочное строение полимера – необходимое условие для выполнения им своих функций. Кроме того, в классическом варианте полимеризации затруднен контроль молекулярной массы (степени полимеризации) каждого из блоков. Таким образом, и получение каждого из блоков классическим методом и их последующее связывание подходящей реакцией также не решает проблемы. *(До 2 баллов в зависимости от разумности аргументации)*

Он сделал это SAM! (2009, химия)

1. SAM – англоязычная аббревиатура, Self-Assembling-Monolayers, самособирающиеся монослои.

а) Самосборка упорядоченного слоя – самопроизвольный процесс, так как при этом уменьшается энергия Гиббса за счет энтальпийного фактора.

б) Золото и серебро образуют прочную ковалентную связь с атомом серы.



Практическое использование монослоев – контактная микрочасть самособирающимися монослоями с последующим формированием ориентированных эмбриокристаллов кальцита (CaCO₃).

2. Атомы серы на поверхности золота образуют плотнейшую упаковку. При этом количество молекул октадеканотиола на поверхности площадью 0.1 см² будет равно произведению числа молекул в ряду (N_m) на количество рядов (N_p).

$N_m = 0.1 \text{ см} / d_s = 0.1 \text{ см} / 0.208 \text{ нм} = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / 0.208 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4.8 \cdot 10^6$ атомов серы в ряду.

$N_p = 0.1 \text{ см} / (d_s \cos 30^\circ) = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / (0.208 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 0.866) = 5.55 \cdot 10^7$ рядов

N (молекул октадеканетиола) = $4.8 \cdot 10^6 \cdot 5.55 \cdot 10^7 = 2.7 \cdot 10^{13}$

n (CH₃(CH₂)₁₆CH₂SH) = $2.7 \cdot 10^{13} / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.5 \cdot 10^{-11}$ моль

M (CH₃(CH₂)₁₆CH₂SH) = $12 \times 18 + 38 + 32 = 286$ г/моль

m (CH₃(CH₂)₁₆CH₂SH) = $M \times n = 286 \text{ г/моль} \times 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ моль} = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 13 \text{ нг}$

3. Количество атомов золота равно произведению числа атомов золота в ряду на число рядов.

$$N_{am}(\text{Au}) = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / 0.288 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0.347 \cdot 10^7 \text{ атомов золота в ряду}$$

$$N_p(\text{Au}) = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / (0.288 \cdot 10^{-9} \cdot 0.866) = 0.401 \cdot 10^7 \text{ рядов}$$

$$N(\text{Au}) = 0.347 \cdot 10^7 \cdot 0.401 \cdot 10^7 = 13.91 \cdot 10^{12} \text{ атомов}$$

$$N(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SH})/N(\text{Au}) = 2.7 \cdot 10^{13} / 13.91 \cdot 10^{12} = 1.94$$

4. Пусть длина молекулы алканотиолата – L , тогда толщина слоя: $L \cos \alpha$.

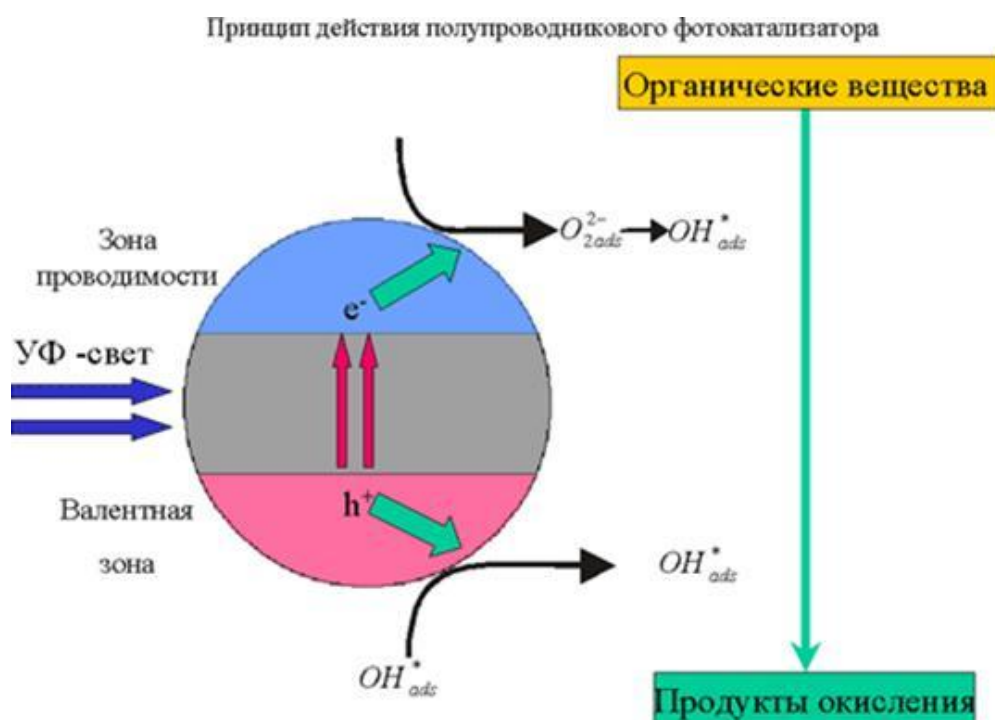
Толщина слоя на поверхности серебра больше, чем на поверхности золота в N раз,

где $N = L \cos 10^\circ / L \cos 30^\circ = 0.985 / 0.866 = 1.14$ раза*

* Примечание. В ранних текстах условия задачи был принят диаметр атома серы 0.501 нм. Такого большого диаметра у серы, конечно, быть не может. Под этим подразумевался диаметр площадки, которую на поверхности занимает атом серы. Решения с диаметром 0.501 нм принимались как правильные. Ответы с этим диаметром были такие: 2) 2.18 нг; 3) S : Au = 1 : 3.

Свет + катализ + нано (2009, химия)

1. Фотокатализ – это изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора. Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение. Механизм действия фотокатализаторов рассмотрим на примере одного из самых распространенных – диоксида титана, TiO_2 . Это – полупроводник, у которого энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости составляет 3.2 эВ.



Когда это вещество поглощает фотон длиной волны 320 – 400 нм, электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а в валентной зоне остается положительно заряженная «дырка». Если на поверхности TiO_2 адсорбирован кислород воздуха, электроны присоединяются к его молекулам, образуя реакционноспособные ионы-окислители O_2^{2-} . Дырка реагирует либо с водой, либо с любым адсорбированным органическим (в некоторых случаях и неорганическим) соединением. Образующиеся радикалы OH также способны окислить любое органическое соединение. Вредные органические и неорганические загрязнители, бактерии и вирусы, адсорбируются на поверхности фотокатализатора TiO_2 , нанесенного на пористый носитель (фотокаталитический фильтр). Под действием

света от УФ лампы они окисляются до углекислого газа и воды. О применении фотокатализа сказано в условии задачи.

2. Данная смесь моделирует бензин, полученный каталитическим крекингом нефти.

Тиофен  – одна из главных серосодержащих примесей в таком бензине.

Задача состоит в удалении этой примеси из бензина. Один из способов – фотоокисление. Вода необходима для производства свободных радикалов OH, ускоряющих реакцию окисления тиофена. При полном окислении в присутствии воды сера переходит в сульфат-ион:



3. Возьмем 1 г TiO_2 объемом $1/3.6 = 0.28 \text{ см}^3$. Пусть в этом объеме содержится n наночастиц радиуса r . Общий объем наночастиц составляет 0.28 см^3 , а общая поверхность – $1.1 \times 10^6 \text{ см}^2$. Решив систему уравнений,

$$\begin{cases} S = 4\pi r^2 n = 1.1 \cdot 10^6 \\ V = \frac{4}{3} \pi r^3 n = 0.28 \end{cases}$$

находим: $r = 7.6 \times 10^{-7} \text{ см} = 7.6 \text{ нм}$, $n = 1.5 \times 10^{17}$. Число формульных единиц TiO_2 (это вещество – немолекулярного строения) в 1 г составляет: $1/80 \times 6 \times 10^{23} = 7.5 \times 10^{21}$. В составе одной наночастицы содержится $7.5 \times 10^{21} / 1.5 \times 10^{17} = 50000$ единиц TiO_2 , то есть 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O.

4. С наибольшей скоростью концентрация тиофена убывает при содержании катализатора 0.1 г на 100 мл раствора. Это и есть оптимальное количество. Исследователи, которые провели этот эксперимент, считают, что при большем количестве TiO_2 рассеивает УФ излучение. В одном из решений была предложена такая идея: при большом количестве катализатора сера, образующаяся при неполном окислении тиофена, будет отравлять катализатор.
5. Зависимость концентрации тиофена от времени при оптимальном количестве катализатора описывается уравнением:

$$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$$

- а) Это уравнение описывает кинетику разложения по реакции 1-го порядка:

$$c(t) = c(0)e^{-kt}$$

или

$$\ln c(t) = -kt + \ln c(0) \cdot *$$

б) Сравнивая последнее уравнение с экспериментальной зависимостью, находим константу скорости:

$$k = 0.641 \text{ ч}^{-1}$$

и период полураспада тиофена:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 1.08 \text{ ч} = 65 \text{ мин}$$

в) Без катализатора константа скорости равна 0.159 ч^{-1} , а с катализатором – 0.641 ч^{-1} . Выигрыш в скорости связан с понижением энергии активации ΔE (см. В.В.Еремин, стр. 341):

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = e^{\Delta E / (RT)}$$

откуда

$$\Delta E = RT \ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}}$$

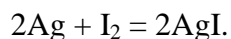
В задаче температура не указана. Понятно, что она невелика, так как реакция идет в жидком растворе. Для оценки разницы энергий примем комнатную температуру:

$$\Delta E = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0.641}{0.159} = 3500 \text{ Дж/моль} = 3.5 \text{ кДж/моль}$$

* В.В.Еремин. Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МЦНМО, 2007, стр. 266, 267

Старая как мир фотография (2009, школьники, химия)

1. Фотоматериалом является серебряная пластина (или, скорее, посеребренная медная пластина), обработанная в парах иода при комнатной температуре:



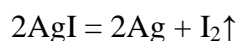
Поскольку иодид серебра чувствителен к синей и УФ-части спектра, в некоторых модификациях дагерротип-процесса (в том числе и в классической ртутной схеме, разработанной Дагерром), применяется дополнительная обработка в парах брома и/или хлора для сдвига максимума чувствительности в среднюю часть спектра (сенсбилизация), при этом образуются соответствующие галогениды серебра.

Таким образом, стадии изготовления включают:

- 1) Полировку медной пластины
- 2) Серебрение
- 3) Иодирование
- 4) Сенсбилизацию

Утверждается, что размеры кристаллов иодида серебра на дагерротипе, меньше чем в современных серебряных фотоматериалах. Несомненно одно - толщина слоя иодида серебра на дагерротипе может быть действительно меньше, чем эмульсионный слой на современной фотопленке, и это приводит к своеобразной тональности дагерротип-снимков (от слабо-желтого через пурпурный к зеленоватому у исходных материалов, до желто-голубоватых у экспонированных и проявленных снимков).

Формирование изображение происходит за счет фотохимического разложения галогенида серебра:



Следует отметить, что эта реакция не протекает до конца. В результате в каждом кристаллике иодида серебра (вернее на его поверхности) присутствует определенное количество атомов серебра. Однако оптические свойства (способность пропускать и рассеивать свет) не слишком отличаются от исходных кристаллов. Естественно, что степень протекания фотохимической реакции зависит от освещенности – в области света и светотени снимка она, естественно, выше, чем в теневых и полутеневых областях; от времени выдержки (в дагерротипии от нескольких минут до получаса). На глаз это различие практически не заметно, поэтому получившееся изображение называют «скрытым» (в реальности, на экспонированных дагерротипах при тщательном осмотре все-таки можно выявить контуры будущего изображения).

2. В любом фотопроцессе, использующем соединения серебра, процесс проявления – это химическая реакция восстановления этого соединения до металлического серебра. Причем скорость этого восстановления больше, если в кристалле серебряной соли (иодида в нашем случае) уже присутствуют атомы (вернее, скопления атомов серебра), выполняющие роль зародышей (центров кристаллизации) металлического серебра. Важно подобрать правильно время проявления и не «перепроявить» снимок, в противном случае (протекание реакции на 100 %) металлическое серебро будет равномерно распределено по площади снимка.

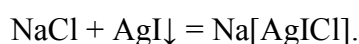
Дагерр использовал обработку снимка в парах ртути (50 – 60 °С) для проявления скрытого изображения. Принято считать, что металлическое серебро скрытого изображения взаимодействует с парами ртути с образованием серебряной амальгамы – сплава ртути и серебра. Тем не менее, вряд ли данное объяснение можно признать удовлетворительным, поскольку малые размеры центров скрытого изображения приведут к таким же размерам частиц серебряной амальгамы; этого явно недостаточно для визуализации скрытого изображения. По-видимому, пары ртути выступают в качестве восстановителя:



Скорость этой реакции выше в тех участках снимка, где присутствуют центры кристаллизации (скрытое изображение).

Современная дагерротипия использует процесс Беккереля, идея которого состоит в контролируемом увеличении размеров центров скрытого изображения. Для этого используют упомянутую выше реакцию фотохимического разложения иодида серебра в условиях красного освещения (т.е. минимальной фоточувствительности). При этом скорость реакции сильно зависит от наличия или отсутствия центров кристаллизации (скрытого изображения). Практически проявление по Беккерелю выполняют, накрыв экспонированный снимок красным стеклом и оставив его на солнечном свете на длительное время (порядка суток).

Основной особенностью дагерротипии является то, что в результате проявления получается позитивное изображение. Процесс фиксации (закрепления) заключается в удалении непрореагировавшего иодида серебра с незасвеченных участков снимка. Для этого используются химические реагенты, которые переводят нерастворимый иодид в растворимые комплексные соединения. Дагерр использовал концентрированный раствор хлорида натрия:



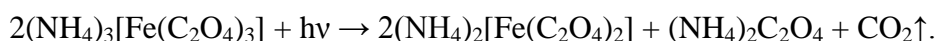
Позже (Гершель) для фиксации был предложен тиосульфат натрия:



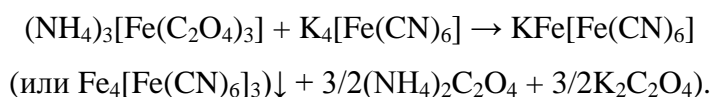
Для увеличения долговечности снимка иногда применяют золочение:



3. В современном цианотипе используют комплексную соль трехвалентного железа с оксалат-ионом в качестве лиганда, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ – триоксалатоферрат(III) аммония. На свету происходит следующая фотохимическая реакция:

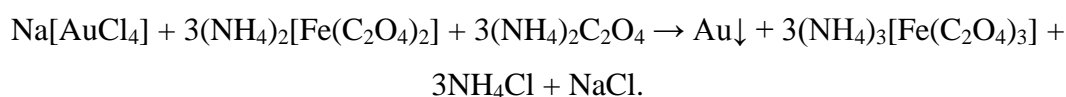


Для проявления используют цветную качественную реакцию на трехвалентное железо (для позитивного изображения) или на двухвалентное (для негатива). В случае позитивной печати:

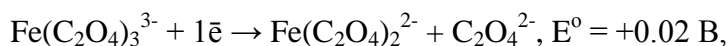


Образующийся осадок ферроцианида железа-калия окрашен в синий цвет. Фиксации, как таковой, не нужно, т.к. оксалатоферраты уходят в раствор при проявлении.

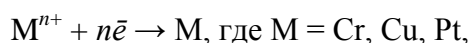
4. В хризотипе изображение образовано наночастицами золота, которые в большинстве случаев придают изображению характерный пурпурный оттенок (так же, как и в случаях коллоидных растворов золота, или окрашенных мелкодисперсным золотом стекол; в основе этого лежит поглощение наночастицами золота света в зеленой части спектра вследствие так называемого плазмонного резонанса). Для проявления используют раствор хлораурата натрия, при этом протекает следующая реакция:



5. Поскольку электродный потенциал полуреакции

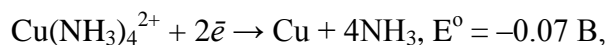


то возможность соответствующей модификации цианотипа связана с тем, что потенциал второй полуреакции:

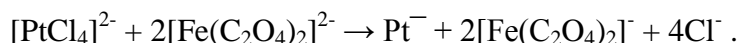


должен превышать 0.02 В. Это возможно для платины и меди, но невозможно для хрома (достаточно активный металл). При практической реализации процессов следует учесть возможные конкурирующие реакции и, прежде всего, реакции обмена проявителя с оксалатом аммония, который образуется при фотохимическом разложении триоксалатоферрата (III) аммония. Большинство оксалатов переходных

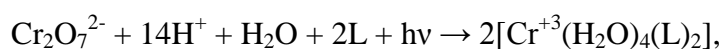
металлов плохо растворимы, поэтому во избежание осаждения оксалата необходимо будет использовать в качестве проявителя комплексные соли меди или платины. Однако, в случае меди, использование комплексных соединений сразу уводит потенциал ниже 0 В, например:



менее стойкие комплексы будут разрушаться с осаждением оксалата меди. Таким образом, практически реализуем только платинотип-процесс ($E^0([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}, 4\text{Cl}^-) = +0.73 \text{ В}$):



6. В обоих процессах используется фотохимическое восстановление бихромата, которое можно выразить следующей схемой:



где L – это донорная группа (лиганд) различных полимеров. В качестве таких групп выступают, например, гидроксильные и карбоксильные группы в природных полисахаридах и полипептидах. Важно отметить, что образующийся при восстановлении трехвалентный хром связывает боковые функциональные группы соседних полимерных молекул, фактически «сшивая» их. Это приводит к значительному ухудшению растворимости полимера. Иногда такой процесс называют дублированием, имея в виду, что помимо ухудшения растворимости, полимер становится тверже.

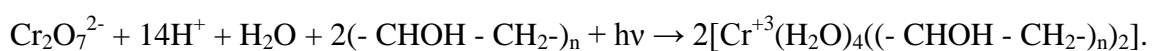
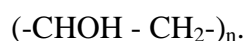
Проявление сводится к растворению полимера в теплой воде. В засвеченных местах, где произошло дублирование полимера за счет фотохимического восстановления бихромата, растворения не происходит. Визуализация изображения достигается предварительным добавлением краски к полимеру, в незасвеченных местах краска вымывается вместе с полимером, в засвеченных местах она остается. Помимо окраски изображение обладает также слабым рельефом. Фиксации в данной технике не требуется.

В гумм-бихроматном процессе в качестве полимера используется гуммиарабик – камедь (смола) акации, основным компонентом которой является хорошо растворимый полисахарид поли-D-галактоза, связанная через гликозидную связь с другими сахарами (молекулярная масса полимера до 460000). Для окрашивания полимера используют пигменты различных цветов. В карботип-процессе (другое название – угольная печать), в качестве полимера используют желатин, продукт частичной денатурации животного белка коллагена. В качестве пигмента традиционно используют черные вещества (сажа, тушь и т.д.), но, в принципе, цвет

пигмента может быть любым. Карботип-процесс знаменит тем, что плотность изображения (насыщенность окраски) прямо пропорциональна освещенности, т.е. карботип правильно передает контраст изображаемого на снимке объекта.

В реальности эти процессы используют не для фотографирования, а скорее для фоторепродуцирования уже готовых изображений. Если изображение цветное, то используя различные издательские программы (например, известный AdobePhotoshop), можно разложить изображение на 3 цвета (3 отдельных канала в указанной программе), изготовить 3 соответствующих изображения. Эти изображения можно последовательно отпечатать в трех последовательно наносимых слоях с пигментами соответствующих цветов, используя гумм-бихроматную или карботипную технику печати. Наложение 3 цветовых слоев даст цветную фотографию.

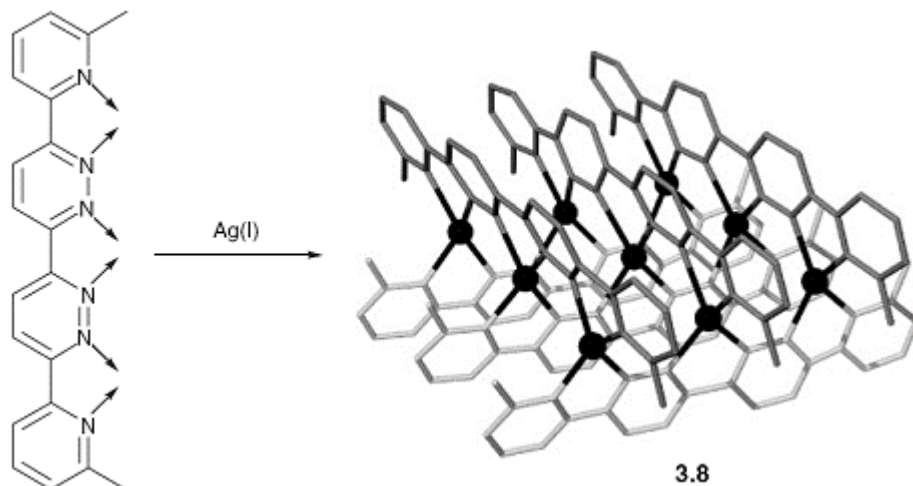
7. Применение бихроматных процессов в технике использует, главным образом, рельеф, возникающий после проявления. Этот рельеф в сочетании с последующей гальванопластикой может быть использован для офсетной печати, литографии. Весьма характерное применение – шелкография, создание форм для цветной печати полиграфической продукции с умеренным разрешением (наклеек, этикеток, оберток продукции). В качестве полимера используют поливиниловый спирт



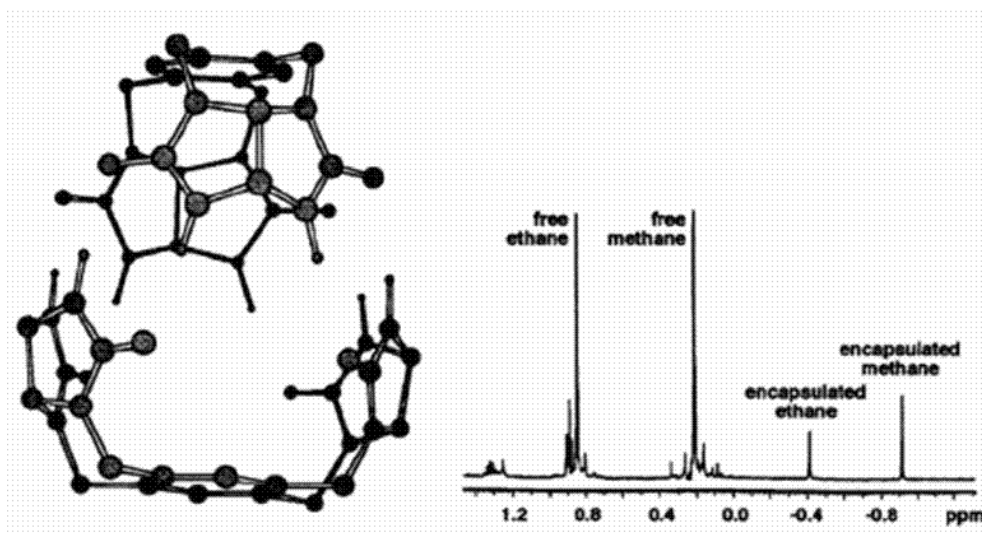
8. Обратимся к цветовой палитре снимков. Синий цвет снимка д) может относиться к цианотипу, а пурпурный б) – к хризотипу. Осязаемо-фактурная передача контраста на снимке а) в сочетании с характерной угольной гаммой снимка заставляет предположить, что это карботип. Тогда цветной снимок г) относится к гумм-бихроматной технике. Методом исключения получаем, что в) – это дагерротип. Неужели снимок в) дагерротип? Ведь он кажется цветным! Увеличьте в несколько раз снимок, и убедитесь, что его цветность – это иллюзия. Кроме того, обратите внимание на необычную окантовку снимка со срезанными уголками и фасками. Такое впечатление, что он сделан не на бумаге, а на массивной пластине. Да, это как раз и есть посеребренная медная основа дагерротипа. Обратите еще раз внимание на воздушную легкость снимка в сочетании с очень тонкой проработкой деталей и характерный желтовато-голубой оттенок – так выглядит современный дагерротип (проявленный по Беккерелю).

Химический супрамолекулярный конструктор (2009, простые задачи)

1. Нанокуб с вершинами $[\text{Ru}(\text{[9]ан-S}_3)]$ и ребрами bipy . Выделяются 16 NaCl и 8 DMSO (Me_2SO).
2. Нанорешетка $[\text{Ag}_9\text{L}_6]^{9+}$



3. Димер A_2 , «нано теннисный мяч». Образуется за счет 8 межмолекулярных водородных связей $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$. Изменение сигналов протонов метана, который оказывается инкапсулированным внутри димера, определяется влиянием двух ароматических циклов.



(фенильные заместители не показаны для простоты)

Происки Ивана Горшкова (2009, простые задачи)

1. Речь идет о приготовлении коллоидного раствора серебра. В щелочной среде при помощи гидроксилламин гидрохлорида происходит восстановление иона серебра (Ag^{+1}) до металлического серебра (Ag^0).
2. Цвет раствора коллоидного серебра зависит от размера образующихся наночастиц металлического серебра. Скорость перемешивания влияет на размер частиц, а это, в свою очередь, определяет цвет полученного коллоидного раствора. Гарри быстро перемешивал свой раствор, в результате чего ускорил скорость реакции и увеличил скорость роста частиц. В результате этого у Гарри наночастицы получились большего размера, чем у Гермiony, поэтому их коллоидные растворы имеют разный цвет. Для образования коллоидного раствора наночастиц с максимально сходными размерами необходимы гомогенные условия в среде реакции. Любые неоднородности в растворе, осадок или грязь на стенках посуды становятся центром агрегации наночастиц, что приводит к образованию осадка из металлического серебра. Именно это произошло у Рона, который не вымыл свой котел.
3. Коллоиды серебра имеют широкий спектр практического применения. В спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (англ. surface enhanced Raman spectroscopy – отсюда и название зелья «Ramanlumixmagnum») используется эффект плазмонного резонанса, возникающего на поверхности металлической наночастицы: он приводит к усилению интенсивности комбинационного рассеяния от молекулы или клетки, соприкасающихся с поверхностью наночастицы. Эффект плазмонного резонанса на поверхности Ag наночастицы может быть использован и во флуоресцентной микроскопии для увеличения интенсивности автофлуоресценции клетки или флуоресценции зонда, введенного в клетку. Благодаря эффекту плазмонного резонанса наночастицы серебра используются для обнаружения и изучения конформации молекул в малых концентрациях (менее 10^{-6} - 10^{-9} M), а в перспективе могут применяться для ранней диагностики клеточных патологий.
Кроме того, раствор коллоидного серебра имеет разнообразные применения в медицине, например, как дезинфицирующий агент или стимулятор иммунной системы. В косметической промышленности коллоидное серебро используют как компонент кремов, масок и прочих средств.

Цеолитный «нанокатализатор» (2009, нанохимия)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Обычно цеолиты определяют как трехмерные кристаллические структуры, имеющие однородные поры (необязательно только одного сечения) молекулярных размеров. Поскольку алюминий и кремний (далее Т-атомы) могут быть замещены соответственно на бор, галлий или германий, фосфор, то можно приготовить композиции разного состава, обладающие свойствами цеолитов и обозначаемые как цеолитоподобные структуры. Сейчас известно около 600 цеолитов (из них только около 50 природных). Наиболее распространенные типы синтетических цеолитов – это типы *A*, *X*, *Y* (исторические обозначения *A*, *X* и *Y* – условные марки фирмы Линде).

- Тип *A*. Базовый материал - алюмосиликат натрия с диаметром пор 4 Å (т.е. 0,4 нм или $4 \cdot 10^{-8}$ см), что соответствует цеолиту с коммерческим названием 4A (NaA).
- Тип *X* (фожазит). Данная кристаллическая структура построена с более широкими входными отверстиями. Как и для типа *A*, исходной структурой является натриевая форма с входным отверстием порядка 10Å. Соответствует молекулярным ситам 13X (NaX).
- Тип *Y*. Имеет ту же кристаллическую структуру, что и тип *X*, но иной химический состав. Тип *Y* применяют преимущественно в области катализа (каталитический крекинг).

Основным мотивом вторичной структуры цеолитов *A*, *X* и *Y* можно выбрать усеченный кубом октаэдр – содалитовую ячейку или малую β -полость с внутренним диаметром 0,66 нм, имеющую четырехчленные (свободный диаметр менее 0,1 нм) и шестичленные кольца (около 0,22 нм) из Т-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 Т-атома, а атомы кислорода расположены между ними. Соединение кубооктаэдров через четырехчленные призмы (диаметр полости 0,23 нм) из Т-атомов дает цеолиты типа *A*, через шестичленные (рис. 3) (0,36 нм) – типа *X* и *Y*. В центре призмы расположен катион.

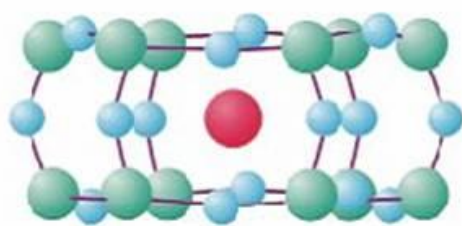


Рис. 3. Вторичная структура единицы фожазита – гексагональная призма. Размеры атомов условны. Атомы кислорода обозначены голубым, Т-атомы – зеленым, атом натрия – красным цветом

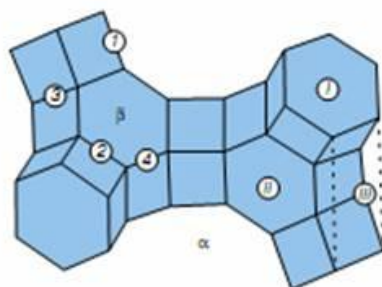


Рис. 4. Фрагмент структуры цеолита типа фожазита: I-III – места локализации катионов, 1-4 – кристаллографические позиции атомов кислорода, α – большая полость, β – малая полость

представляет собой круглое (0,54 × 0,56 нм) десятичленное кольцо, и зигзагообразные (синусоидаль-

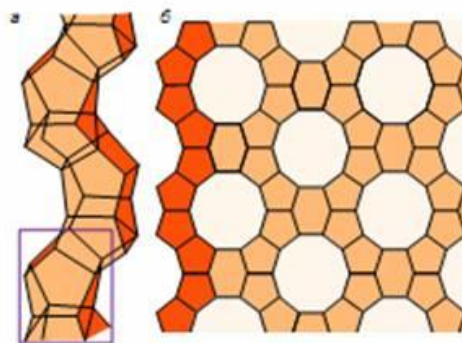


Рис. 5. Схематическое изображение структуры цеолита типа пентасила (ZSM-5). Основной элемент выделен рамкой

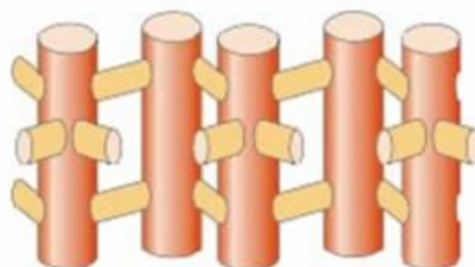


Рис. 6. Схематическое изображение каналов в цеолите типа пентасила (ZSM-5). Рис. 5 и 6 воспроизведены на основе рисунков в [5]

На рис. 4 схематически (Т-атомы соединены прямыми, а на самом деле в кольце из Т-атомов три атома кислорода расположены над, а три под плоскостью кольца) изображен фрагмент цеолита типа фожазита. Соединение кубооктаэдров образует систему правильных больших α -полостей диаметром 1,1 нм (цеолиты *A*) и 1,2 нм (*X* и *Y*), соединяющихся кольцами (восьмичленные диаметром 0,4 – 0,5 нм в *A* и двенадцатичленные, диаметром 0,8 – 0,9 нм в *X* и *Y*).

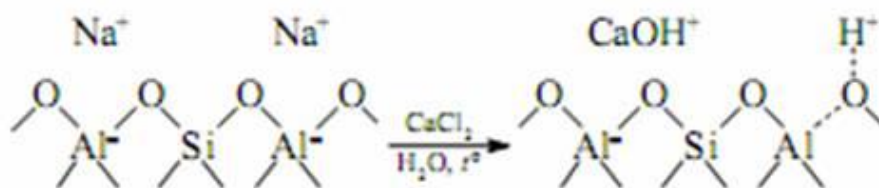
Для цеолитов типа **пентасила** основным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленного колец. Сочетание таких фрагментов дает цепочки (рис. 5, а), образующие слои (рис. 5, б). Таким образом, в пентасилах формируется система каналов (рис. 6). Последние достижения – создание микро-/мезо- пористых композитов, имеющих упорядоченную систему микропор и «стенки», обладающие цеолитной структурой. Приведенные выше размеры могут быть несколько различными в пределах одного структурного типа, поскольку они зависят от соотношения кремния к алюминию, типа катионов, адсорбции различных молекул, в первую очередь воды. Так, для цеолитов *KA* диаметр кольца равен 0,3 нм, *NaA* – 0,42 нм, а в *CaA* – 0,5 нм. При увеличении температуры *T* атомы могут смещаться от положения равновесия на 0,01 – 0,02 нм.

2. *Теория кислот и оснований Льюиса*. Кислотный центр по Льюису – это атом, имеющий вакантную электронную орбиталь и потому способный быть акцептором

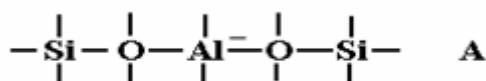
неподеленной пары электронов. Например, В в BF_3 , Al в AlCl_3 , Sb в SbF_5 .
 Основной центр по Льюису – это атом, способный быть донором электронных пар.
 Например, атом азота в аммиаке и аминах, кислород в воде и спиртах.

Теория Брэнстеда. Кислота, по Бренстеду – это соединение, способное отдавать основанию протоны (является донором H^+). Например, все Аррениусовские кислоты, H_3O^+ , спирты. Основание по Бренстеду – это соединение, способное принимать у кислоты протоны (является акцептором H^+). Например, OH^- , NH_3 , H_2O (взаимодействие с протоном), кислотные остатки Аррениусовских кислот.

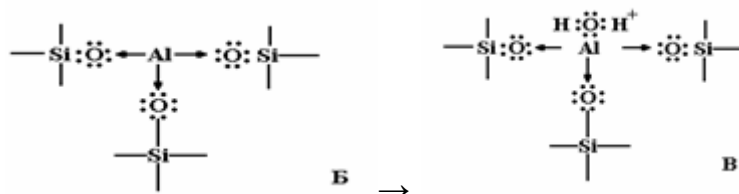
3. а) Представлена бездефектная структура цеолита. В кремнийалюмокислородном анионе одна из связей алюминий-кислород образована по донорно-акцепторному механизму, отрицательный заряд на атоме алюминия создает повышенную электронную плотность на всех четырех близлежащих атомах кислорода. Поэтому, те из них, которые направлены в большую полость, как и кислородсодержащие анионы, будут являться с одной стороны, основаниями Льюиса (могут быть донорами пары электронов), с другой – основаниями Бренстеда, так как могут принимать протон.
- б) Трехкоординированный атом алюминия способен принять пару электронов и потому является кислотой Льюиса.
- в) Молекула воды, скоординированная по атому алюминия – кислота Бренстеда.
- г) Мостиковая OH-группа, как донор протонов, является кислотой Бренстеда (отвечает за каталитическую активность цеолита в реакциях с участием углеводородов).
4. При синтезе цеолитов роль ионов, компенсирующих заряд кремний-алюмокислородного полианиона, обычно играют катионы Na^+ . Поскольку эти катионы не входят в состав кристаллической решетки (внерешеточные атомы), их легко можно обменять в эквивалентных количествах на другие катионы, а также катионы H^+ . Наличие последних в цеолитах придает им свойства сильных твердых кислот, что и обуславливает их высокую каталитическую активность.



Замена, натрия, например, на кальций, образование мостиковых гидроксильных групп. Те из них, которые направлены в большую полость, обладают кислотными свойствами по Бренстеду.



+ (NH₄)₂CO₃ → (замена противоионов на NH₄⁺) → t^o → выделение аммиака, протонирование кислорода с образованием кислотных OH-групп.



Перевод кислоты Льюиса в кислоту по Бренстеду – гидратация. Образование донорно-акцепторной связи между кислородом и алюминием переводит молекулу воды в аналог катиона H₃O⁺, который является донором протона – т.е. кислотой Бренстеда. Аналогично можно использовать, например NH₃ и HF (пренебрегая побочными процессами) – после обобществления неподеленной пары, NH₃⁺ и HF⁺ приобретут свойства кислот по Бренстеду.

Деалюминирование: при обработке цеолитов комплексообразователями (ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота, гексафторсиликат аммония) часть атомов алюминия извлекается из кристаллической структуры и отношение Si/Al повышается, при этом возрастает количество OH-групп и повышается их протон-донорная способность.

Обработка различными веществами (аммиак, сероводород, оксид углерода), изменяющая силу и число протонных центров.

5. Селективность гидрокрекинга n-алканов обусловлена тем, что большие по своему диаметру молекулы разветвленных углеводородов в отличие от n-парафинов просто неспособны достичь активных центров цеолитной структуры. Т.е., линейным алканам доступен почти весь внутренний объем катализатора, т.к. они проходят в поры цеолитов, в то время как разветвленные алканы в них не проходят (линейные алканы – "тонкие" гибкие палочки, нелинейные алканы – "палочки с выростами"). Поскольку внешняя площадь гранулы катализатора на 5 – 6 порядков меньше суммарной площади, скорость реакции разветвленных алканов примерно во столько же раз меньше, чем неразветвленных. Примеры «ситового» эффекта цеолитов:

- 1) В полостях цеолитов X и Y легко протекают полимеризация и конденсация получающихся непредельных углеводородов и активность катализатора быстро уменьшается вследствие блокировки активных центров.

- 2) Дегидратация спиртов с образованием алкенов – в каналы пентасилов могут пройти только линейные спирты.
- 3) На пентасилах при алкилировании образуются преимущественно пара-изомеры диметилпроизводных бензола, хотя термодинамически они менее стабильны, чем мета-изомеры (пара-изомер напоминает неразветвленный алкан, у мета- изомера группа направлена «вбок» – ему сложнее образоваться в узком канале).
- 4) «Селекция» по интермедиату – объемные промежуточные комплексы не смогут образоваться в каналах цеолита.
- 5) В узких каналах пентасилов невозможно образование конденсированных ароматических углеводородов.
- 6) Цеолиты адсорбируют только малые по размерам молекулы – воду, кислород, поэтому они могут использоваться для многих процессов селективного разделения, окисления простых молекул (CO, H₂S) в присутствии сложных, (например алканов) – поскольку скорости диффузии в поры и окисления на катализаторе простых молекул будут больше, чем более объемных алканов.

Вечная память (2009, нанохимия)

Семенова Анна Александровна

1. Представленная на рисунке молекула относится к классу ротаксанов – химических соединений, состоящих из двух фрагментов: циклического (макроциклическое соединение) и пронизывающего его линейного (длинная гантелеобразная молекула), – между которыми отсутствует химическая связь. Объемные заместители на концах гантели играют роль своеобразных «заглушек» и не дают макроциклу соскользнуть со стержня, поэтому макроцикл может передвигаться вдоль оси молекулярной гантели.

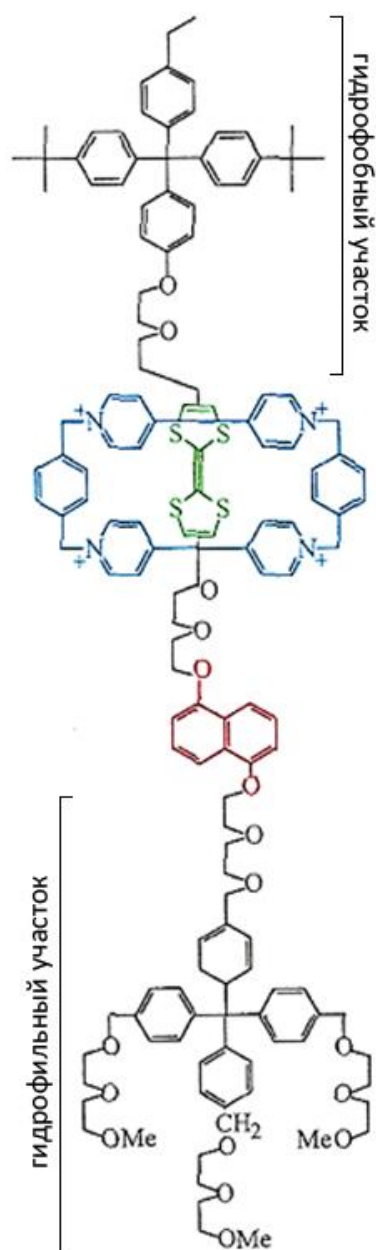


Рис.1. Молекула [2]-ротаксана

Молекула [2]-ротаксана (two-state rotaxane) представлена на рис.1, причем цветом выделены ее основные компоненты:

- 1) положительно заряженное макроциклическое соединение – виологен-содержащее кольцо (обозначено синим цветом);
- 2) тетрагидрофульваленовый фрагмент – ТТФ (зеленый);
- 3) диоксинафталиновый фрагмент (красный).

Функции этих компонентов заключаются в следующем. Положительно заряженное макроциклическое кольцо может фиксироваться межмолекулярными взаимодействиями в двух различных позициях:

- «нуль» логического электронного элемента – в обычном (непроводящем) состоянии кольцо связывается с ТТФ (зона минимальной проводимости);
- «единица» – окисление ТТФ приводит к тому, что фрагмент ТТФ приобретает положительный заряд, вследствие чего положительно заряженное кольцо макроцикла отталкивается и перемещается к диоксинафталиновому фрагменту (зона максимальной проводимости).

2. На рис. 2 (вверху) представлен электромеханический механизм переключения в бистабильных [2]-ротаксах. Положительный импульс напряжения окисляет основное состояние, приводя к переходу в метастабильное состояние. В период окисления макроциклическое кольцо (синего цвета) перемещается от зеленого участка к красному. Основное состояние перестраивается термически (стадия, лимитирующая скорость реакции) или после отрицательного импульса напряжения.

Как видно по рис. 2 (внизу), скорость лимитирующей стадии определяется средой, которая включает растворитель, самособирающийся монослой (SAM), полимер, молекулярный переключатель туннельного перехода (MSTJ). При замедлении цикла переключения энергетический барьер повышается от 16 до 21 ккал/моль.

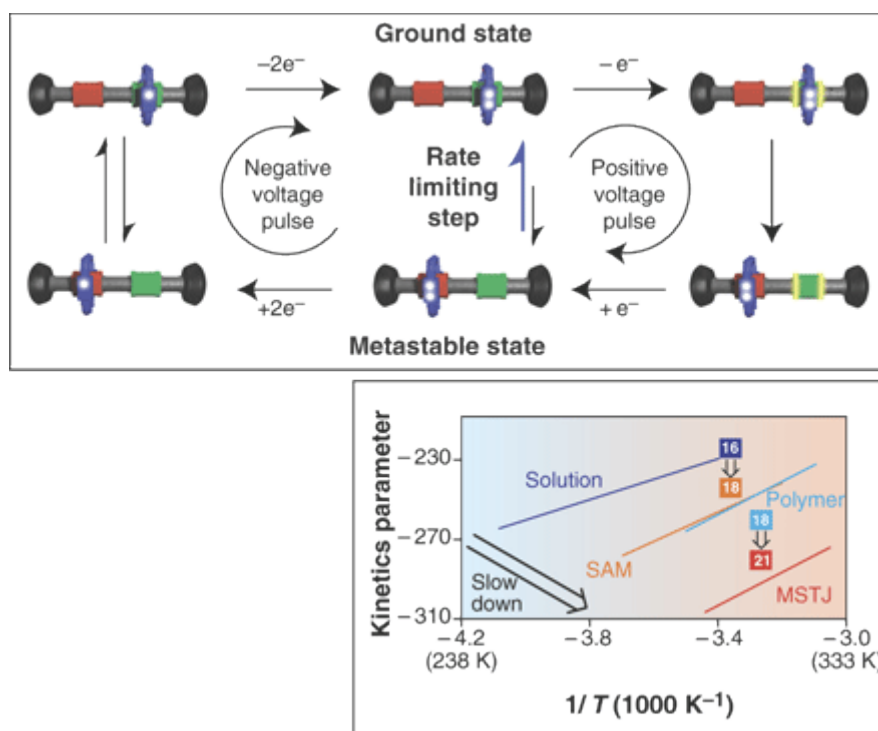


Рис. 2. Универсальный переключатель. Механизм переключения (вверху) и зависимость кинетического параметра от обратной температуры (внизу).

Эксперимент группы Хита и Стоддарта проходил следующим образом. Группа ученых разместила монослой молекул [2]-ротаксана между перекрещивающимися 400 кремниевыми и 400 титановыми нанопроводами. Шаг решетки составляет около 30 нанометров (15 нм ширина провода и столько же – расстояние между соседними проводами). В каждой точке пересечения между кремнием и титаном локализовано около 100 молекул, способных реагировать на электрические сигналы. Подавая напряжение на один горизонтальный и один вертикальный провод, можно прочесть или записать один бит информации. При этом каждый из $400 \times 400 = 160\,000$ битов может функционировать независимо от других. Таким образом, создан работающий прототип молекулярного чипа, способного хранить около 20 килобайт информации на площади в 100 раз меньше, чем срез человеческого волоса.

3. Один из концов гантели гидрофильный, другой – гидрофобный, это позволяет получать из ротаксанов пленки. В упорядоченных одномолекулярных пленках ротаксанов все молекулы одинаково ориентированы. Поэтому применение пленок вместо отдельных молекул наиболее целесообразно и эффективно.
4. Методом Ленгмюра-Блоджетт молекулярный монослой [2]-ротаксана был осажден на всю поверхность подложки, покрывая закрепленные металлические электроды (рис. 3а).

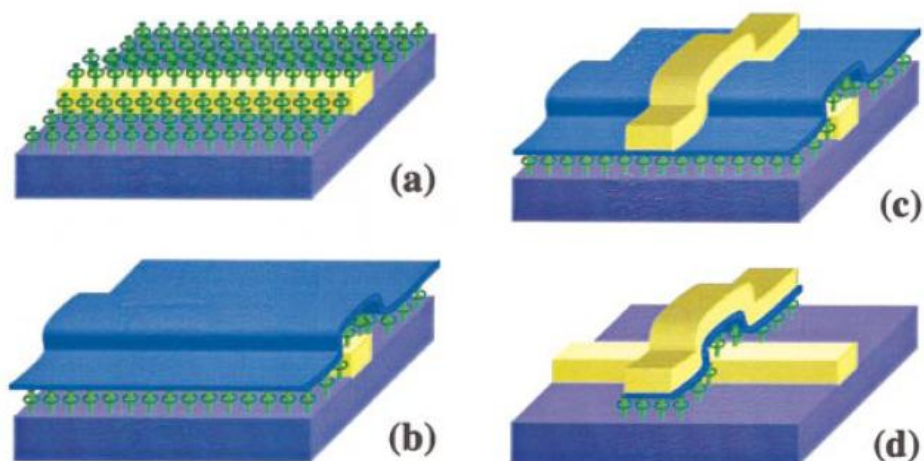


Рис. 3. Схематическое изображение изготовления наноразмерных молекулярных переключателей методом литографического оттиска (*imprint lithography*).

При осаждении пленки Ленгмюра-Блоджетт добавление трис(гидроксиметил)аминометана позволяло поддерживать pH водной субфазы ~8,5. Изготовление верхних электродов началось с напыления защитного титанового слоя толщиной 7,5 нм. Титановый слой проявляет реакционную способность к верхней функциональной группе молекул, что способствует формированию прямого электрического контакта с молекулами, которые также блокируют дальнейшее проникновение металла в молекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт. Титановый слой также минимизирует последующее повреждение молекул, позволяя далее сопротивляться органическим обработкам и растворителю (рис. 3b). Электроды с 5 нм Ti и затем 10 нм Pt были изготовлены процессом оттиска, используя ту же форму. Для верхних электродов форма отпечатки была ориентирована перпендикулярно основанию электродов и выровнена таким образом, чтобы гарантировать пересечение верхних и нижних нанопроводов (рис. 3c). Эксперименты показали, что молекулы [2]-ротаксана устойчивы до 210 °C, поэтому молекулярная структура не должна измениться в течение процесса оттиски. Наконец, реактивное ионное травление (RIE) газами CF₄ и O₂ (4:1) при давлении 40 мторр и мощности 200 Вт использовалось для анизотропного удаления защитного титанового слоя до слоя SiO₂, но при этом Pt электроды остались селективно неповрежденными. Молекулы и Ti слой под Pt электродом были защищены. После RIE получилась матрица устройств с молекулярным монослоем, помещенным между двумя металлическими нанопроводами (рис. 3d).

5. Несомненно, такие элементы могут иметь преимущества перед «флэш-памятью», магнито-оптическим способом записи, голографическим способом записи, т.к. могут стать основой для значительно более компактной молекулярной

электроники. В идеале, каждую молекулу такого вещества можно было бы использовать как отдельный универсальный переключатель, хранящий 1 бит информации. Тем не менее, это только прототип. Экспериментаторы столкнулись с рядом трудностей. Так, подвести к нанопроводам внешние контакты оказалось задачей более сложной, чем создать сами нанопровода, в связи с чем реально функционирует только небольшой участок микросхемы – 10×18 бит. Из всех протестированных битов сработала только половина, и только с половины из них удалось считать записанную информацию. К тому же, молекулы [2]-ротоксана пока выдерживают лишь несколько циклов записи, а затем перестают функционировать.

Телевизор в трубочку (2009, нанохимия)

1. t_n и скорости излучательной дезактивации могут быть оценены, зная квантовые выходы и экспериментальные значения времен жизни возбужденных состояний по формуле:

$$\tau_N(\text{eosin}) = \frac{\tau}{Q} = \frac{3.1}{0.65} = 4.77 \text{ нс}$$

$$\tau_N(\text{ErB}) = \frac{\tau}{Q} = \frac{0.61}{0.12} = 5.08 \text{ нс}$$

Отсюда, эозин и ErB имеют близкие t_n , а также скорости излучательной дезактивации ($\tau_N = \frac{1}{\Gamma}$) равные $\sim 2.1 \times 10^8$. Это связано с тем, что молекулы имеют

близкие длины волн поглощения и излучения, а также коэффициенты экстинкции.

Скорости безызлучательной дезактивации могут быть вычислены из уравнения

$$\left(\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \right)$$

Таким образом получаем:

$$\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_N} = k_{nr}$$

Для эозина и ErB k_{nr} равны $1.1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $1.44 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Более высокое значение скорости безызлучательной дезактивации ErB является причиной, меньшего времени жизни и более низкого квантового выхода этого соединения по сравнению с эозином.

2. Квантовый выход фосфоресценции (Q_p) может быть оценен из уравнения

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}},$$

а именно:

$$Q_p = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + k_{nr}}.$$

Используя данное значение для t_N фосфоресценции равное 10 мс и $k_{nr} = 1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $Q_p = 10^{-6}$ для эозина. В случае ErB значение k_{nr} больше, Q_p меньше, то Q_p в этом случае равно 10^{-7} . Именно поэтому и трудно наблюдать процессы фосфоресценции при комнатной температуре, поскольку для большинства молекул наблюдается процесс внутренней конверсии и молекулы переходят в основное состояние за счет процессов безызлучательной дезактивации.

3. Квантовый выход (Q_2) для S_2 может быть оценен из уравнения:

$$Q_2 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} .$$

Величина k_{nr} определяется скоростью внутренней конверсии и из условий задачи равна 10^{13} с^{-1} . Используя величину $\Gamma = 2.1 \times 10^8$ (из предыдущей задачи) $Q_2 = 2 \times 10^{-5}$.

4. Расстояние между различными колебательными состояниями перилена можно вычислить исходя из его спектра люминесценции. Максимумы излучения (колебательные уровни энергии) расположены на расстоянии 1500 см^{-1} друг от друга. Больцмановское распределение описывает число молекул перилена находящихся в 0 и 1 колебательных состояниях. Отношение молекул (R) находящихся в первом колебательном возбужденном состоянии к числу молекул находящихся в основном состоянии можно описать следующим уравнением:

$$R = e^{-\Delta E / kT} ,$$

где ΔE – разница между энергиями двух состояний, k – константа Больцмана, T – температура в Кельвинах. Принимая температуру равной 300 К, это соотношение равно 0.001. Значит, большинство молекул будет присутствовать в низшем колебательном состоянии, и поглощение света происходит в основном именно этими молекулами. В силу большей разницы между состояниями S_0 и S_1 величина R становится еще более маленькой и в сущности ни один из флюорофоров не может заселить состояние S_1 только в результате термического воздействия (комнатная температура).

5. Это значение может быть вычислено из уравнения:

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j} .$$

Отсюда $f_I = 0.042$ или 4%.

Ядовитый кислород и полезный магний (2009, нанохимия)

Булатов Эмиль Рафаэлевич

1. Кремний не светится, а люминесцирует. Лечить раковые клетки – это значит помогать развитию рака в организме. Раковые клетки надо уничтожать, а не лечить! Под воздействием лазера на поверхности нанокристаллов кремния образуется синглетный кислород, который обладает исключительно высокой окислительной способностью, и его можно использовать для уничтожения нежелательных биологических объектов, например раковых клеток. В данном случае наночастицы кремния являются фотосенсибилизатором. Наночастицы кремния способны к видимой люминесценции при фото- и электровозбуждении, а также при адсорбции озона. Укорочение времени жизни люминесценции нанокристаллов кремния в водных суспензиях может свидетельствовать о генерации синглетного кислорода.
2. Фотодинамическая терапия (ФДТ) – метод лечения онкологических, опухолевых заболеваний, некоторых заболеваний кожи или инфекционных заболеваний, основанный на применении светочувствительных веществ – фотосенсибилизаторов (в том числе красителей), и, как правило, видимого света определенной длины волны. В ФДТ используют свет в диапазоне 600-800 нм, который, обладая достаточной энергией для возбуждения синглетного кислорода, имеет максимальную глубину проникновения в ткани. Синглетный кислород – основной активный компонент фотодинамической терапии. Синглетный кислород примерно в 100 раз эффективней невозбужденного O_2 окисляет липиды, белки и другие биомолекул, а также способствует развитию фотоцитотоксических эффектов в тканях. Биосистемы обладают необычайно высокой чувствительностью к этому веществу. Синглетный кислород и радикалы вызывают в клетках опухоли некроз и апоптоз (два варианта гибели клеток). ФДТ также приводит к нарушению питания и гибели опухоли за счет повреждения ее микрососудов. Детально изучены процессы фотосенсибилизированного порфиринами окисления ненасыщенных стероидов, в частности, холестерина, синглетным кислородом. Устройство для получения синглетного кислорода найдет широкое применение в технологических кислородно-йодных лазерах, а также в области охраны окружающей среды, например для очистки питьевой воды. Возможные сферы применения пористого кремния:
 - газовые сенсоры
 - взрывчатые вещества

- в качестве матрицы для нанокомпозитов
- фотосенсибилизаторы
- датчик озона

Кремний быстро окисляется, превращаясь в химически инертный оксид кремния, чего нельзя сказать о современных препаратах, используемых в фотодинамической терапии. Биосовместимость с тканями организма наряду со свойством быстрого выведения из организма позволяет использовать данный материал в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии рака. Поскольку пористый кремний обладает очень высокой удельной поверхностью, то его можно использовать для создания датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности, что в случае пористого кремния приводит к высокой чувствительности. Обычно такие датчики фиксируют изменение емкостных, проводящих, люминесцентных свойств пористого кремния при наличии в контролируемой среде заданных молекул. Ограничения в контактных и поверхностных свойствах этого материала, а так же высокой химической активностью в окислительной среде, связанные с его фундаментальными характеристиками не позволяют не только создавать устойчивые к внешним воздействиям (не деградирующих даже при при н.у.) датчики, но и требует периодической, сложной калибровки в зависимости от условий их эксплуатации.

3. Процесс формирования «полезного воздуха» происходит в порах нанокристаллического кремния, на наноразмерных дефектах поверхности. Энергия лазерного облучения передается молекулам кислорода, который из триплетного превращается в синглетный. С поликристаллическим кремнием такое едва ли возможно, так как в данном случае кристаллы не являются наноразмерными, поверхность материала является очень ровной, с малым количеством дефектов и пор. И поэтому образование синглетного кислорода затруднено.
4. Фотолюминесценция в видимой области спектра появляется только в тех образцах пористого кремния, для которых размеры пор и кремниевых нанокристаллов не превышают нескольких нанометров. С уменьшением размеров нанокристаллов происходит сдвиг полосы фотолюминесценции в коротковолновую сторону и увеличение интенсивности свечения. Одновременно в сторону меньших длин волн сдвигается и край поглощения пористого кремния. Это следствие квантово-размерного эффекта – из-за ограниченного размера наночастицы энергия

электронов и дырок квантуется, поэтому увеличивается ширина запрещенной зоны в полупроводниковом нанокристалле. Широкий спектр фотолюминесценции вызван распределением наночастиц по диаметру. Дальнейшее исследование показало, что люминесценция обусловлена взаимодействием экситона – связанной пары электрона и возникшей при его возбуждении положительно заряженной дырки. Сильно связанные экситоны с гораздо меньшей вероятностью будут диссоциировать термически – они будут аннигилировать излучательно, то есть с испусканием фотонов. Именно ими обусловлена люминесценция пористого кремния при комнатной температуре.

Наиболее удивительным свойством пористого кремния является его способность эффективно люминесцировать в видимой области спектра. Уже в первых опытах выяснилось, что эффективно люминесцируют образцы пористого кремния, в которых пористость превышает 50 %. Эффективность фотолюминесценции может достигать десятков процентов. Длиной волны излучения можно управлять изменяя условия анодирования. Оказалось возможным получать красный, зеленый и синий цвета, необходимые для изготовления цветных дисплеев. Оптические свойства пористого кремния также существенно отличаются от таковых для объемного материала. В частности, край спектра поглощения пористого слоя, отделенного от подложки, в зависимости от пористости смещен в сторону больших $h\nu$ относительно E_{g0} на 100 – 500 мэВ. Как уже говорилось, основной интерес к пористому кремнию вызван его способностью эффективно, в отличие от монокристаллического кремния излучать свет в видимом диапазоне. Это может быть использовано для создания значительно более дешёвых светоизлучающих устройств (светодиодов, плоских цветных дисплеев). Для целей интегральной оптики применяются планарные световоды, представляющие собой пленочную структуру, в которой свет распространяется в слое с высоким показателем преломления, ограниченном с двух сторон слоями с меньшим показателем преломления (эффект полного внутреннего отражения). Для пористого кремния этот показатель зависит от пористости (чем больше пористость, тем меньше показатель преломления), и поэтому формирование многослойных структур с разной пористостью позволяет получать на их основе волноводные элементы с низким уровнем потерь. Потери на поглощение можно дополнительно уменьшить окислением слоев пористого кремния. Размер пор, сравнимый с длиной волны, не позволяет описывать оптические свойства в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах в рамках приближения эффективной среды. Если поры не

упорядочены, мы не вправе рассматривать эти материалы как фотонные кристаллы. Для них большую роль начинают играть рассеяние света и интерференция рассеянных волн.

5. Синглетный кислород примерно в 100 раз эффективней невозбужденного O_2 окисляет липиды, белки и другие биомолекул, а также способствует развитию фотоцитотоксических эффектов в тканях. Биосистемы обладают необычайно высокой чувствительностью к этому веществу. Синглетный кислород и радикалы вызывают в клетках опухоли некроз и апоптоз (два варианта гибели клеток).
6. Данное открытие было сделано группой ученых под руководством акад. Бучаченко А.Л.* Обнаружено, что активность ферментов АТФазы, креатин- и глицерофосфаткиназы, в которых ион Mg^{2+} имеет магнитно-изотопные ядра ^{25}Mg , в 2–4 раза превосходит активность ферментов, в которых Mg^{2+} содержит бесспиновые, немагнитные изотопы ^{24}Mg или ^{26}Mg . Ядра ^{25}Mg имеют спин $5/2$, тогда как ^{24}Mg и ^{26}Mg являются бесспиновыми. Изотопный эффект однозначно доказывает, что синтез АТФ является спин-селективным процессом, в котором ион Mg^{2+} является реагентом, акцептором электрона. Синтез АТФ происходит в ион-радикальной паре, партнерами которой являются оксирадикал ADP и Mg^+ . Ион Mg^{2+} – центральный реагент, трансформирующий механику белковой молекулы в химию; именно этот ион является ключевой деталью ферментов как механохимических молекулярных машин. Изотопный эффект магния в реакции фосфорилирования не зависит от атомной массы, а значит не является классическим. Это магнитный изотопный эффект, в котором скорость реакции зависит от спина и магнитного момента ядер. В обычных химических реакциях спин остается неизменным. В присутствии магнитного ядра в составе одного из образующихся радикалов может меняться спин электрона. Магнитное взаимодействие неспаренного электрона радикала с магнитным ядром приводит к изменению спина электрона (синглет переходит в триплет, или наоборот). Изменение спина заметно влияет на реакционную способность радикала. Это является ядерным спиновым контролем химической реакции. В данном случае магнитное ядро регулирует спин электрона и, следовательно, реакционную способность радикала. Это явление называется магнитный изотопный эффект. Как показано на рисунке, стадия 1 является обратимой. И поэтому скорость

* А.Л.Бучаченко, Д.А.Кузнецов. Магнитный изотопный эффект магния – ключ к механохимии фосфорилирующих ферментов как молекулярных машин. Молекулярная биология. (2006) 40:1, 12-20

фосфорилирования ограничена скоростью обратной реакции. Однако, после взаимодействия образовавшегося синглета с ^{25}Mg – образуется триплет. Для триплетного состояния реакция, обратная фосфорилированию, является запрещенной и обратная реакция не происходит. Поэтому скорость реакции фосфорилирования возрастает примерно в 2 – 3 раза. Это и является причиной повышения активности фермента в присутствии ^{25}Mg .

7. Две части задачи объединяет то, что в их основе лежит процесс изменение спина электрона (синглет \rightarrow триплет, триплет \rightarrow синглет). Данные явления способны применяться, например, в области медицины.

Эмбриокристаллы (2009, нанохимия)

Авторское решение

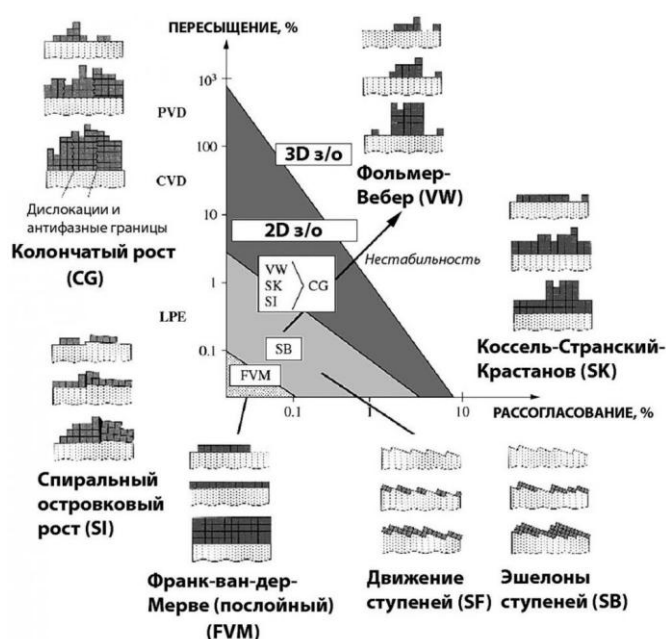
1. Терминология – очень сложный вопрос. Обычно считают, что «зародыш», который может иметь и до- и закритический размер, является более общим понятием. При этом получается, что эмбриокристалл – растущий закритический зародыш. Квантовые точки обычно стабилизируют различными поверхностно – активными веществами, которые «понижают» их поверхностную энергию (энергия границы раздела со средой), поэтому квантовые точки могут иметь размер, меньший размера критического зародыша!
2. На начальном этапе скорость формирования осаждающегося вещества превышает скорость роста. Максимум кривой соответствует точке, в которой скорости этих процессов равны. Далее скорость осаждения / роста превышает скорость формирования вещества. *(Примечания других членов жюри: лучше говорить о плотности вероятности образования новых зародышей и скорости роста закритических зародышей.)*
3. Формирование монодисперсных частиц происходит в первом случае (Зародышеобразование 1). Основным условием для формирования монодисперсных частиц является разделение стадий зародышеобразования и роста зародышей или, другими словами, необходимо, чтобы на стадии зародышеобразования скорость роста была бы минимальной. *(Примечания других членов жюри: при этом должна быть велика вероятность образования самих зародышей).* Очевидно, что если в ходе зародышеобразования скорость роста зародышей тоже достаточно высока, то зародыши, сформировавшиеся раньше, будут крупнее образовавшихся позднее и, таким образом, монодисперсность частиц нарушится. *(Примечания других членов жюри: обычно именно так и происходит в большинстве случаев.)*
4. Решение задачи получения монодисперсных частиц имеет два аспекта: 1) формирование монодисперсных частиц и предотвращение их неконтролируемого роста и 2) предотвращение агрегации и срачивания сформировавшихся частиц.
5. Основным условием для синтеза монодисперсных частиц являются низкие концентрации реагентов, что обеспечивает проведение процесса в области невысокого пересыщения вблизи точки C^*_{\min} . *(Примечания других членов жюри: противоположный подход – большое, мгновенное, пересыщение и стабилизация зародышей ПАВ, предотвращающая их дальнейшую эволюцию).*

Для этого часто используются химические процессы, при которых происходит медленное выделение одного из реагентов пары осадитель/осаждаемое вещество. Так, осадитель может формироваться в процессе разложения какого-либо инертного вещества в растворе (мочевина, гексаметилентетрамин), либо осаждение можно проводить за счет медленной замены растворителя; медленное выделение осаждаемого иона может обеспечить введение в систему комплексообразователя, связывающего этот ион. Также осаждаемое вещество может формироваться в растворе результате медленной окислительно-восстановительной реакции

Другим способом влияния на систему является подавление роста частиц непосредственно после их формирования за счет резкого изменения температуры или pH реакционной смеси или сильного разбавления.

Предотвращение агрегации и срачивания образовавшихся частиц связано в первую очередь со стабилизацией двойного электрического слоя и, таким образом, обеспечивается проведением процесса осаждения в условиях значительного отклонения от потенциала точки нулевого заряда и в растворах с низкой ионной силой. Также возможно введение ПАВ или проведение процесса осаждения в изолирующей матрице (пористый полимер, гель и т.п.).

6. При «осаждении» квантовых точек на подложки, обычно с достаточно большим рассогласованием параметров, можно добиться протекания процесса осаждения пленки не в режиме послойного осаждения (наслаивания), а, например, по механизму Странского – Крастанова, которое приводит к образованию «островков».



Это гетерогенный процесс, который происходит легче (с меньшей «энергией активации»), чем гомогенное зародышеобразование. Для его реализации используют химические или, чаще, физические методы, которые классически реализуются также при получении тонких пленок и гетероструктур.

Это можно очень условно назвать самоорганизацией, однако лучше считать давно известным и достаточно распространенным режимом роста тонких пленок, приводящих к «шероховатым» пленкам.

Самосборка (поле упругих напряжений)

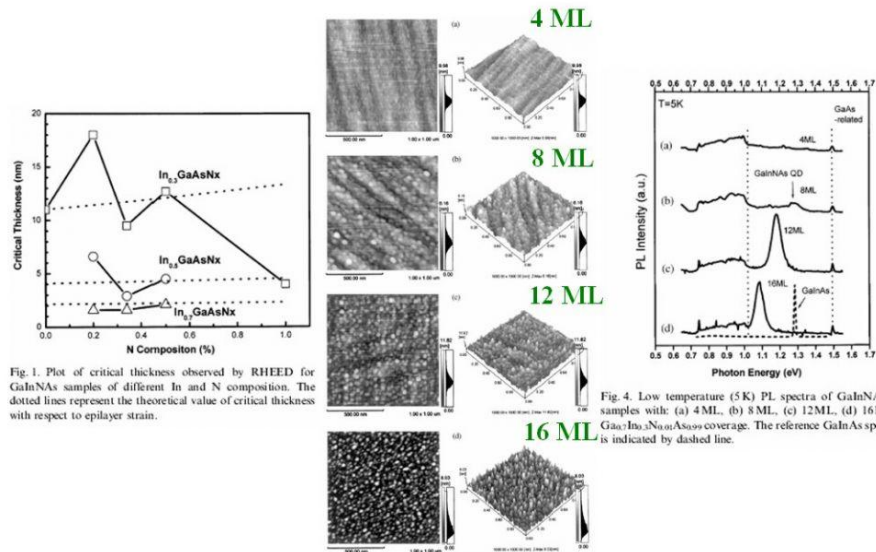


Fig. 1. Plot of critical thickness observed by RHEED for GaInAs samples of different In and N composition. The dotted lines represent the theoretical value of critical thickness with respect to epilayer strain.

Fig. 4. Low temperature (5 K) PL spectra of GaInAs QD samples with (a) 4ML, (b) 8ML, (c) 12ML, (d) 16ML of $Ga_{0.7}In_{0.3}N_{0.01}As_{0.99}$ coverage. The reference GaInAs spectrum is indicated by dashed line.

После определенного количества наслоившихся молекулярных слоев (ML) происходит «срыв» эпитаксиального наслаивания и формируются островки. Возможны и другие варианты.

Забавные матрешки (2009, нанохимия)

Семенова Анна Александровна

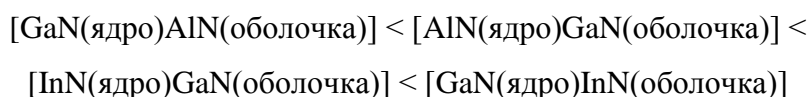
1. При увеличении размеров частиц ширина запрещенной зоны уменьшается. Это связано с тем, что чем больше вокруг атомов, тем легче оторвать электрон. Найдем объемы данных частиц:

- для сферических частиц $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, поэтому $V(D = 160 \text{ нм}) \approx 2,14 \cdot 10^6 \text{ нм}^3$, $V(D = 80 \text{ нм}) \approx 2,68 \cdot 10^5 \text{ нм}^3$, $V(D = 8 \text{ нм}) \approx 268 \text{ нм}^3$, $V(D = 4 \text{ нм}) \approx 33 \text{ нм}^3$;
- для кубической частицы $V = a^3$, следовательно $V(a = 4 \text{ нм}) = 64 \text{ нм}^3$;
- для тетраэдрической частицы $V = \frac{\sqrt{2}}{12} a^3$, отсюда $V(a = 4 \text{ нм}) \approx 7,5 \text{ нм}^3$.

Значит, в порядке возрастания ширины запрещенной зоны наночастицы GaN нужно расположить следующим образом:

сферическая частица с диаметром 160 нм < сферическая частица с диаметром 80 нм < сферическая частица с диаметром 8 нм < кубическая частица с ребром 4 нм < сферическая частица с диаметром 4 нм < тетраэдрическая частица с ребром 4 нм.

2. Эффективность флюоресценции будет тем выше, чем больше размер частиц (по причине, высказанной выше). Очевидно, эффективность повышается, если в оболочке находится частица с большим размером. Размер атома увеличивается в ряду Al < Ga < In, следовательно можно расположить предложенные частицы в порядке увеличения эффективности флюоресценции:

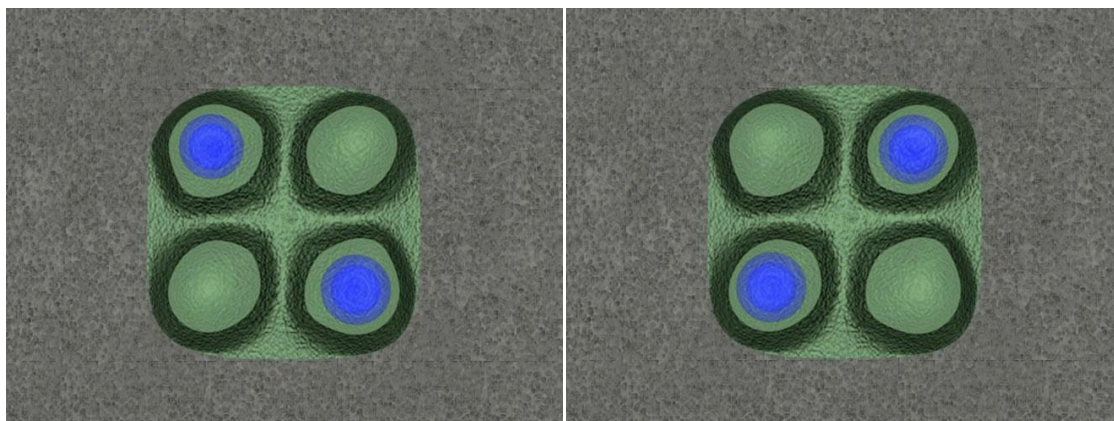


3. Для создания такого клеточного процессора необходимы квантовые точки с полупроводниковыми и, скорее всего, магнитными свойствами. Например, [InN(ядро)GaN(оболочка)].

Упорядоченно разместить квантовые точки поможет метод молекулярно-лучевой эпитаксии, который позволяет получать массивы электронно-связанных квантовых точек. Суть процесса – осаждение различных кристаллизующихся материалов на кристаллическую подложку, находящуюся в высоком вакууме.

4. Для получения квантовых точек (InN) используется явление самоорганизации, когда выращивают пару монослоёв пленки InN плёнки на подложке GaN. Т.к. рассогласование объёмных постоянных решёток достигает около 10%, данная плёнка рвётся, и InN собирается в островки – квантовые точки.

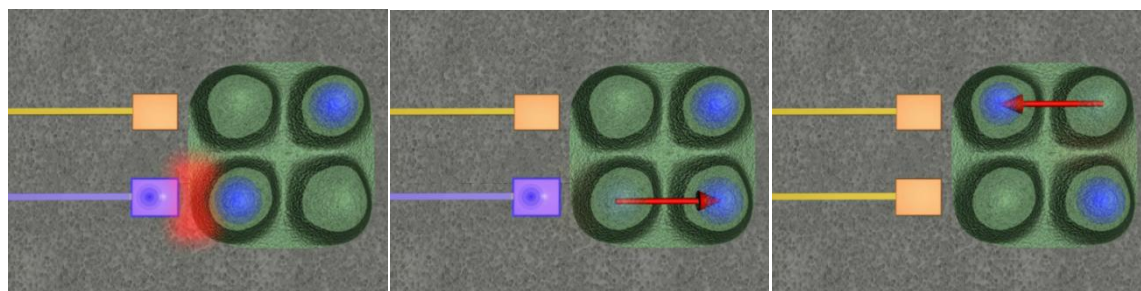
5. Электроны отталкиваются и стараются занять такое положение, чтобы быть как можно дальше друг от друга, поэтому располагаются в противоположных углах по одной или другой диагонали. Возможно два варианта, следовательно, устойчивыми конфигурациями распределения этих двух электронов по «процессору» будут следующие (электроны выделены синим цветом):



конфигурация «0»

конфигурация «1»

6. Электроны могут перемещаться по системе следующим образом. Если подвести к квантовым точкам два провода, например, с левой стороны, и нижний присоединить к положительному напряжению (рис. а), то положительный заряд под действием электростатической силы (красная стрелка на рис. б) переместится. Когда оба заряда окажутся друг под другом, верхний перейдет влево (рис. в). Таким образом, показан переход от «1» к «0».

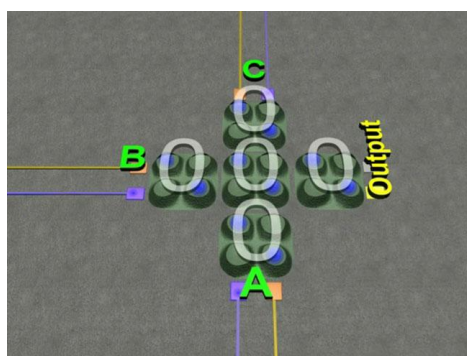


а

б

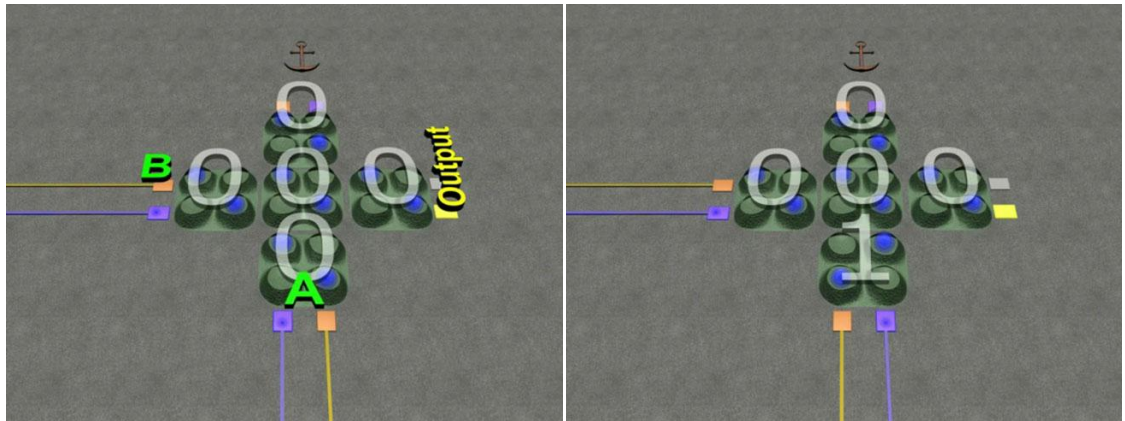
в

7. Рассмотрим систему с тремя «входными» ячейками (А, В и С) и одной «выходной» (output):



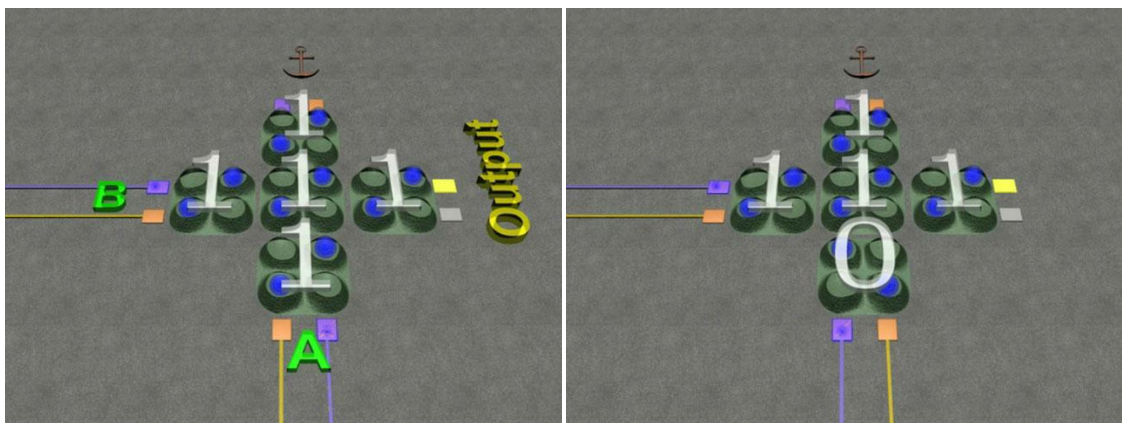
Логический элемент «И»

Для создания элемента «И» нужно закрепить одну из «входных» ячеек на «0» (на рис. – ячейка С). Остальные ячейки установить на «0». Последовательность действий: напряжение к В -> напряжение к А -> напряжение к В. Значение «выходной» ячейки – «0». Рис. иллюстрируют начальное (слева) и конечное (справа) состояние:



Логический элемент «ИЛИ»

Необходимо зафиксировать значение одной «входной» ячейки на «1» (на рис. – ячейка С). Последовательность действий: напряжение к В -> к А -> к В. Тогда «выходное» значение также будет «1». На рис. приведено начальное состояние (слева) и конечный результат (справа):



Наноалмаз детонационного синтеза (2009, нанохимия)

1. Диаметр первичной частицы наноалмаза составляет 4.5 нм. Плотность алмаза 3.52 г/см³. Следовательно

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = 47.7 \text{ nm}^3; n = \frac{d \times V \times N_A}{12} = 8435 \approx 10000 \text{ атомов.}$$

Участники Олимпиады предложили несколько способов оценки n . Для расчета использовались объём элементарной ячейки алмаза, коэффициент упаковки решетки и объём атома углерода, среднее расстояние С–С в решетке. Всякое разумное рассуждение приводит к $n = 8000 - 15000$. Такие цифры считались правильным ответом.

2. Формула для оценки количества атомов в поверхностном слое:

$$\frac{d \times V}{d \times V_0} = \left(\frac{R^3 - r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{(R-k)^3}{R^3} \right) = \left(1 - \left(1 - \frac{k}{R} \right)^3 \right)$$

Если $k = 0,5$ нм и $R = 2,25$ нм, доля атомов в поверхностном слое составляет 53 %. Некоторые авторы предлагали формулу $3k/R$, добавляя условие $k \ll R$. Эта формула даёт завышенную оценку и в нашем случае не годится.

3. Во время взрыва на короткое и строго определенное время достигаются температура и давление, при которых энергия Гиббса алмаза меньше, чем энергия Гиббса графита. Возникают термодинамические условия, допускающие образование алмаза. Рост кристалла алмаза происходит с определенной скоростью, и это является кинетическим фактором. В результате размер кристалла определяется произведением скорости роста (кинетический фактор!) на время, в течение которого рост возможен. Возможное время роста определяется термодинамическими причинами.

Некоторые участники Олимпиады указывали на то, что химический потенциал наноалмаза ниже химического потенциала алмаза в объёмной фазе, и возможно, при детонационном синтезе выполняются неравенства

$$\mu(\text{алмаз, нм}) < \mu(\text{графит, нм}) < \mu(\text{графит, макро}) < \mu(\text{алмаз, макро})$$

Пока алмаз имеет наноразмеры, он является фазой с минимальной энергией Гиббса. По мере роста объёма, графит и алмаз меняются местами, т.е. энергия Гиббса объёмной фазы графита ниже, чем у алмаза. За счёт этого рост алмазного кристалла прекращается.

Такое рассуждение подходит для CVD синтеза, но для детонационного синтеза не годится. Считается, что этот синтез происходит в области диаграммы, где равновесной фазой является алмаз. Если бы температура и давление, возникающие в момент взрыва, держались дольше, размер алмазного кристалла продолжал бы увеличиваться.

4. При указанных температурах и давлениях графит устойчивее алмаза. Его химический потенциал ниже, и это термодинамическое условие делает графитизацию возможной. Отсутствие графитизации может быть объяснено только низкой скоростью этого процесса, т.е. кинетическими причинами. В случае наночастиц из наноалмаза образуется не обычный графит, а графитовые луковичи (изогнутые графитовые листы), фрагменты нанотрубок. Энергии Гиббса всех этих форм неизвестны. Однако, ответ на вопрос не меняется. Возможность графитизации объясняется термодинамическими причинами. Обычный алмаз должен превращаться в графит при температурах выше 1800 К.
5. В поверхностном слое первичной частицы наноалмаза возможно присутствие (sp^2) углерода. Это графит или элементы фуллереновых структур. Вопрос состоит в том, какими методами можно отличить углерод (sp^2) от углерода (sp^3)?

В литературе есть примеры использования трех методов.

Это ЯМР C^{13} , КР (Рамановские спектры) и рентгенофазовый анализ.

В ЯМР C^{13} MAS спектре алмазный углерод (sp^3) даёт линию 37 ppm.

Углерод графита (sp^2) даёт линию в районе 124 – 130 ppm. Речь идёт о твердых образцах, поэтому «вращение под магическим углом» (MAS) обязательно!

В КР спектрах (возбуждающий сигнал 325 нм) характерны линии 1600 см^{-1} и 1320 см^{-1} . Первая линия указывает на присутствие графита (sp^2), вторая - алмаза (sp^3).

Рентгенофазовый анализ проводится методом WAXS (wide-angle x-ray scattering).

При работе с нанокристаллами линии уширены. Уширение позволяет оценить размер кристалла по уравнению Шерера. Пик алмаза наблюдается при $2\theta = 42^\circ$. Пик графита наблюдается при $2\theta = 13^\circ$.

Участники Олимпиады отмечали, что на внешней поверхности алмазной наночастицы могут находиться адсорбированные молекулы и ионы. Эти поверхностные группы можно обнаружить методом ИК-спектроскопии.

ОКР (2009, наноматериалы)

Авторское решение

1. -
2. Размерное уширение дифракционных отражений определяется формулой Шеррера:

$$\beta = K_{hkl} \frac{\lambda}{D \cos \theta},$$

где $\beta = \text{FWHM}$ полная ширина на половине высоты, выраженная в радианах ($\text{FWHM}(\text{рад}) = \text{FWHM}^\circ \cdot \pi / 180^\circ$), $\lambda = 0.154$ нм – длина волны рентгеновского излучения, $\theta = 2\theta/2$, где 2θ – положение дифракционного пика, D – размер частицы, K – коэффициент, зависящий от индексов Миллера. Для порошка одинаковых кристаллитов кубической формы для различных кристаллографических индексов (hkl) кубической кристаллической решетки можно вычислить по оптической формуле Джеймса

$$K_{hkl} = \frac{6|h|^3}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}.$$

Легко посчитать, что для отражений (100) и (200) $K_{hkl} = 1$. Таким образом, размер

$$\text{частиц } D = \frac{\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta}.$$

$$D_{100} = \frac{0.154}{0.994^\circ \cdot (\pi/180^\circ) \cdot \cos(29.74/2)} = 9.18 \text{ нм}$$

$$D_{200} = \frac{0.154}{1.140^\circ \cdot (\pi/180^\circ) \cdot \cos(61.78/2)} = 9.02 \text{ нм}$$

$$D = (D_{100} + D_{200})/2 = 9.10 \text{ нм}.$$

Результат для разных пиков получился разным, поскольку уширение дифракционных линий также обусловлено микродеформацией наночастицы. Для правильного и количественного определения размера частиц и величины микродеформации необходимо построить график зависимости эффективного уширения $\beta^*(s)$, где $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda = 1/D$ и $s = 2 \sin \theta / \lambda$. Для вычисления значений эффективного уширения можно воспользоваться результатами, полученными выше для размера частиц, поэтому $\beta_{100}^* = 1/D_{100} \approx 0.109 \text{ нм}^{-1}$, $\beta_{200}^* = 1/D_{200} \approx 0.111 \text{ нм}^{-1}$, $s_{100} = 2 \sin(29.74/2)/0.154 = 3.33 \text{ нм}^{-1}$, $s_{200} = 2 \sin(61.78/2)/0.154 = 6.67 \text{ нм}^{-1}$

Построим график $\beta^*(s)$ с прямой проходящей через две точки: (0.109; 3.33) и (0.111; 6.67). Экстраполяция прямой на ось $\beta^*(s=0)$ даст вклад размерного уширения β_s . Поскольку деформационный вклад в уширение имеет зависимость

$\beta_d(2\theta) = 2\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\theta$, можно найти микронапряжения $\varepsilon = \Delta d / d$, где d – межплоскостное расстояние, Δd – величина отклонений межплоскостного расстояния от среднего значения. Итак, $\varepsilon = \beta_d(2\theta) / 2 \cdot \operatorname{tg}\theta = (\beta \cos \theta / \lambda) / (2 \sin \theta / \lambda) = \beta^* / s = \operatorname{tg}\alpha$ – есть тангенс угла наклона прямой. Таким образом, можно найти уравнения прямой, проходящей через две точки, графически или аналитически: $y = 0.0006x - 0.107$, таким образом $\beta_s = 1/D = y(0) = 0.107 \text{ нм}^{-1}$, а значит размер частиц $D = 9.3 \text{ нм}$. $\operatorname{tg}\alpha = 0.0006$, поэтому микронапряжения равны $\varepsilon = 0.0006$ или 0.06%

Таким образом, размер частиц $D = 9.3 \text{ нм}$, а микронапряжения равны $\varepsilon = 0.06\%$.

3. Чтобы найти количество атомов в частице необходимо определить период элементарной ячейки. Так из уравнения Вульфа-Брэгга находим межплоскостное расстояния для направления (100) $d_{100} = \lambda / 2 \sin \theta_{100} = 0.154 / (2 \cdot \sin(29.74 / 2)) = 0.3 \text{ нм}$. Так как структура простая кубическая, то d_{100} и есть параметр элементарной ячейки $a = 0.3 \text{ нм}$.

Согласно рентгено-дифракционным данным размер наночастицы составил $D = 9.3 \text{ нм}$, тогда число трансляций элементарной ячейки $N_{\text{трансл}} = D/a = 31$. Таким образом, вдоль ребра расположены 32 атома. Тогда всего атомов в частице $N_{\text{атом}} = 32^3 = 32\,768$ атомов.

Найдем число атомов на поверхности кубической частицы. Так одна грань куба представлена 32^2 атомами с учетом атомов на ребрах. Данные ребра не следует учитывать на других сторонах, поэтому четыре смежные грани куба представлены уже 31^2 атомами (32 атома ребра – 1 учтенный для другой грани). Тогда у грани, противоположной первой, следует считать только 30^2 атомов. Всего $N_{\text{поверх}} = 32^2 + 4 \cdot 31^2 + 30^2 = 5\,768$ атомов.

Тогда доля поверхностных атомов в частице размером 9.3 нм составляет

$$P = N_{\text{поверх}} / N_{\text{атом}} = 17.6\%.$$

Наноклеточные термоэлектрики (2009, наноматериалы)

1. -
2. В основе применения наноразмерных объектов лежат два физических явления. Первое заключается в том, что особенности электронной структуры наноразмерных частиц, которые приводят к падению электропроводности, могут одновременно приводить к более значимому увеличению коэффициента Зеебека, в результате чего добротность наноразмерного термоэлектрика возрастает в сравнении с объемным керамическим образцом. Эти особенности обусловлены тем, что в наноразмерном состоянии ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается, однако, одновременно увеличивается и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Второе явление связано с возникновением большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, но оказывают малое влияние на транспорт носителей заряда ввиду очень малого размера частиц.
3. Создание нанокompозита приводит к искусственному созданию границ раздела, что способствует снижению теплопроводности. Одновременно внедрение узкозонных полупроводниковых или полуметаллических наночастиц может приводить к повышению электропроводности композита, тогда как внедрение полупроводников с большой по отношению к материалу матрицы шириной запрещенной зоны приводит к резкому понижению электропроводности. Висмут, будучи металлом в объемном состоянии, приобретает полупроводниковые свойства в наноразмерном состоянии, тогда как мышьяк имеет слишком широкую запрещенную зону, которая еще больше увеличивается в наноразмерном состоянии.
4. -
5. Твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ имеет структуру алмаза с неупорядоченным чередованием атомов кремния и германия. Такая неупорядоченность приводит к рассеянию фононов на чередованиях масс элементов и, тем самым, к понижению теплопроводности. Внедрение малого количества бора вызывает локальные искажения структуры, также приводящие к более эффективному рассеянию фононов.
6. Материалы для прямых преобразователей тепловой энергии солнечного света в электрическую должны работать на воздухе при температурах 700-1000 °С (фокусирование ИК части солнечного света). Оксиды элементов в высоких степенях окисления, в частности, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, обладают достаточной термической и химической устойчивостью в этих условиях. К другим неорганическим узкозонным полупроводникам, обладающим подобной устойчивостью, относятся

силициды и бориды некоторых переходных металлов. Блочно-несоизмерная структура обладает большей по сравнению с соизмерной структурой неупорядоченностью, которая приводит к значительно меньшим величинам теплопроводности при сходных электропроводности и коэффициенте Зеебека.

См. также [статью о термоэлектриках](#).

Дисперсные системы (2009, наноматериалы)

1. Дисперсные системы в технологии тонкой ГАП-керамики

№	Технологическая стадия, продукт	Описание дисперсной системы и процессов
1	Порошки солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ДС (твердое в газообразном)
2	Приготовление гомогенных растворов	ДС (твердое в жидком)
3	Раствор	Исчезновение ДС
4	Синтез высокодисперсного порошка ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из гомогенных растворов	Образование ДС (твердое в жидком) с использованием метода конденсации. Протекание агрегации.
5	Отделение осадка ГАП от маточного раствора – раствора нитрата аммония NH_4NO_3	Изменение характеристики ДС (Т/Ж) – увеличение содержания твердой фазы. Затем образование ДС (Т, Г/Ж). Протекание агрегация
6	Сушка осадка	Преобразование предыдущей ДС(Т,Г/Ж) в ДС (Т,Ж/Г), а затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии за счет агрегации, которая неизбежна, нежелательна и не поддается контролю.
7	Дезагрегация высушенного	Образование ДС (Т/Ж). Изменения качества ДС (поверхности и размера частиц дисперсной фазы: разрушение агрегатов частиц).
8	Сушка после дезагрегации порошка ГАП/ NH_4NO_3 в ацетоне	Преобразование ДС (Т/Ж) в ДС (Т,Ж/Г), затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии за счет агрегации из других стартовых условий, чем при протекании агрегации на предыдущих стадиях
9	Формование образца или изделия при прессовании	Образование связнодисперсной ДС (Т/Г)
10	Обжиг	

	Уплотнение за счет плавления NH_4NO_3	ДС (Т,Г) в ДС (Ж,Т/Г), затем в ДС (Г,Т/Ж) и далее в предельном случае в (Т/Ж).
14	Удаление NH_4NO_3 , который в данном случае выступал в роли ВТС при нагревании	Преобразование предыдущей ДС в ДС (Т/Г)
15	Спекание: * начальная стадия * развитие процесса спекания благодаря диффузии при твердофазном спекании ГАП * заключительная стадия	Развитие (изменение) ДС: * ДС (Т/Г) * ДС (Т/Г, затем Г/Т) *Образование жесткосвязанной ДС (Т зерна/Т границы), которая представляет собой конгломерат тонких поликристаллических частиц
16	Охлаждение	Фиксирование желаемого состояния ДС (Т/Г): фазовой структуры и размера зерен

2. Дальнейшее нагревание при высокой температуре может привести к деградации поликристаллической структуры керамики за счет рекристаллизации и в предельном случае приведет к образованию монокристалла, т.е. к гибели данной ДС.
3. Содержание осадка - твердой фазы в маточном растворе составляла 2,6%.
4. 11,39 %.
5. 60 %
6. На стадии сушки.
7. И то и другое.

Капельки (2009, наноматериалы)

1. Конфигурация 1. В этом случае и сила поверхностного натяжения, приложенная к линии контакта мениска со стенками поры, и вес мениска направлены вниз, способствуя заполнению поры. В конфигурациях 2 и 3 сила поверхностного натяжения направлена вверх и движение мениска остановится, когда гидростатическое давление уравнивается капиллярным.
2. $\theta < 85^\circ$. При большем значении угла наклона сила поверхностного натяжения, приложенная к линии контакта мениска со стенками поры, будет направлена вверх.
3. Приближенная оценка минимального радиуса канала, стенки которого могут быть покрыты плотноупакованным монослоем ПАВ из раствора, опирается на два приближения. Это, во-первых, предположение о том, что коэффициент распределения ПАВ между поверхностью твердого тела и объемной фазой раствора велик, и можно полагать, что при контакте с твердой поверхностью все молекулы окажутся на ней. Это приближение достаточно надежно работает для ПАВ, характеризующихся высокой энергией адсорбции. Во-вторых, можно полагать, что объем, приходящийся на молекулу ПАВ в монослое, совпадает с объемом молекулы ПАВ в конденсированном состоянии. Имея в виду эти два приближения, получаем, что для образования плотноупакованного монослоя ПАВ на поверхности канала длиной h необходимо объем молекул ПАВ $\xi = A \cdot l \cdot 2\pi R h / A = l \cdot 2\pi R h$ (A – посадочная площадь молекулы ПАВ). При этом объем молекул ПАВ ξ' в объеме исходного раствора должен быть не меньше объема на внутренней поверхности после адсорбции. Учитывая, что $\xi' = \nu \cdot \pi R^2 h$, легко записать условие на минимальный радиус капилляра: $R > 2l / \nu = 300$ нм.

Другая, более точная оценка радиуса капилляра в данной задаче основывается на сравнении числа молекул на поверхности канала $N = \cdot 2\pi R h / A$ с числом молекул в растворе $N' = \nu \cdot \pi R^2 h \rho N_A / M$, где ρ , N_A и M – плотность, число Авогадро и молекулярная масса ПАВ, соответственно. Обозначая коэффициент распределения молекул между поверхностью и объемным раствором через K для оценки минимального радиуса канала получаем: $R > 2 M / A \rho N_A \nu \cdot (1 + 1/K)$.

Таким образом, для более точной оценки необходимо знать молекулярную массу и плотность ПАВ в конденсированном состоянии, площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в монослое и коэффициент распределения молекул между поверхностью и объемным раствором, который можно определить через энергию адсорбции.

Редкие земли (2009, наноматериалы)

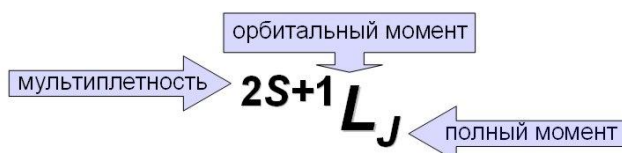
1. -
2. Непрерывная кривая принадлежит наноразмерному образцу, а прерывистая – объемному.

Появление дополнительных полос в спектре наноразмерного образца связано с исчезновением зонной структуры и эффектом квантового ограничения, которые возникают при переходе от объемного образца к наноразмерному.

3. Символы ${}^7F_{5/2}$ и ${}^4I_{15/2}$ обозначают термы или энергетические уровни атома, при чем, в общем эти символы можно обозначить как ${}^{2S+1}L_J$ (где S – спиновый момент, L – орбитальный момент, J – полный угловой момент движения электрона).

Термы

Термы [англ. term, лат. terminus граница, предел] - энергетические (квантовые) уровни, на которых могут находиться атомы (молекулы) (схема Рассела-Саундерса)



Символ терма	S	P	D	F	G	H
Квантовое число L	0	1	2	3	4	5

$$J = \underbrace{L-S, \dots, L+S}_{2S+1 \text{ значений}}$$

Да будет свет! (2009, наноматериалы)

В настоящее время для описания инжекции носителей зарядов в структуре ЭЛУ используются два классических механизма (рис. 1):

- 1) туннельной инжекции Фаулера-Нордгейма,
- 2) термоионной эмиссии Ричардсона-Шоттки.

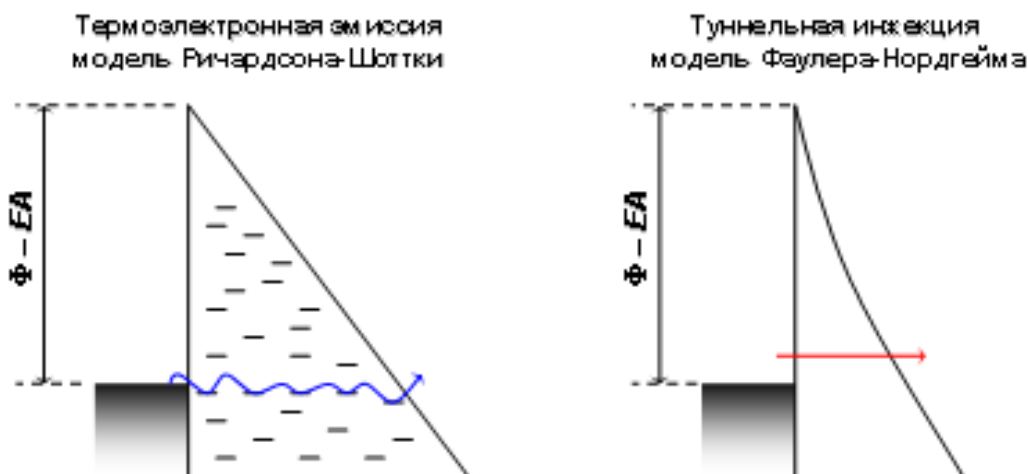


Рис. 1. Модели инжекции носителей зарядов.

Исследования показали, что при больших электрических полях имеет место туннельная инжекция, а при малых – термоионная эмиссия. плотность тока туннельной инжекции определяется формулой:

$$J_{FN} = \frac{Ae^2 F^2}{\Phi \alpha^2 k^2} \exp\left(\frac{2\alpha\Phi^{3/2}}{3eF}\right), \quad (2-1)$$

где A – постоянная Ричардсона, $\alpha = 4\pi\sqrt{2m/h}$, e и m – заряд и масса электрона, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, Φ – работа выхода, F – напряженность электрического поля.

Ток термоионной эмиссии:

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(\frac{\Phi - \delta\sqrt{E}}{kT}\right), \quad (2-2)$$

где $\delta = \sqrt{e^3/4\pi\epsilon\epsilon_0}$, e – диэлектрическая постоянная, T – температура.

Как следует из формул (2-1), (2-2) ток инжектированных носителей определяется, главным образом, величинами напряженности электрического поля и работы выхода, или барьером, зависящим от сродства к электрону или потенциала ионизации органического материала.

Форрест с сотр. предсказывают также механизм инжекции, связанный с заполнением ловушек на границе металл/органический слой. В действительности для описания работы реальных ЭЛУ используется комбинация существующих механизмов инжекции.

Необходимо отметить, что, так как ЭЛУ представляет собой многослойную структуру, явления на границах раздела металл/органика и органика/органика играют очень важную роль при работе устройств. На границе металл/органика, величина барьеров, которые необходимо преодолевать электронам (Φ_e) и дыркам (Φ_h), зависит от положения НОМО и LUMO органического слоя по отношению к уровню Ферми (E_F). Если построить энергетическую диаграмму относительно уровня вакуума (E_{vac}), Φ_h будет равен разнице между потенциалом ионизации (IP) и работой выхода металла (Φ_M) ($\Phi_h = IP - \Phi_M$), а Φ_e – разнице между Φ_M и сродством к электрону (EA) органического слоя ($\Phi_e = \Phi_M - EA$). IP и E_F могут быть определены из фотоэлектронных спектров органической и металлической пленок, соответственно. Величина EA обычно оценивается по величине IP и разнице между уровнями НОМО и LUMO; последняя может быть определена на основе оптических измерений. В реальных системах предположение о существовании общего уровня вакуума не является вполне обоснованным. В большинстве случаев при осаждении пленок органических материалов на металлическую поверхность возникает “дипольный слой” на границе металл/органика. Образование такого слоя может быть результатом действия многих факторов, например, переноса заряда через границу раздела, перераспределения электронных облаков, химической реакции, а также других типов перераспределения электронного заряда. Это приводит к резкому смещению электрического потенциала вдоль дипольного слоя и, как следствие, к “смещению” на величину Δ идеального уровня вакуума на границе раздела. Величина Δ зависит от величины дипольного момента. Схематическая энергетическая диаграмма расположения уровней на границе раздела металл/органика в случае отсутствия и при образовании дипольного слоя представлена на рис. 2а и 2б, соответственно. Так, во втором случае, $\Phi_e = \Phi_M - EA - \Delta$, а $\Phi_h = IP - \Phi_M + \Delta$. Экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии для металлической и органической пленок представлены на рис. 2в.

Приведем некоторые выводы, сделанные на основании анализа экспериментальных данных:

- 1) В общем случае, энергетическая разница между металлическим и органическим слоем отрицательна (уровень вакуума понижается, $\Delta < 0$). Исключение составляют случаи, когда сильные электроноакцепторные группы, такие как, например, атомы фтора, контактируют с поверхностью.
- 2) Чем больше величина работы выхода металла, тем больше величина смещения Δ .

- 3) Дипольный слой на границе органика/органика обычно пренебрежимо мал; только в случае границ раздела между сильным донором и сильным акцептором может существовать барьер $\sim 0.2\text{--}0.3$ эВ за счет процессов переноса заряда.
- 4) В целом же, образование дипольного слоя на границах раздела металл/органика является очень многофакторным процессом, и требует дальнейшего изучения.

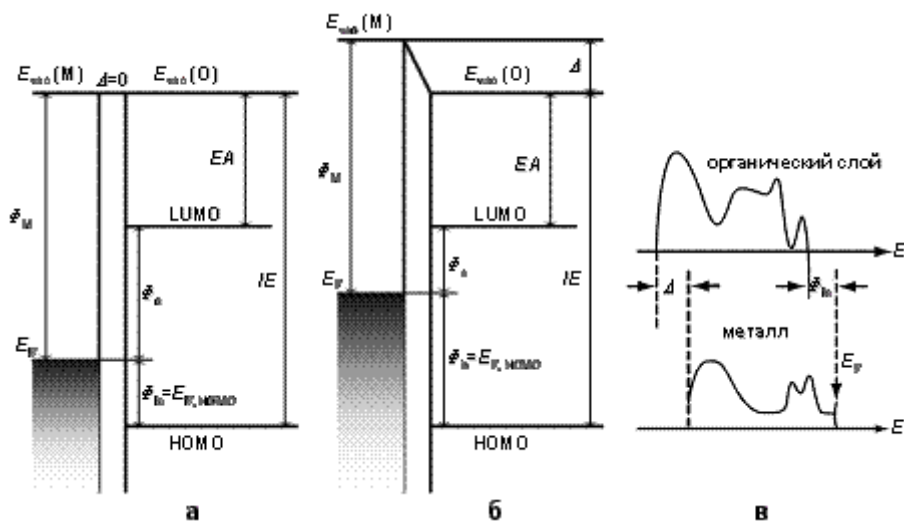
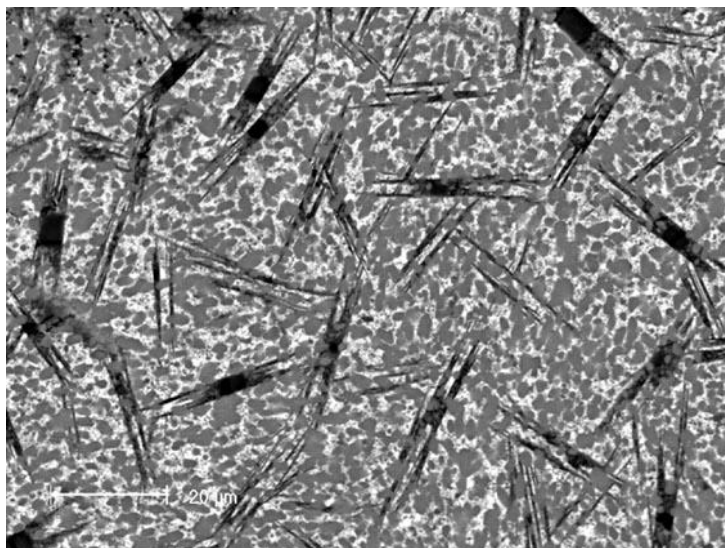


Рис. 2. Схематическая энергетическая диаграмма границы раздела металл/органический слой при (а) отсутствии и (б) образовании диполей ($\Delta > 0$), (в) фотоэлектронные спектры металла и органического слоя.

Ну просто вылитый ... магнит (2009, наноматериалы)

1. Стеклокерамика – материал, полученный в ходе контролируемой кристаллизации стекла. Такая обработка приводит к появлению кристаллических зародышей и их росту в матрице стекла. Этап зародышеобразования обычно проводят при температурах, которые близки к температуре стеклования, когда скорость роста кристаллов мала. После этого стекло нагревают до более высоких температур, и начинается рост кристаллов на поверхности образовавшихся зародышей. Часто в результате этого происходит полная кристаллизация образца, иногда в образце присутствует остаточное количество стеклообразной фазы. Вследствие того, что концентрация зародышей велика, и они равномерно распределены в объеме стекла, каждый из них вырастает очень незначительно, после чего он сталкивается с соседним растущим зародышем. Таким образом, размер кристаллитов в стеклокерамических материалах невелик, обычно он составляет 0.01 – 1 мкм.



Магнитный субмикрокомпозит на основе гексаферрита стронция. Получен из стекла системы $SrO-Fe_2O_3-B_2O_3-Bi_2O_3$ при его термической обработке.

Характеризуется высокими значениями коэрцитивной силы, перспективен для изготовления постоянных магнитов.

2. Преимущества использования кристаллизации стекла по сравнению с использованием раствора, расплава или паровой фазы – возможность контролировать размер частиц в широком диапазоне, варьируя температуру и время термообработки.
3. Преимуществами стеклокерамики могут быть – химическая устойчивость, что позволит обходиться без защитного слоя на носителе, и как следствие приблизить считывающую головку и увеличить точность считывания информации; структура стеклокерамики, в которой магнитные частицы распределены в немагнитной

матрице – каждая частица может быть битом информации, что увеличит плотность записи.

4. Запись или считывание информации с данного жесткого диска нельзя будет осуществлять в том случае, если частицы гексаферрита находятся в суперпарамагнитном состоянии. Переход ферромагнетика в суперпарамагнитное состояние происходит, если тепловая энергия становится сравнимой или большей энергии анизотропии $K_{eff}V$ (где K_{eff} отражает все возможные вклады в анизотропию). Для спонтанного перемагничивания величина $K_{eff}V$ должна составлять около $25kT$, где k – постоянная Больцмана, а T – температура. В случае частиц сферической формы разница размагничивающих факторов будет равна 0, и вклад в энергию анизотропии будет вносить только магнитокристаллическая анизотропия.

Тогда для спонтанного перемагничивания частиц требуется выполнение условия $25kT = K_I V$. При температуре кипения жидкого гелия 4,2 К объем частицы, переходящей в суперпарамагнитное состояние составит $25kT/K_I = 25 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 4.2 / 3.3 \cdot 10^5 = 4.39 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, $V = 4/3\pi R^3 \Rightarrow R = 1 \text{ нм}$, диаметр 2 нм.

При температуре кипения жидкого азота 77 К объем частицы, переходящей в суперпарамагнитное состояние составит $25kT/K_I = 25 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 77 / 3.3 \cdot 10^5 = 8.05 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$, $V = 4/3\pi R^3 \Rightarrow R = 2.65 \text{ нм}$, диаметр 5.3 нм.

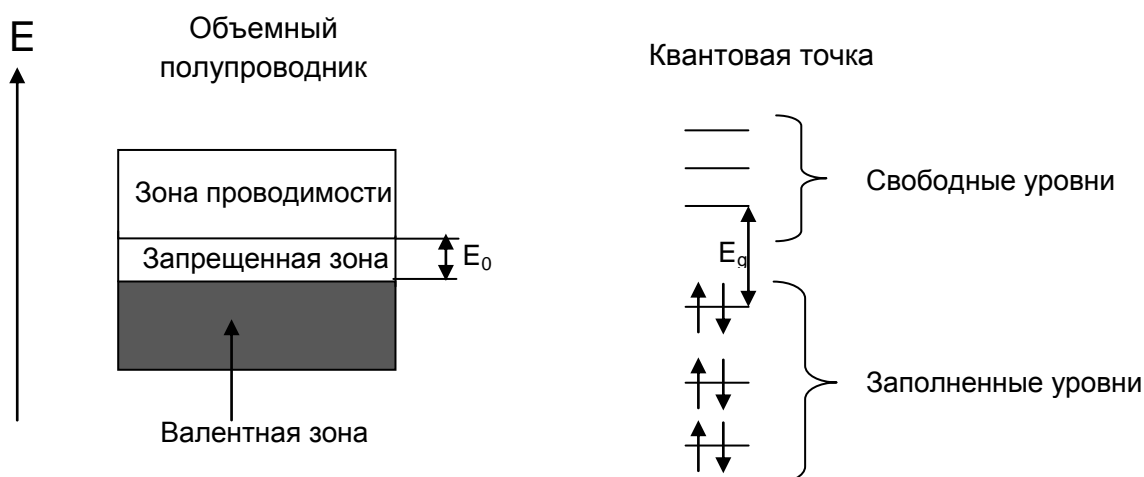
Сравнив с диаметром 3 нм, получаем, что при температуре жидкого гелия жесткий диск работать будет, а при температуре жидкого азота – нет.

5. Чтобы повысить температуру, при которой возможна эксплуатация композита, но не понизить при этом плотность записи информации. Можно получить композит, содержащий частицы гексаферрита с тем же диаметром, что и сферы – но имеющих форму палочек. Плотность записи при этом останется той же, а температура при которой будет возможна эксплуатация возрастет. Это произойдет за счет того, что, во-первых, увеличится объем частиц, если палочки будут достаточно длинными, а, во-вторых, увеличится энергия анизотропии K_{eff} за счет вклада форм-фактора.
6. Современные разработки в области современных носителей информации, описаны например, на сайте Нанометр.

http://www.nanometer.ru/2009/02/03/magnitnaa_zapis_56546.html

Нанопунктуация (2010, школьники, физика)

1. У



2. Дырка – возбужденное квантовое состояние многоэлектронной системы, характеризующееся тем, что одно из одноэлектронных состояний свободно (из физической энциклопедии). Дырка – точка, откуда ушел электрон и которую можно представить как квазичастицу с положительным зарядом, равным заряду электрона (по-простому).
3. Люминесценция – это излучение атомов, молекул, ионов и других более сложных частиц, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного в нормальное состояние.
4. Очевидно, что для кристалла радиусом 1 см добавка, связанная с квантовым поведением, будет пренебрежимо мала, в этом случае $E_g = E_o = 2.88 \times 10^{-19}$ Дж. Для кристалла радиусом 1 нм по формуле получаем $E_g^2 = 8.29 \times 10^{-38} + (6.26 \times 10^{-68}) / (1.09 \times 10^{-31}) = 8.29 \times 10^{-38} + 5.74 \times 10^{-37} = 6.57 \times 10^{-37}$ Дж² (все расчеты приведены в единицах СИ). Отсюда $E_g = 8.1 \times 10^{-19}$ Дж.
5. Видимый свет имеет диапазон 400 – 750 нм. Чем меньше длина волны, тем больше энергия, тем меньше радиус наночастицы. То есть минимальный размер наночастицы будет отвечать люминесценции света с длиной волны 400 нм, что отвечает энергии $E_g = h\nu = hc/\lambda = (6.62 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \times (3 \times 10^8 \text{ м/с}) / (4 \times 10^{-7} \text{ м}) = 4.97 \times 10^{-19}$ Дж. Преобразуя выражение для нахождения E_g , получим $r^2 = (E_o \times h^2) / [2 \times (E_g^2 - E_o^2) \times m] = 1.26 \times 10^{-85} / 3.58 \times 10^{-68} = 3.52 \times 10^{-18} \text{ м}^2$, откуда $r = 1.88 \times 10^{-9}$ м или 1.88 нм.
6. $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 + \text{SeP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 = \text{CdSe} + \text{PO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 + (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO})_2\text{O}$
7. Атмосфера аргона нужна для предотвращения окисления исходных и конечных продуктов. Растворитель выбирается высококипящим и инертным по отношению к квантовым точкам. Нагревание в ходе синтеза необходимо для получения хорошо

закристаллизованных одномерных квантовых точек. Реагенты подбираются таким образом, чтобы обеспечить растворимость в соответствующем растворителе и исключить химическое взаимодействие с ним. Также реагенты должны быть удобными в получении и хранении, а также иметь как можно большую молекулярную массу (тогда при заданной погрешности взвешивания можно взвесить компоненты с большей точностью). Предложенный во второй части вопроса способ совершенно неприемлем.

а) Температура кипения воды на 100 °С ниже, чем оптимальная температура синтеза.

б) Как известно, соли кадмия заметно гидролизуются по катиону и имеют кислую реакцию среды, а селениды – по аниону, следовательно, их растворы имеют щелочную реакцию. При сливании растворов произойдет взаимоусиливающийся гидролиз. А если учесть, что реакцию предлагается проводить в кипящей воде, а при сливании растворов произойдет разбавление каждого из них, то, вспоминая, что нагревание и разбавление как раз существенно ускоряют гидролиз, можно точно утверждать, что основными продуктами реакции в этом случае будут бесполезный гидроксид кадмия на дне сосуда и ядовитый газообразный селеноводород в лаборатории.

8. Квантовые точки на основе селенида кадмия уже сейчас широко используются в следующих областях:

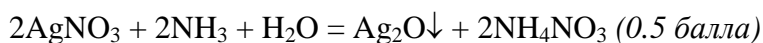
а) в светодиодных лампах с основными характеристиками, на порядок превосходящими традиционные лампы накаливания и ртутные лампы;

б) в качестве компонентов чувствительных сенсорных устройств, так как интенсивность люминесценции квантовых точек чувствительна к наличию минимальных количеств паров некоторых веществ (амины, арены) и минимальных количеств некоторых бактерий, в том числе и вредоносных;

в) квантовые точки селенида кадмия, легированные магнитными компонентами (например, железом) позволяют сместить люминесценцию в ближний ИК-диапазон, где слабо поглощают вода и гемоглобин. Это используется в магнитно-резонансной томографии внутренних органов и тканей.

Зеркала наномира (2010, школьники, химия)

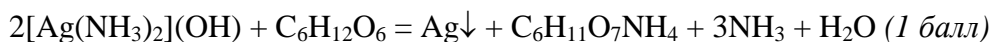
1. Сначала выпадает осадок Ag_2O



Затем осадок растворяется в избытке аммиака



Собственно реакцию серебряного зеркала можно записать следующим образом:



Отжиг необходим для более прочного сцепления образующейся серебряной пленки со стеклом. Обычно для увеличения срока службы зеркало покрывают прозрачным водостойким лаком.

2. Объем серебряного покрытия равен $1 \text{ м} \times 0.5 \text{ м} \times 30 \times 10^{-9} \text{ м} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. Из них на атомы серебра приходится $1.5 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \times 0.74 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. Объем одного атома серебра равен $\frac{4}{3} \times \pi \times (0.14 \times 10^{-9} \text{ м})^3 = 1.15 \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Отсюда вычисляем, что в покрытии будет $\frac{1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^3}{1.15 \times 10^{-29} \text{ м}^3} = 9.65 \times 10^{20}$ атомов или $\frac{9.65 \times 10^{20}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.6 \times 10^{-3}$ моль. С учетом выхода реакции серебрения потребуется $1.6 \times 10^{-3} \text{ моль} / 0.4 = 4 \times 10^{-3}$ моль серебра и, соответственно, 4×10^{-3} моль AgNO_3 , то есть $4 \times 10^{-3} / 0.01 = 0.4 \text{ л } 0.01 \text{ М}$ раствора. Очевидно, что в полученном зеркале будет содержаться $1.6 \times 10^{-3} \text{ моль} \times 107.87 \text{ г/моль} = 0.17 \text{ г}$ серебра.

3. Для увеличения толщины серебряной пленки целесообразно варьировать следующие параметры:

а) увеличить концентрацию реагирующих веществ (глюкозы и аммиачного раствора оксида серебра). Ограничение этого подхода заключается в том, что при слишком больших концентрациях реагирующих веществ «реакция серебряного зеркала» будет протекать слишком быстро. Это приведет к тому, что вместо равномерного осаждения мелких частиц серебра на поверхности стекла будет происходить массовое неконтролируемое формирование крупных частиц серебра во всем объеме раствора и их оседание на стекло в виде рыхлых агломератов. В результате получится, скорее всего, рыхлый толстый и непрозрачный слой серебра.

б) проводить процесс при более высокой температуре. Этот способ также необходимо использовать крайне осторожно, так как нагревание очень сильно ускоряет реакцию, и, если перестараться, можно, как и в предыдущем пункте, получить неконтролируемое формирование агломератов наночастиц серебра во всем объеме со всеми вышеописанными последствиями. Кроме того, нагревание

может ускорить и побочные паразитные реакции, например, окисления поверхности наночастиц серебра растворенным в воде кислородом.

в) увеличить время обработки стекла раствором. Данный способ является, по-видимому, более действенным и надежным, хотя и он не лишен недостатков. Проблема заключается в том, что определенная часть наночастиц серебра все равно будет оседать на стенках сосуда для серебрения или оставаться в растворе во взвешенном состоянии. Поэтому при данном количестве раствора параметры реакции в методике могут быть уже подобраны таким образом, что за указанное время большинство наночастиц серебра уже осядет на стекло, поэтому увеличение времени обработки не позволит «выжать» из раствора необходимое количество дополнительных наночастиц для заметного утолщения пленки. Замена раствора на новый по ходу нанесения пленки также нежелательна – пленка может получиться неоднородной, что сильно ухудшит оптические свойства зеркала.

г) наиболее разумным является увеличение объема раствора для серебрения. Тем не менее, и здесь есть свои сложности. Во-первых, увеличение объема системы приведет к явному снижению выхода (так как при сохранении полезной площади зеркала увеличится общая площадь системы, на стенках которой также оседают наночастицы серебра). Во-вторых, увеличение объема системы неизбежно вызовет увеличение пути, который должна пройти наночастица серебра от места своего возникновения в растворе до места оседания на стекло. Увеличение пути резко повысит вероятность агломерации наночастиц уже в растворе, до оседания на стекло. В результате пленка опять может получиться рыхлой и неоднородной.

В общем, одним способом здесь не обойтись. Нужно варьировать сразу несколько параметров.

4. Очевидно, что никакой микрометр или иной механический прибор для измерения толщины здесь не годится – серебряная пленка очень тонкая и плотно сцеплена с поверхностью стекла. Принимаются любые разумные предложения. В частности, существует такой метод: в углу зеркала (чтобы не сильно портить) помещается маленький кристаллик иода. Иод реагирует с серебром с образованием иодида серебра. Образуется прозрачное пятнышко (иодид в тонком слое прозрачен), по краям которого (где пленка серебра не исчезает, но становится тоньше) появляются радужные круги (по аналогии с радужными пятнами на бензиновых пленках на лужах). Возникает так называемая интерференция света в тонких пленках. По числу кругов можно примерно оценить толщину пленки: чем больше кругов, тем

толще пленка. Если кругов два, пленка имеет толщину 30 нм, три – 60 нм, четыре – 90 нм, пять – 120 нм, шесть – 150 нм, семь – 210 нм. *

5. а) Во-первых, в нашей пище и воде, если есть серебряными вилками и ложками и пить из серебряной посуды. Вода с наночастицами серебра обладает обеззараживающим и бактерицидным действием. Также она может быть получена обработкой воды при помощи серебряных электродов («живая вода»), выдерживанием в воде серебряных изделий (в том числе крестов и т.п. – так называемая «святая вода»).

б) Во-вторых, в последнее время все чаще на прилавках магазинов – кондиционеры, обогащающие воздух наночастицами серебра (обеззараживание воздуха), стиральные машины, обогащающие воду наночастицами серебра (обеззараживание воды и белья при стирке), дезодоранты с наночастицами серебра (дезинфекция кожи и уничтожение вредных бактерий, размножающихся в местах интенсивного потоотделения на теле человека).

б. -

* О.Ольгин «Опыты без взрывов», с. 110.

Золотце мое (2010, школьники, химия)

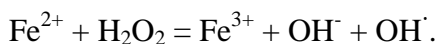
1. Золото отличается высокой химической инертностью, проводимостью, и легко поддается обработке. Эти качества позволяют применять его, например, в электротехнике для создания контактов.

Ключевых моментов здесь два. Наночастицы золота все еще достаточно химически инертны, а их оптические и электрические свойства позволяют легко фиксировать их положение в различных системах. Поэтому в качестве типичного примера можно привести использование золотых наночастиц в качестве трейсеров, позволяющих оценивать микровязкость и проницаемость различных систем.

В этом вопросе максимальным баллом оценивается любой пример применения золота, который продемонстрирует возможность использования его, основываясь на его специфических свойствах.

2. Реагент *A* (известный под названием «реагент Фентона») применяется в процессах, использующих гидроксил-радикалы, генерируемые по следующей реакции:

$\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}^\cdot$ (в этом случае железо выполняет исключительно каталитическую функцию). Предложен также иной механизм, включающий окисление железа:

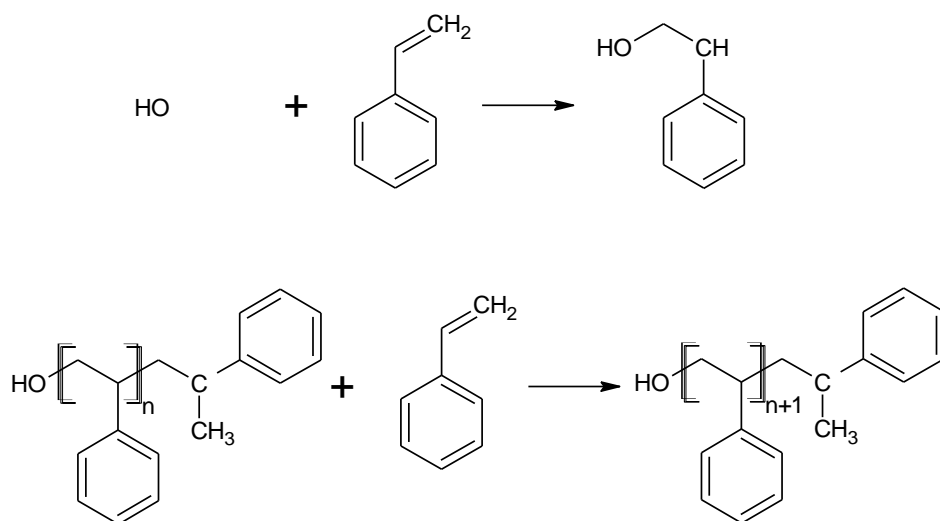


Основными применениями считаются:

- а) производство фенола из бензола (радикальное гидроксирование аренов;
- б) очистка сточных вод от хлорсодержащих органических соединений (окисление органических соединений)

В качестве правильного ответа принимаются и другие примеры применения реагента Фентона – при указании источника на то, что описываемый процесс не является чисто лабораторным примером.

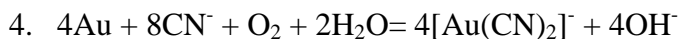
3. Инициирование и рост цепи происходят под действием генерируемых гидроксильных радикалов и описываются классической схемой



Так как реагент Фентона представляет собой водный раствор, полимеризация в блоке по определению невозможна с его участием. Акриламид – водорастворимый полимер, поэтому он может полимеризоваться как в растворе, так и в эмульсии типа «вода в масле». Метилметакрилат – гидрофобный, нерастворимый в воде мономер, поэтому единственная возможность инициировать его полимеризацию – система типа «масло в воде».

Возможен и синтез в обратной эмульсии – например, для метилметакрилата – типа «вода в масле». В этом случае инициатор находится в каплях водной фазы, инициирование процесса происходит на границе раздела фаз, а рост цепи – в органической фазе. Таким способом могут быть получены пористые образцы (генератор пор – капли водной фазы). Терминологически этот тип полимеризации может считаться полимеризацией в блоке, поэтому этот ответ принимается в качестве правильного при наличии обоснования.

По вопросу о введении золота в полимеры – принимаются абсолютно любые разумные реплики.



Присутствие цианид-ионов связывает золото в прочный комплекс, таким образом сдвигая равновесие реакции вправо.

Принимается и объяснение, основанное на выражении для условного потенциала Нернста в присутствии комплексообразователей.

5. Начнем с того, что, по всей видимости, решить эту задачу в общем виде невозможно, поэтому ответ будет зависеть от вводимых упрощений. Оценивается любое разумное решение при наличии обоснования и корректных расчетов.

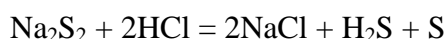
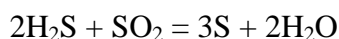
Предположим, что поверхность золота после обработки реагентом Фентона идеально гладкая, а имеющиеся на исходной поверхности дефекты – правильные

полусферы с радиусом 1 мкм (10^{-6} м). Тогда каждая такая полусфера увеличивает реальную площадь поверхности на $(2\pi R^2 - \pi R^2 = \pi R^2)$ – разность между площадью поверхности полусферы и ее проекции на плоскость – круга равного радиуса. Если исходная площадь поверхности $S = 100\text{см}^2 = 10^{-2}\text{ м}^2$, то площадь поверхности после удаления N полусферических дефектов равна $S' = S - N\pi R^2 = 10^{-2} - N\pi R^2 = 6 \cdot 10^{-3}\text{ м}^2$, откуда $N \sim 10^9$. Суммарный объем этих полусфер равен $10^9 \cdot 0.5 \cdot 4/3\pi R^3 \approx 2 \cdot 10^{-9}\text{ м}^3$. Масса этого объема золота равна 0.04 г, а значит, его концентрация в тканях 0.008 г/л.

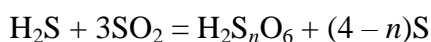
Несмотря на то, что масса золота достаточно велика, нужно принимать во внимание характер анализируемого объекта. У живого человека затруднительно отобрать для анализа 5 л образца. Пусть объем пробы составит 100 мл, тогда масса золота в нем 0.0008 г. Для обнаружения 0.8 мг золота неприменимы гравиметрические методы с пределом обнаружения от 1 – 2 мг (за исключением специальных методов, например, с использованием меркаптобензотиалола – оценивается при наличии указания на подходящую весовую форму). Типичные титриметрические методы не позволяют достичь требуемого результата (предел обнаружения от 2 – 5 мг), но, например, титрование гидрохиноном с подходящим индикатором решает требуемую задачу. Один из подходящих методов определения микроколичеств золота – фотометрия наночастиц, образующихся в контролируемых условиях. Принимаются и другие подходящие способы, перечислить которые все не позволяет время.

Нанотехнологии яблочководства (2010, школьники, химия)

1. Простейший способ – это механическое диспергирование твердой или жидкой серы, однако, такой подход не позволяет получить мелкие частицы. Гораздо более эффективным является химический метод, основанный на использовании реакций, в которых выделяется сера. Если взаимодействие протекает в растворе, то наночастицы серы возникают в объеме и при определенных условиях (температура, концентрация реагентов, последовательность их сливания.) не успевают «слипаться». Могут использоваться следующие химические реакции:



«Жидкость Ваккенродера» - это водный раствор полиотионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, который образуется при осторожном пропускании газообразного сероводорода в холодный водный раствор SO_2



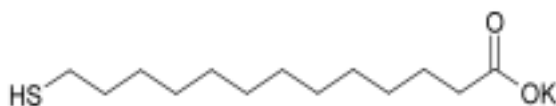
2. В пачке препарата наночастицы серы находятся в виде твердой фазы, где их подвижность при умеренных температурах чрезвычайно мала, поэтому процесс слипания в этом случае занимает слишком длительное время (годы), достаточно посмотреть на предельные сроки хранения препарата. В рабочем растворе наночастицы серы находятся в виде суспензии в жидкой среде, поэтому скорость их движения возрастает на порядки. В этом случае от слипания наночастицы серы могут предохранять избирательная адсорбция либо ионов одного вида на поверхности наночастиц (отчего они все станут одинаково заряженными и будут отталкиваться друг от друга в соответствии с законом Кулона), либо определенного вида посторонних молекул, блокирующих процесс агрегации наночастиц. Как для первого, так и для второго случая избирательно адсорбирующиеся компоненты могут как присутствовать в воде, используемой для приготовления рабочего раствора, так и специально добавляться в сам препарат в виде микродобавок.
3. Очевидно, что сущность действия препарата не связана с травлением насекомых-вредителей ядохимикатами – это негуманно. В данном случае имеет место более тонкое воздействие:
 - а) после испарения рабочего раствора яблоки оказываются покрыты слоем наночастиц серы, который является непреодолимым препятствием для проникновения вредителей внутрь яблока через кожу;

- б) для вредителей, уже проникших в яблоко, слой наночастиц серы препятствует выходу вредителей на поверхность поврежденного яблока, что также приводит к нарушению жизненного цикла, так как для нормальной жизнедеятельности одна гусеница, например, яблонной плодовой жоржки должна последовательно питаться в 3–5 яблоках;
- в) если вредитель непосредственно попадет под струю раствора, его тело также будет покрыто наночастицами серы, что, скорее всего, приведет к гибели вредителя;
- г) ну и, наконец, какая-то часть вредителей будет просто механически смыта рабочим раствором при опрыскивании.
4. Общее число яблок, собранных на участке, равно $500 \text{ кг} / 0.22 \text{ кг} = 2273$ штуки. Площадь поверхности одного яблока равна $4\pi r^2 = 4 \times \pi \times (0.03 \text{ м})^2 = 0.0113 \text{ м}^2$. Тогда общая площадь поверхности всех яблок в саду составит $2273 \times 0.0113 \text{ м}^2 = 25.7 \text{ м}^2$. Примем, что наночастицы серы уложены в слое без пустот. Площадь сечения одной наночастицы серы составляет πr^2 , то есть $\pi \times (10^{-7} \text{ м})^2 = 3.14 \times 10^{-14} \text{ м}^2$. Тогда для обеспечения полноты опрыскивания потребуется $25.7 \text{ м}^2 / 3.14 \times 10^{-14} \text{ м}^2 = 8.2 \times 10^{14}$ наночастиц серы, а с учетом указанного в условии КПД опрыскивания $8.2 \times 10^{14} / 0.4 = 2.05 \times 10^{15}$. Объем наночастицы серы равен $4/3 \pi r^3 = 4/3 \times 3.14 \times (10^{-7} \text{ м})^3 = 4.2 \times 10^{-21} \text{ м}^3$, общий объем всех необходимых наночастиц составляет $2.05 \times 10^{15} \times 4.2 \times 10^{-21} \text{ м}^3 = 8.61 \times 10^{-6} \text{ м}^3$, что соответствует массе $8.61 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \times 2070 \text{ кг/м}^3 = 0.018 \text{ кг}$. Тогда число упаковок препарата равно $0.018 \text{ кг} / 0.005 \text{ кг} = 3.6$, соответственно, также понадобится 36 литров воды. Реально, конечно, никто не будет в реальных условиях отсчитывать 0.6 упаковки, поэтому сразу будет взято 4 упаковки и, соответственно, 40 литров воды.
5. Принимаются любые разумные предложения. Например, можно рассмотреть вопрос установки на стволы деревьев ловчих поясов с клеем на основе наночастиц или предложить при помощи наночастиц адресно доставлять в яблоки, внутри которых уже сидят гусеницы, вредные для них препараты в микроколичествах (это будет гораздо лучше, чем опрыскивать тоннами всякой дряни сады с самолета, поливая попутно людей, газоны, водоемы, а также полезных насекомых и птиц).

Стабилизация (2010, школьники, химия)

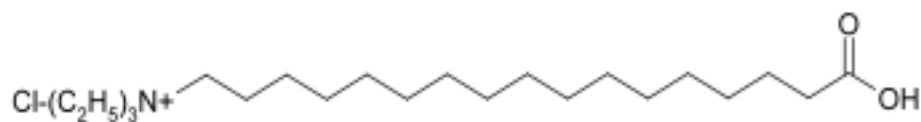
Приведенное решение – лишь пример. Засчитывается любой разумный ответ.

- а) коагуляция
б) золь
- а) Формула стабилизатора



Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет взаимодействия атома серы с ионами кадмия в частице. В соответствии с принципом Пирсона, такое взаимодействие (промежуточная кислота – мягкое основание) является довольно сильным. Благодаря схожести кристаллических структур селенида и сульфида кадмия атомы серы стабилизатора, связанные с поверхностью частицы, занимают места в узлах кристаллической решетки, «пытаясь» достроить кристалл. Стабилизация золя достигается за счет 1) создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц 2) электростатического отталкивания.

- б) Формула стабилизатора



Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет взаимодействия атомов кислорода карбоксильной группы с ионами титана в частице. В соответствии с принципом Пирсона, такое взаимодействие (жесткая кислота – жесткое основание) является довольно сильным.

Стабилизация золя достигается за счет 1) создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц 2) электростатического отталкивания.

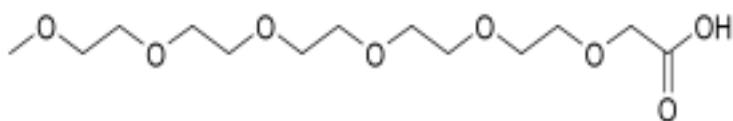
- в) Формула стабилизатора



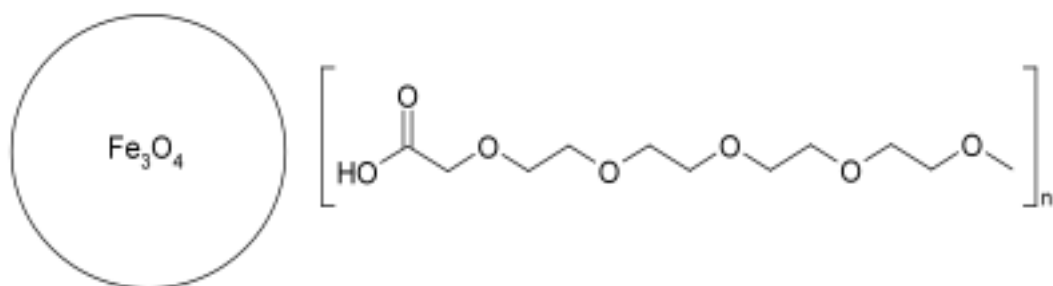
Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет межмолекулярного электростатического взаимодействия. Аммониевые группы стабилизатора занимают места в узлах кристаллической решетки, достраивая кристалл.

Стабилизация золя достигается за счет создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц.

г) Если допускается изменять поверхность частиц, то можно окислить ее и применить стабилизатор

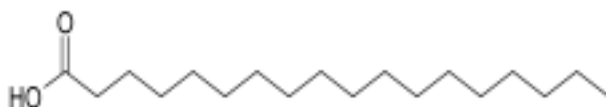


Если же изменять поверхность частиц нельзя, то, в качестве эксперимента, стабилизировать намагниченными наночастицами состава

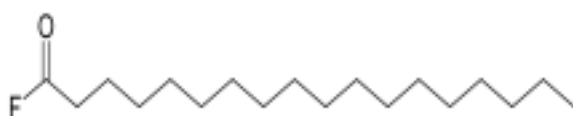


В обоих случаях золь стабилизируется за счет барьерного эффекта.

д) Если допускается изменять поверхность частиц, то можно окислить ее и применить стабилизатор



Если же изменять поверхность частиц нельзя, то можно использовать большое сродство атома бора к фтору и кислороду, а также его склонность к образованию много центровых связей, и применить стабилизатор



В обоих случаях золь стабилизируется за счет барьерного эффекта.

3. Примем плотность оксида равной $\rho = 5200 \text{ кг/м}^3$, а площадь «посадочного места» для кислоты $\sigma = 0.25 \text{ нм}^2$.

При радиусе частицы r максимальное количество молекул стабилизатора, которое сможет уместиться на частице, равно

$$N_{acid} = \frac{4\pi r^2}{\sigma}$$

и максимальная масса стабилизатора равна

$$m_{acid} = \frac{4\pi r^2 M_{ac}}{\sigma N_A}$$

Масса частицы без стабилизатора равна

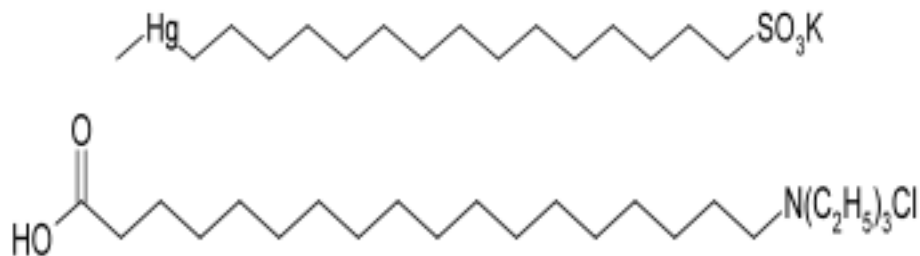
$$m_{part} = \frac{4\pi r^3}{3} \rho$$

Условие равенства массовой доли 1% запишется так:

$$\frac{m_{acid}}{m_{part} + m_{acid}} \approx \frac{m_{acid}}{m_{part}} = \frac{4\pi r^2 M_{acid}}{\sigma N_A} \left(\frac{4\pi r^3}{3} \rho \right)^{-1} = \frac{3M_{acid}}{\sigma \rho N_A} \frac{1}{r} = 0.01$$

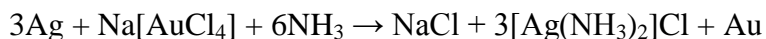
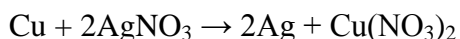
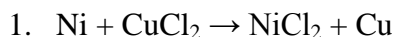
Подставляя в вышеприведенную формулу молярную массу $[M(C_{18}H_{36}O_2) = 0.284$ кг/моль] и все остальные численные данные, получаем $r \approx 0.1$ мкм.

4. В раствор следует добавить два стабилизатора:



поддерживая при этом pH около 5 с помощью буфера. Первый из них будет преимущественно связываться с сульфидом цинка (из-за сродства ртути к сере), второй – с оксидом. При этом, благодаря ионогенным группам стабилизаторов, частицы сульфида цинка примут отрицательный заряд, а оксида – положительный. Далее частицы можно разделить электрофорезом.

Матрешки (2010, школьники, химия)



Комбинация реагентов подобрана так, чтобы образовывались растворимые продукты и не было соосаждения хлорида серебра.

С этой частью задачи справилось большинство участников. Незначительные ошибки встречались только при расстановке коэффициентов и не учитывании роли аммиака в реакции замещения серебра. Без его участия образуется нерастворимый хлорид серебра, плёнка которого изолирует наночастицу и прекращает реакцию.

2. В данном случае решение должно учитывать валентность металла и его плотность.

Рассчитаем объём каждой из оболочек:

Золото – радиус частицы 40 нм. Объём – 268082 нм^3 ;

Серебро – радиус частицы 30 нм. Объём – 113097 нм^3 ;

Медь – радиус частицы 20 нм. Объём – 33510 нм^3 ;

Никель – радиус частицы 10 нм. Объём – 4189 нм^3 .

Объём золотой оболочки – 154985 нм^3 .

Объём серебряной оболочки – 79587 нм^3 .

Объём медной оболочки – 29321 нм^3 .

Найдём массу каждой оболочки:

Плотность золота = $19,32 \text{ г/см}^3$ Масса золотой оболочки – $2,99 \cdot 10^{-15} \text{ г}$;

Плотность серебра = $10,491 \text{ г/см}^3$ Масса серебряной оболочки – $8,35 \cdot 10^{-16} \text{ г}$;

Плотность меди = $8,92 \text{ г/см}^3$ Масса медной оболочки – $2,62 \cdot 10^{-16} \text{ г}$;

Плотность никеля = $8,90 \text{ г/см}^3$ Масса никелевого ядра – $3,73 \cdot 10^{-17} \text{ г}$.

Найдём химическое количество каждого металла:

$A_r(\text{Au}) = 197$ $n(\text{Au}) = 1,52 \cdot 10^{-17}$ (моль) (валентность – 3);

$A_r(\text{Ag}) = 108$ $n(\text{Ag}) = 7,73 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность – 1);

$A_r(\text{Cu}) = 63,5$ $n(\text{Cu}) = 4,13 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность – 2);

$A_r(\text{Ni}) = 59$ $n(\text{Ni}) = 6,32 \cdot 10^{-19}$ (моль) (валентность – 2);

Произведём расчёт количества каждого металла, который необходим для реакции.

Для восстановления суммарно меди, серебра и золота требуется:

$$n(\text{Ni}) = n(\text{Cu}) + n(\text{Ag})/2 + n(\text{Au}) \cdot 1,5 = 4,13 \cdot 10^{-18} + 7,73 \cdot 10^{-18}/2 + 1,52 \cdot 10^{-17} \cdot 1,5 = 3,08 \cdot 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Для восстановления суммарно серебра и золота требуется:

$$n(\text{Cu}) = n(\text{Ag})/2 + n(\text{Au}) \cdot 1,5 = 7,73 \cdot 10^{-18}/2 + 1,52 \cdot 10^{-17} \cdot 1,5 = 2,67 \cdot 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Для восстановления золота требуется:

$$n(\text{Ag}) = n(\text{Au}) * 3 = 1,52 * 10^{-17} * 3 = 4,56 * 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Произведём расчёт количества каждого металла, который получится в результате реакций:

$$n(\text{Ni})_{\text{исх}} = 3,08 * 10^{-17} + 6,32 * 10^{-19} = 3,14 * 10^{-17} \text{ (моль)};$$

$$n(\text{Cu})_{\text{исх}} = n(\text{Ni})_{\text{прореаг}} = 3,08 * 10^{-17} \text{ (моль)};$$

$$n(\text{Ag})_{\text{исх}} = n(\text{Cu})_{\text{прореаг}} * 2 = 2,67 * 10^{-17} * 2 = 5,34 * 10^{-17} \text{ (моль)}.$$

Найдём массу каждой оболочки, которая получается при реакции:

$$\text{Масса никеля} = n(\text{Ni})_{\text{исх}} * Ar(\text{Ni}) = 3,14 * 10^{-17} * 59 = 1,85 * 10^{-15} \text{ г};$$

$$\text{Масса меди} = n(\text{Cu})_{\text{исх}} * Ar(\text{Cu}) = 3,08 * 10^{-17} * 63,5 = 1,96 * 10^{-15} \text{ г};$$

$$\text{Масса серебра} = n(\text{Ag})_{\text{исх}} * Ar(\text{Ag}) = 5,34 * 10^{-17} * 108 = 5,77 * 10^{-15} \text{ г}.$$

Найдём объём каждой оболочки:

$$\text{Объём никеля} = m(\text{Ni}) / \rho(\text{Ni}) = 1,85 * 10^{-15} / 8,9 = 207865 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$\text{Объём меди} = m(\text{Cu}) / \rho(\text{Cu}) = 1,96 * 10^{-15} / 8,92 = 219730 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$\text{Объём серебра} = m(\text{Ag}) / \rho(\text{Ag}) = 5,77 * 10^{-15} / 10,491 = 549728 \text{ (нм}^3\text{)};$$

Рассчитаем объём каждой частицы:

$$\text{Объём никель} = 207865 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$\text{Объём никель+медь} = 219730 + 4189 = 223920 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$\text{Объём никель+медь+серебро} = 549728 + 33510 = 583238 \text{ (нм}^3\text{)}.$$

Рассчитаем радиус каждой частицы:

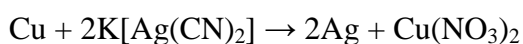
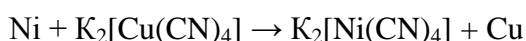
Никель – 36,75 нм,

Никель + медь – 37,67 нм,

Никель + медь + серебро – 51,83 нм.

С этой частью задачи не справился никто. Главная загвоздка была в том, что необходимо было учитывать и валентность металлов, и их плотность, и изменение объёма в зависимости от радиуса частицы. Математические выкладки объёмные, но несложные.

3. Можно использовать цианидные комплексы металлов или восстановление металлов боргидридом или гипофосфитом натрия (последовательное наращивание слоёв) Возможны и иные схемы, например:



С данным пунктом участники справились успешно. Были предложены цианидные комплексы металлов, на которых также протекало гальваническое замещение.

4. Данный пункт предполагает очень большое количество разнообразных ответов. Частицы могут проявлять интересные каталитические и оптические свойства, иметь высокую биологическую активность, могут служить зародышами для различных видов кристаллизации.

Среди ответов участников были и серьёзные и юмористические. Например, предполагалось, что такие частицы созданы просто для красоты.

Литий или дрова? (2010, школьники, химия)

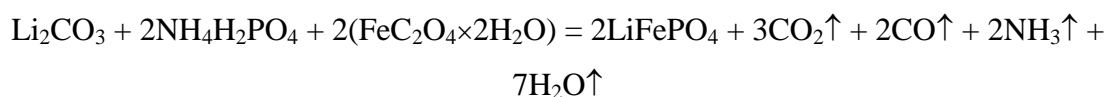
- а) Литий – один из самых легких элементов, поэтому запасенная таким образом энергия в расчете на массу материала будет больше, чем в случае использования более тяжелых элементов.

б) Катион лития – один из самых маленьких катионов, следовательно, он легко может внедряться в полости и пустоты в разнообразных каркасных и слоистых структурах.

в) Малый размер катиона лития обуславливает также его высокий коэффициент диффузии, то есть способность к быстрому перемещению внутри электродного материала и в растворе электролита.
- При зарядке аккумулятора под действием внешнего тока полуреакции (1) и (2) идут в прямом направлении, при разрядке эти процессы самопроизвольно протекают в обратном. Так как при разрядке ионы лития самопроизвольно движутся от анода к катоду через электролит, то для сохранения электронейтральности системы в том же направлении должны двигаться и электроны во внешней цепи, то есть возникает электрический ток.
- По-видимому, взрывоопасность таких устройств была связана с тем, что при зарядке аккумулятора на катоде могло происходить образование оксида CoO_2 . Так как соединения кобальта (+4) – сильнейшие окислители, а катод соприкасается с электролитом, в состав которого входят горючие органические компоненты, можно предположить, что в этом случае возможна спонтанная бурная окислительно-восстановительная реакция, что и приводило к внезапному взрыву. Поскольку железо (+3) намного более слабый окислитель, чем кобальт (+4), вероятность неконтролируемого окислительно-восстановительного процесса с участием электролита намного меньше, особенно если аккумулятор сделан на специальном промышленном производстве, а не в подпольном китайском цехе.
- 1 моль LiFePO_4 весит 157.8 г/моль и может запасти 96500 Кл/моль электричества. Учитывая, что $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \times \text{с}$ или $1000 \text{ мА} / 3600 \text{ 1/ч} = 0.278 \text{ мА} \times \text{ч}$, получим $C = 96500 \text{ Кл/моль} / 157.8 \text{ г/моль} = 611.5 \text{ Кл/г} = 170 \text{ мА} \times \text{ч/г}$.
- Очевидно, что чем меньше частицы, из которых состоит электродный материал, тем больше площадь поверхности соприкосновения электрода с раствором электролита, тем больше ионов лития могут одновременно мигрировать из раствора электролита в материал электрода и наоборот. Однако, если электрод будет состоять из отдельных частиц атомного размера, то в этом случае он не будет иметь регулярную кристаллическую структуру с полостями и каналами, куда могут

внедряться ионы лития, а будет просто аморфным телом. Поэтому наноматериалы в этом плане являются уникальными и идеальными для этих целей материалами – они обладают большой площадью поверхности и в то же время сохраняют кристаллическую структуру соответствующей фазы.

6. Обычно исходят из твердых карбоната лития, дигидрофосфата аммония и оксалата железа II (точнее, его дигидрата). Синтез проводят при нагревании в токе инертного газа (иначе произойдет окисление железа) по уравнению:

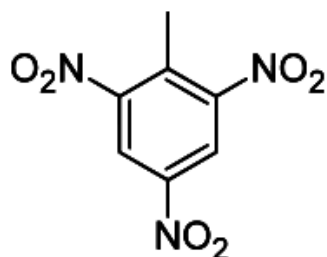


Для того, чтобы при синтезе не происходила агрегация наночастиц, в реакционную смесь добавляется какой-либо посторонний компонент. Так как еще одной важной задачей является повышение электропроводности материала, в качестве постороннего компонента выступает сажа или какие-либо органические вещества (глюкоза, крахмал, полиэтиленгликоль и т.д.). Органический компонент не дает возможность наночастицам слипаться, а при выгорании в инертной атмосфере образует сажу, обволакивающую наночастицы и повышающую тем самым электропроводность материала. Таким образом, регулируя вид и количество органического компонента, можно получить наночастицы определенного размера и формы. Еще одним способом варьирования формы наночастиц LiFePO_4 является введение неорганических добавок, например, оксидов переходных металлов. Будучи добавленными даже в небольших количествах, такие оксиды существенно влияют на фазообразование в системе, вызывая формирование наночастиц различной формы.

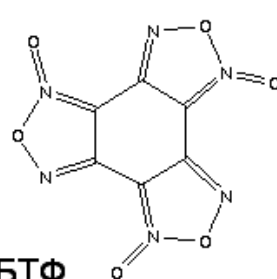
7. Исходя из условия задачи, экспериментальная емкость материала составляет $170 \times 0.95 = 161.5 \text{ мА} \times \text{ч} / \text{г} = 581 \text{ Кл} / \text{г}$. Тогда общая энергия, необходимая для работы ноутбука, равна $581 \text{ Кл} / \text{г} \times 3000 \text{ г} \times 3.5 \text{ В} = 6100500 \text{ Дж}$. Полезная теплота сгорания дров составляет $10^6 \text{ Дж} / \text{кг} \times 0.25 = 250000 \text{ Дж} / \text{кг}$. Тогда масса дров равна $6100500 \text{ Дж} / 250000 \text{ Дж} / \text{кг} = 24.4 \text{ кг}$.

Боевой наноалмаз (2010, школьники, химия)

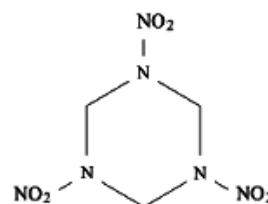
1. Дымный порох	$\text{KNO}_3, \text{S}, \text{C}$
ТНТ (тринитротолуол)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$
БТФ (бензотрифуроксан)	$\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$
Гексоген (циклотриметилентринитрамин)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$
Нитроглицерин	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$
Пироксилин (тринитрат целлюлозы)	$\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5$



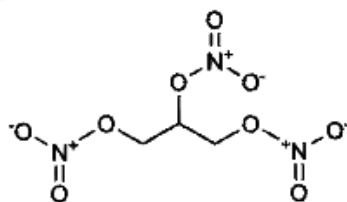
ТНТ



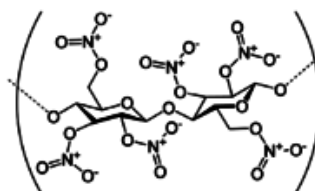
БТФ



Гексоген



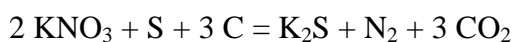
нитроглицерин



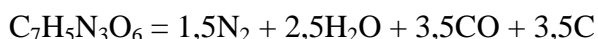
пироксилин

Необходимым условием получения наноалмазов является выделение при взрыве существенных количеств углерода. Запишем уравнения реакций:

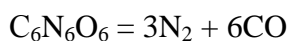
а) Дымный порох



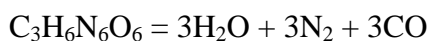
б) ТНТ (тринитротолуол)



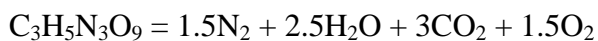
в) БТФ (бензотрифуроксан)



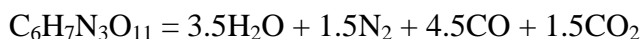
г) Гексоген (циклотриметилентринитрамин)



д) Нитроглицерин



е) Пироксилин (тринитратцеллюлозы), $\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5$



Таким образом, только при взрыве ТНТ наблюдается образование углерода.

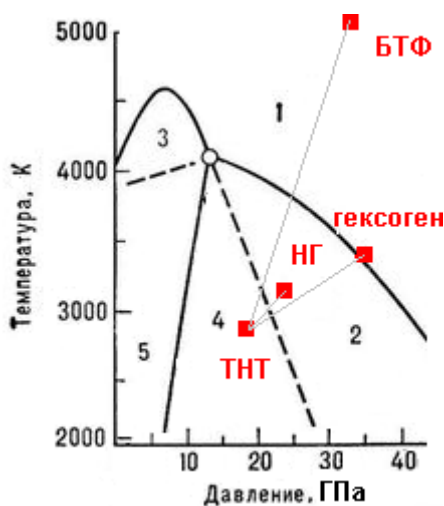
2. Первый компонент служит источником углерода – это ТНТ. Отметим на диаграмме точками условия взрыва индивидуальных ВВ.

Порох не подходит, т.к. он сместит условия взрыва в область устойчивости графита.

Нитроглицерин по характеристикам мало отличается от ТНТ, но образует при взрыве окислительную атмосферу (кислород), что отрицательно скажется на условиях роста наноалмазов.

Параметры взрыва смеси БТФ и ТНТ могут выйти за верхнюю границу области существования алмаза.

Гексоген – лучший второй компонент. При взрыве формирует инертную атмосферу и «переводит» условия взрыва из области возможного метастабильного существования графита в область стабильности алмаза.



3. Попадая на воздух, раскаленные частицы сгорают. Если что-то и останется, «добыть» весомые количества наноалмазов, рассеянных и смешанных с землей, будет крайне сложно. Приведенное утверждение больше походит на шутку.

4. Да, можно. Кроме детонационного синтеза также широко применяются:

- синтез при сверхвысоких давлениях и температурах (нагревание при статическом давлении);
- электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона;
- химическое осаждение углеродсодержащего пара при высоких температурах и давлениях (CVD);
- получение из суспензии графита в органическом растворителе при ультразвуковой обработке (давление 1 атм., комнатная температура).

Примеры описания методов:

Нагрев при статическом давлении. Метод, максимально приближенный к предполагаемой природной схеме возникновения алмазов. Условия синтеза (Т, р), как правило, отвечают нижней границе существования объемной фазы алмаза, чтобы ограничить скорость роста и получить наноразмерные частицы.

CVD (химическое осаждение из газовой фазы): представляет собой пропускание смеси углерод-содержащего газа (чаще метан, может быть с примесью СО, иногда используют С₆₀) с водородом (реже – азотом) через кварцевую трубку с подложкой для роста наноалмазов. Нагрев смеси производится при помощи ультразвука, что вызывает распад, как метана, так и водорода с образованием простых веществ. Далее углерод осаждается на подложку, причем, не смотря на то, что графита получается больше, чем алмазов, графит взаимодействует с водородом и, таким образом, удаляется из рабочей камеры.

5. Положительно оценивались любые разумные предложения по использованию наноалмазов.
- в качестве сорбентов, катализаторов, неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);
 - как компонент смазок, машинных масел, полировочных композиций;
 - как добавка к электролитическим и другим осадительным ваннам;
 - введение в композитные электрохимические покрытия для повышения износостойкости, адгезии к покрываемой поверхности, антикоррозионной стойкости, увеличения микротвердости, снижения коэффициента трения, уменьшения пористости;
 - введение в полимерные материалы для увеличения прочности резин, роста степени вулканизации и когезионной прочности;
 - доставка лекарств в больные клетки (не вызывают воспаление клетки после выпуска лечебного препарата);
 - в медицине: как катализатор дезактивации микотоксинов, в составе комплексного контраста для магнитно-резонансной томографии;
 - и т.д.

Клинок Саландина (2010, школьники, химия)

1. Вуц – это высокоуглеродная («дамасская») сталь (1,2 – 2 % C), состоящая из цементита (Fe_3C) (и как считают некоторые оптимисты нанотехнологических подходов - углеродных нанотрубок), распределенных в матрице из мартенсита.
2. Дамасские клинки твердые и упругие.
3. Крица – это железо, которое получали восстановлением минералов железа углем в горне. Крицу очищали от шлаков и карбидов ковкой. Она представляла собой мягкое железо, содержащее небольшое количество углерода.
4. При температуре белого каления (1200 °С) железо науглероживали. Тигель закрывали крышкой во избежание попадания кислорода. При этой температуре железо переходит в гамма-модификацию, оставаясь твердым. Гамма-железо способно растворять значительно больше углерода, чем альфа-железо, устойчивое при комнатной температуре. По мере растворения углерода в железе температура его плавления понижается. Как только доля углерода в гамма-железе достигает 2 %, железо начинает плавиться при 1200 °С, что мастер и определял по появлению хлюпающего звука. Этот звук означает – железо поглотило необходимое количество углерода.
5. Медленное охлаждение проводят с целью обеспечить равномерное распределение углерода в стали. Когда температура опускается ниже 700°С, часть углерода выделяется в виде цементита – карбида железа, который образует сетку, окружающую твердый раствор железа в альфа-железе (аустенит). Сетка цементита придает вуцу хрупкость. Чтобы сделать вуц не только твердым, но и упругим, необходимо раздробить эту сетку. Для этого заготовку нагревают примерно до 800 °С (цвет металла вишневый, соответствует благородному пурпуру).
6. Горячий металл (в нем железо опять перешло в гамма-модификацию) становится ковким. Ковка позволяет разрушить сетку цементита, сделать изделие менее хрупким.
7. Клинок вонзали в тело раба с целью закалки – быстрого охлаждения. Уже давно для это используют воду или слабый раствор поваренной соли. Закалка приводит к тому, что железо не успевает перейти в альфа-форму, а образует мартенсит – вытянутую тетрагональную структуру, в которой больше места для углерода. Отдельные зерна мартенсита разделены кристаллами цементита (остатками цементитной сетки) и связаны («сцементированы») углеродными нанотрубками, которые при ковке в отличие от хрупкого цементита не разрушаются.

8. Красивый узор клинков проявляется при травлении поверхности кислотами и полировке. Он образован разрушенной сеткой из цементита.

Эти ответы очень упрощенно отражают лишь малую долю научных, материаловедческих и химических, открытий, сделанных за всю историю человечества при получении материалов на основе железа. Это и искусство, и наука, и технология. Реальная картина сложна, красива и многогранна.

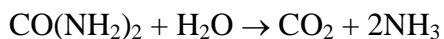
Биомиметические сенсоры (2010, школьники, химия)

1. «В основе биомиметических сенсоров на диоксины лежит взаимодействие диоксинов с синтетическими олигопептидами. Фактически речь идет о создании прототипа рецептора Ah, реагирующего на ароматические углеводороды в живых клетках. Высокая селективность такого рецептора навела ученых на мысль о создании его искусственного аналога, служащего для определения диоксинов. Строение комплекса AhRdioxin, образуемого при взаимодействии рецептора с диоксином, пока не определено, что не позволяет однозначно описать механизм его действия и затрудняет направленный поиск синтетического аналога. В качестве основы для создания рецептора вначале использовали трипептид Phe-Gln-Gly, а затем – серию пентапептидов, например, Asn-Phe-Gly-Gln-Ile. Для создания устройства прибегают к хемосорбции этих веществ, по аналогии с хемосорбцией тиолов на поверхности золота. С этой целью последовательность аминокислотных фрагментов по краям дополняется остатками серасодержащей аминокислоты цистеина, которая взаимодействует с тонким слоем золота, напыленным на микрокристалл кварца микровесов. Иммобилизацию пептидов A, B и C проводили погружением покрытой золотом кварцевой пластинки в 1mM водно-этанольный раствор (1:1 по объему) при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч. Взаимодействие иммобилизованного пептида с диоксином носит электростатический характер и приводит к увеличению массы кристалла кварца. Это увеличение массы, соответствующее связыванию диоксинов олигопептидом, фиксируют как изменение резонансной частоты кварцевого кристалла»
2. Биомиметика (от лат. bios – жизнь, и mimesis – подражание) – подход к созданию технологических устройств, идея и основные элементы которых заимствованы из живой природы. Примером биомиметики служит создание полимерных материалов, имитирующих нановолоски на коже некоторых пресмыкающихся, благодаря которым они удерживаются на гладких поверхностях.
3. Слой золота наносят на кварцевую поверхность с целью иммобилизации пептида, который не взаимодействует с кварцем.
4. Образующийся монослой пептида иммобилизуется на поверхности благодаря взаимодействию атомов золота с тиольными группами пептида.
5. 120
6. $1 \text{ мм}^2 = 10^6 \text{ мкм}^2$, поэтому на каждой стороне пластинки иммобилизовано 10^{10} пентапептидов. Предполагаем, что каждый пентапептид связывается с одной молекулой диоксина ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$, $M = 322 \text{ г/моль}$).

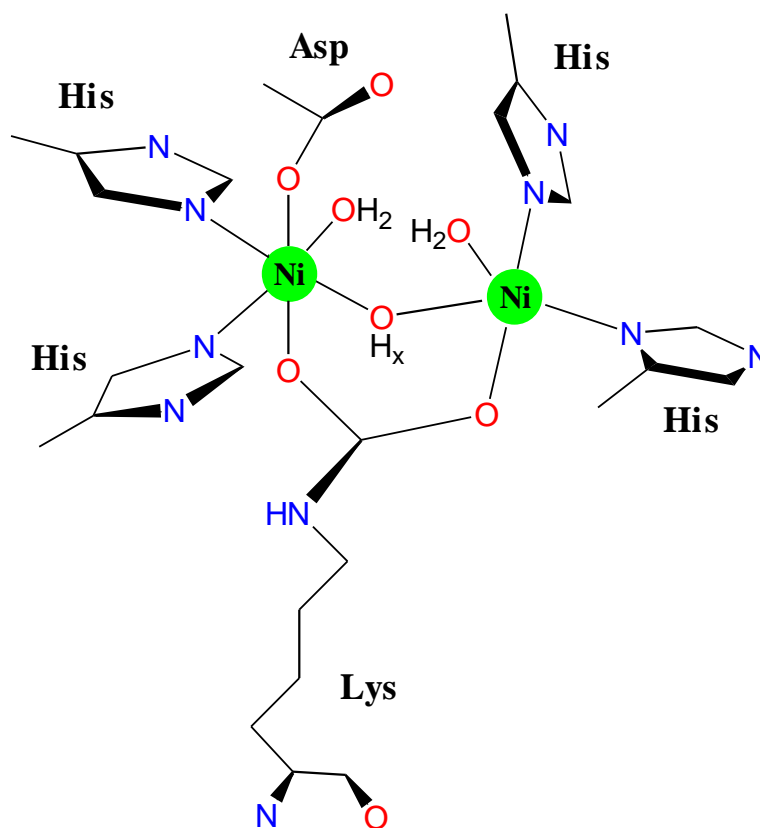
$$m(\Gamma) = (N \cdot M) / N_A = (2 \cdot 10^{10} \cdot 322 \text{ г/моль}) / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 1,08 \cdot 10^{-11} \text{ г}$$

Бионанокатализаторы в каждом из нас (2010, школьники, химия)

1. Фермент уреазы – гидролитический фермент из группы амидаз, обладающий специфическим свойством разлагать мочевины на углекислый газ и аммиак:



2. Активный центр уреазы содержит два иона Ni^{2+} , один из ионов (к.ч.=6) координирован двумя остатками гистидина, остатком аспрагина, мостиковым атомом кислорода, молекулой воды и атомом кислорода лизинового остатка; другой (к. ч. =5) координирован двумя остатками гистидина, молекулой воды, мостиковым атомом кислорода и кислородом и атомом кислорода лизинового остатка.



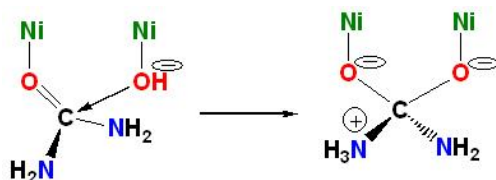
Активный центр

Присоединение
мочевины

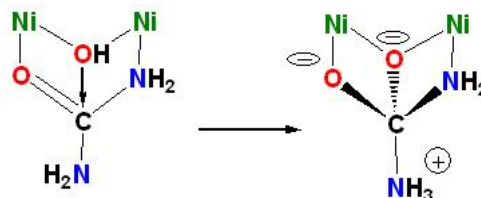
Переходное состояние

Механизм ферментативного действия уреазы:

- Монодентное связывание и активация

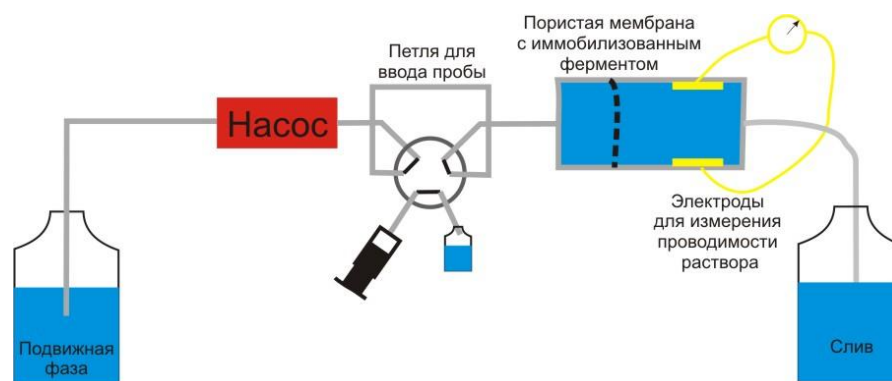


- Бидентатное связывание и активация



Карбамат

3. Принципиальная схема сенсора на основе уреазы:



В качестве подвижной фазы используется вода, ввод пробы осуществляется при помощи петли, проба с подвижной фазой проходит через пористую мембрану с иммобилизованной уреазой. При прохождении мочевины через мембрану происходит её гидролиз в результате чего в растворе образуются ионы NH_4^+ и CO_3^{2-} , которые увеличивают проводимость раствора. Сенсорным сигналом служит величина проводимости раствора. Иммобилизация фермента на пористой матрице необходима, поскольку в данном случае вся проба проходит через поры и взаимодействует с ферментом, что резко повышает чувствительность сенсора.

4. Различают два основных метода иммобилизации: физический и химический.

При физической иммобилизации фермент не связан с носителем ковалентными связями, различают 4 типа физической иммобилизации:

- Адсорбция на нерастворимых носителях. В данном случае иммобилизация проводится путем контакта водного раствора, содержащего фермент, с твердой подложкой. После отмывания подложки от неадсорбированного белка иммобилизованный фермент готов к использованию. Белок

удерживается на поверхности подложки за счет невалентных взаимодействий.

- Включение в поры геля, молекулы фермента включаются в трехмерную сетку из тесно переплетенных полимерных цепей, образующих гель. Среднее расстояние между цепями в геле меньше размера молекулы включенного фермента, поэтому он не может покинуть полимерную матрицу и выйти в окружающий раствор.
- Пространственное отделение фермента от остального объема реакционной смеси с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны) общий принцип иммобилизации с использованием мембраны заключается в том, что водный раствор фермента отделяется от водного раствора субстрата мембраной, которая может пропускать небольшие молекулы субстрата, но не пропускает большие молекулы фермента.
- Включение в двухфазную среду, где фермент растворим только в одной из фаз.

К достоинствам физической иммобилизации следует отнести достаточную простоту и доступность данных методов, а также их универсальность. К недостаткам применения физических методов иммобилизации следует отнести слабую связь между ферментом и поверхностью (в случае адсорбционной иммобилизации) снижение каталитической активности иммобилизованного фермента за счет затрудненной диффузии и невозможность проведения ферментативных реакций с участием высокомолекулярных субстратов (в случае иммобилизации в геле или пространственного отделения фермента), а также необходимость последующего разделения фаз, в случае использования двухфазной системы.

Химические методы иммобилизации позволяют создать более прочную связь фермент-субстрат, которая оказывается устойчивой в более широком диапазоне рН, концентраций других веществ, что в свою очередь, позволяет избежать десорбции фермента и загрязнения им целевых продуктов каталитической реакции. Однако химическая иммобилизация требует специфических реагентов и более сложного процесса изготовления образца. Прежде всего, необходим якорь – вещество, которое может образовывать прочные ковалентные связи, как с ферментом, так и с носителем. В качестве якоря может использоваться глутаральдегид.

Для создания стабильного сенсора можно применить подход физической иммобилизации путем пространственного отделения фермента от остального объема раствора с помощью нанопористой мембраны. Такая мембрана может быть изготовлена из мезопористого оксида кремния, либо из анодного оксида алюминия, при этом диаметр пор мембраны должен быть меньше диаметра глобулы уреазы в растворе. Также можно применить подход связанный с химической иммобилизацией фермента в пористой матрице, например в порах анодного оксида алюминия, что в значительной степени повысит чувствительность сенсора.

Шпионская история (2010, конструкционные материалы)

Задача в целом была несложной по химическим превращениям и описанным веществам, но полностью решили её только два человека. Большинству участников помешал шаблон мышления, привитый знаниями об основных конструкционных материалах, то есть упоминание слова бетон. Материал, зашифрованный в условии, называется металлобетон, и он был специально разработан для защиты персонала на атомных станциях. Он эффективно поглощает ионизирующее излучение (кроме нейтронов) и способен выдерживать огромные ударные нагрузки. Ещё одним достоинством является невозможность обрушения конструкции даже при очень серьёзных повреждениях. К явным недостаткам относится высокая теплопроводность и низкая жаростойкость этого материала.

1. Из-за броуновского движения. Наночастицы магнетита перемещались в растворе и теряли упорядоченность, приобретённую при действии внешнего магнитного поля. Это явление называется суперпарамагнетизм. В исходном образце бетона частицы были закреплены в матрице и не перемещались. Поэтому они сохраняли остаточную намагниченность.

Большинство участников не смогли решить этот пункт. В принципе, он решался только после установления состава магнитного материала (чёрный цвет, образует рыжевато-коричневый раствор и красный остаток после прокаливания – это признаки соединений железа) и учёта его размеров (15 нм, указано в задаче). Зная, что это магнетит, можно было отыскать описание явлений суперпарамагнетизма магнитных материалов.

2. Смесь магнетита и алюминия – это термит. Зажигательное оружие.
То, что это термит (причём классический!) устанавливалось только после определения состава, то есть установления, что в состав входит магнетит и алюминий. С этим справились два человека.
3. Основных способов два: диализ и ультрафильтрация с промывкой дистиллированной водой. Осаждение спиртом (или иным растворителем) здесь малоприспособно, так как осаждаются также алюминат натрия.
На этот пункт многие участники привели правильные ответы, не установив состава материала. Все они засчитывались, так как методы обессоливания, в общем, универсальны.
4. Вещество, растворимое и в кислоте и в щёлочи с выделением газа, к тому же пластичное, – это, скорее всего алюминий.

Чёрная магнитная суспензия, растворимая в кислоте с образованием желто-коричневого раствора – оксид железа. При прокаливании превращается в ярко-красный оксид. И гидроксид алюминия и гидроксиды железа не растворимы в водном аммиаке. По данным задачи определить оксид алюминия можно только после расчёта выделившегося газа.

Компоненты: магнетит, алюминий, оксид алюминия.

Структура: зёрна магнетита покрыты оболочкой оксида алюминия. Всё помещено в алюминиевую матрицу.

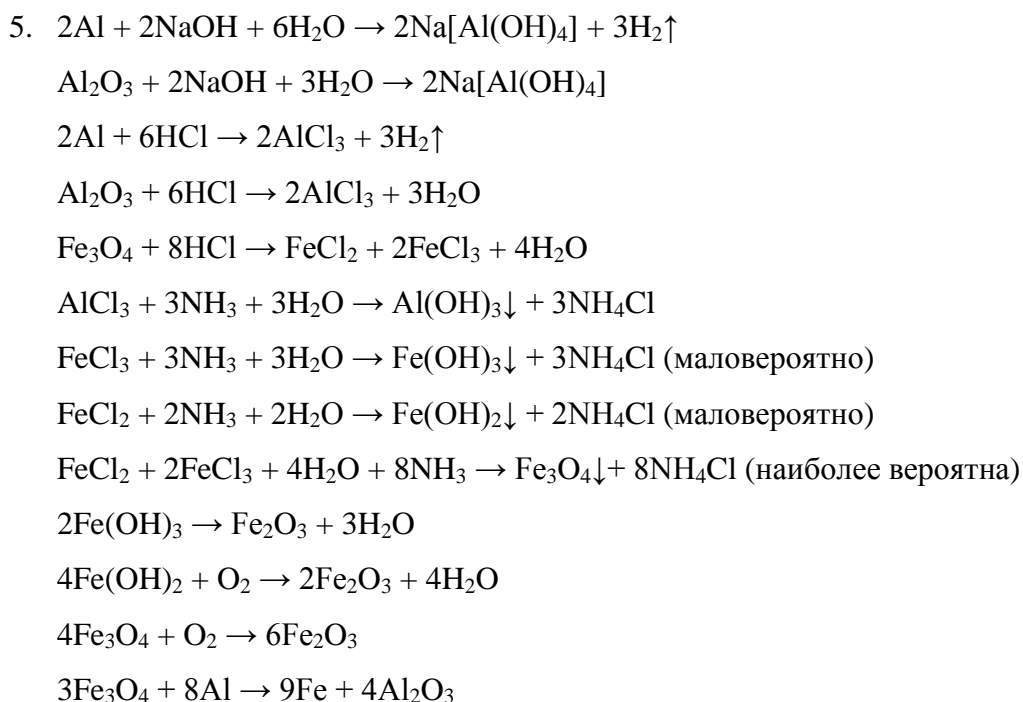
Назначение: Магнетит – высокая твёрдость и прочность бетона, ослабление магнитного удара, задерживание радиации (кроме нейтронов)

Оксид алюминия – оболочка, предотвращающая реакцию алюминия и магнетита.

Промежуточный слой обеспечивающий адгезию магнетита и алюминия.

Алюминий – металлическая матрица. Обеспечивает вязкость и пластичность бетона, гасит механические удары, при условии заземления – защита от электрического разряда.

Полностью ответить на этот вопрос не смог никто. Были решения, установившие количественный и качественный состав материала. Полное же назначение каждого компонента приведено не было. Этот пункт был облегчен в оценивании, так как некоторые аспекты требуют глубоких специальных знаний, на поиск которых у участников не хватило бы времени.



В решениях участников также приводились дополнительные реакции между оксидами железа и алюминия при прокаливании. Это является дополнением к авторскому решению.

6. Простой расчёт показывает, что в образце 200 мг алюминия, 700 мг магнетита и 100 мг оксида алюминия. Для расчёта необходимы значения плотности оксида алюминия и магнетита и расчёт размера частиц магнетита.

Плотность оксида алюминия равна $3,99 \text{ г/см}^3$.

Плотность магнетита – $5,18 \text{ г/см}^3$.

Объём частиц магнетита $= 4 \cdot \pi \cdot r^3 / 3 = 1767 \text{ нм}^3$.

Масса частиц магнетита равна $9,15 \cdot 10^{-18} \text{ г}$.

Количество частиц в грамме бетона равно $7,65 \cdot 10^{16}$ штук.

На каждую из них приходится $1,31 \cdot 10^{-18} \text{ г}$ оксида алюминия

Объём оксида алюминия равен $1,31 \cdot 10^{-18} / 3,99 \cdot 10^{-21} = 327,7 \text{ нм}^3$.

Общий объём покрытой частицы равен 2095 нм^3 .

Радиус частицы равен $7,94 \text{ нм}$.

Радиус магнетита равен $7,5 \text{ нм}$.

Толщина оболочки $0,44 \text{ нм}$.

Подобные решения были приведены и у двух участников. Решения, в которых описывались полианилин, полистирол и другие материалы, засчитаны не были.

7. Нельзя, у него слишком высокая теплопроводность. Данное помещение будет невозможно обогреть

Последние два пункта были относительно простыми, и многие участники смогли правильно ответить на эти вопросы. Нейтронное излучение хорошо задерживается лёгкими атомами, такими как водород, углерод, бор, кислород. Тяжёлые атомы задерживают его только в том случае, если энергетика нейтрона позволяет пройти ядерной реакции.

8. Нейтронное излучение будет задерживаться значительно слабее, чем остальные виды.

Общие замечания по задаче. Задачу необходимо было решать с точки зрения химика, увидевшего типичную задачу на расшифровку веществ. По уровню сложности (с точки зрения химических превращений) она ненамного отличается от уровня олимпиад школьников. Ключевым моментом в задаче была именно расшифровка составляющих компонентов, после чего легко решались остальные пункты.

Второй момент задачи был специально рассчитан на психологию материаловедов. Упоминание термина “бетон” сбивало с толку и приводило к заведомо неправильному решению.

Юный нанотехнолог (2010, конструкционные материалы)

1. По проводнику пропускается большой ток, что вызывает его мгновенный разогрев и испарение. Конденсация паров металла приводит к получению наночастиц. Малоперспективен. Большой расход энергии, низкие выходы продукта. Необходимость использовать инертный газ.
2. Нерационально, но возможно. Вообще, обычный титан – довольно мягкий металл. Шары из него будут давать значительный натир и загрязнять материал. В данном случае это несущественно, так как компоненты имеют размеры порядка нанометров и твёрдость сопоставимую, или меньшую чем титан.
3. Образовался оксид алюминия, который препятствует спеканию материала.
4. Пропускание аргона через раскалённую магниевую стружку, поглощение щелочным раствором пирогаллола или иным нелетучим восстановителем.
5. Состав: кремнезём, загрязнённый оксидом алюминия или муллитом, карбиды алюминия, алюминий. Внешний вид – скорее всего мутный непрозрачный материал с вкраплениями капель и потёков металла разного размера.

Свойства – Термическая устойчивость вообще отсутствует, материал будет разрушаться при любом режиме нагрева. Хрупкий, устойчивость к удару лишь немного выше, чем у кварца при ударе будет полностью раскалываться на отдельные осколки. Ток проводить не должен. Химическая устойчивость сопоставима с кварцем.

Причины таких свойств – Алюминий имеет температуру плавления 660 градусов. Кварц приобретает вязкотекучесть только при температуре выше 1500. Значит, введение металлической сетки в расплав кварца вызовет её мгновенное плавление. Поверхностное натяжение жидкого металла велико и расплав будет собираться в капли. При этом углерод будет реагировать в алюминии с образованием карбидов. Композит алюминия и нанотрубок превратится в раствор карбида алюминия в алюминии. Плавление кварца в алундовом тигле приведёт к его разъеданию и частичному растворению в расплаве. Далее вероятно образование фазы муллита, который придаст материалу непрозрачность. Термическая неустойчивость объясняется очень большим различием коэффициентов термического расширения алюминия и кварца. При нагреве расширяющиеся вкрапления алюминия будут разрывать материал.

Двуликий Янус (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

1. На полусфере, покрытой платиной, будет протекать реакция разложения пероксида водорода:



На каталитической поверхности частицы (платина) будет наблюдаться более высокая концентрация кислорода, по сравнению с некаталитической поверхностью.

2. Синтез таких частиц включает следующие основные этапы (рис. 2):
 - 1) на подложку осаждают монослой частиц диоксида кремния;
 - 2) поверхность частиц, расположенную над подложкой, покрывают слоем металла (платины);
 - 3) полученные частицы отделяют от подложки.

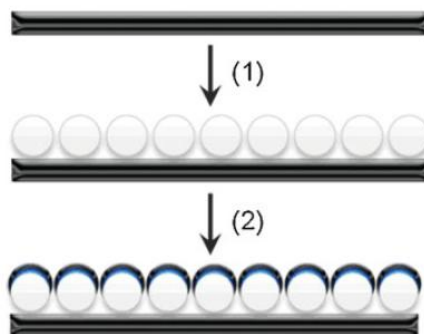


Рис. 2. Схема получения рассматриваемых в задаче частиц.

Данная методика является одним из простейших способов синтеза частиц-янусов. В общем случае, бифункциональные (и подобные им) частицы получают путем асимметризации исходных симметричных частиц, т.е. путем проведения определенных химических или физико-химических процессов, позволяющих изменить симметрию элементов частиц-прекурсоров. Такие подходы могут быть классифицированы на 4 группы:

- 1) топоселективная модификация поверхности;
- 2) самосборка с использованием темплатов;
- 3) управляемое разделение фаз;
- 4) контролируемое поверхностное зародышеобразование.

Помимо перечисленных, существует также метод с использованием микрожидкостных установок. Общая схема получения бифункциональных частиц приведена на рис. 3.

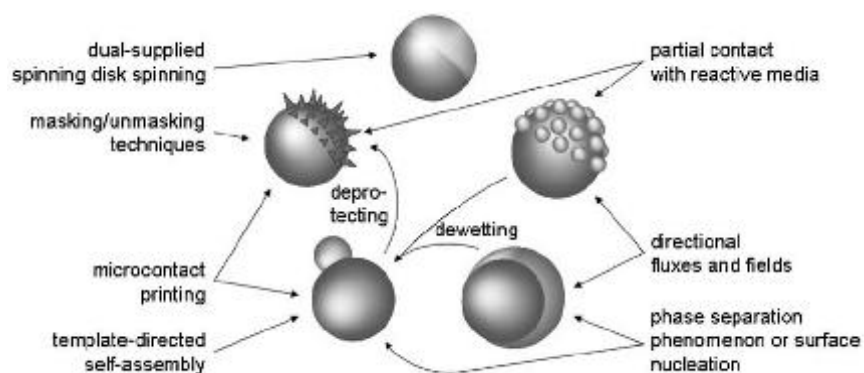


Рис. 3. Схематическое изображение методов синтеза частиц-янусов.

3. Растворяющийся кислород диффундирует в пузырек, вызывая его рост до тех пор, пока выталкивающая сила и поверхностная адгезия компенсируют друг друга. Рост пузырька продолжается до достижения радиуса R_d , далее происходит отрыв пузырька от поверхности, что способствует изменению импульса и приводит к тому, что движущая сила направлена противоположно каталитической поверхности. В процессе отрыва пузырька от поверхности его форма искажена, начальная скорость отрыва отлична от нуля и имеет горизонтальную составляющую, как показано на рис. 1а; вертикальная составляющая скомпенсирована гравитационной силой.

Т.к. катализатор не расходуется в ходе реакции, после отрыва одного пузырька от поверхности появится новый пузырек, который вновь оторвется и т.д. Это будет продолжаться до тех пор, пока в системе присутствует пероксид водорода. Такой наномотор будет непрерывно двигаться в растворе за счет непрерывного изменения импульса, вызванного струей кислородных пузырьков.

Для простоты предположим, что объемная концентрация пероксида водорода остается постоянной в ходе реакции и что пузырек сохраняет свою форму и объем после отрыва. Также будет рассматривать только скорость пузырька в горизонтальном направлении. В устойчивом состоянии $dv/dt = 0$ and $dM/dt = 0$ (где M – масса системы коллоид–пузырек – не изменяется в связи с равновесием каталитической реакции и отрыва пузырька) \vec{F}_{drive} возникает из-за силы реакции, вызванной отделением пузырьков, сбалансированной силой вязкостного сопротивления \vec{F}_{drag} и способствующей достижению постоянной горизонтальной скорости v :

$$F_{drive} = N \frac{\Delta m}{\Delta t} (v_o - v), \quad (1)$$

где N – число пузырьков, оторвавшихся от поверхности, Δm – изменение массы, вызванное одним пузырьком, Δt – среднее время роста пузырька до отрыва и v_o –

начальная горизонтальная скорость отделяющегося пузырька, которая может зависеть от плотности окружающей жидкости и ускорения свободного падения. Правая часть формулы (1) обусловлена изменением импульса в пузырьках. Для сферической частицы $\vec{F}_{drag} = 6\pi\mu a v$, где a – радиус коллоидной частицы и μ – вязкость жидкости. Скорость коллоидной частицы можно переписать в виде: $v = N(\Delta m/\Delta t)v_o/[6\pi\mu a + (\Delta m/\Delta t)]$. В общем случае $6\pi\mu a \gg N(\Delta m/\Delta t)$ (для сферы с диаметром 2,0 мкм, $6\pi\mu a \sim 10^{-9}$ кг/с для воды и $N(\Delta m/\Delta t) \sim 10^{-22}$ кг/с – данные Рахтон с коллегами, измеривших скорость образования кислорода на единицу поверхности Pt катализатора в 3,7% растворе пероксида водорода, которая составила $8,4 \cdot 10^{-8}$ моль/см²·с), поэтому

$$v \approx N \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{v_o}{6\pi\mu a}. \quad (2)$$

Т.к. число Рейнольдса для системы пузырьков очень мало, можно пренебречь эффектом потока жидкости, возникающим в результате вытеснения пузырька. Для оценки средней скорости отрыва пузырька используем простую модель роста пузырька. Предположим, что O₂ внутри пузырька – идеальный газ с постоянным давлением P и изменяющимся объемом V в течение его роста, т.е. $pV = nR_gT$, где R_g – универсальная газовая постоянная, T – температура и n – количество молей O₂. Радиус пузырька определяется уравнением:

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{R_gT}{P} \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn}{dt} = \frac{R_gT}{P} r, \quad (3)$$

где r – скорость каталитической реакции, отражающей диффузию молярного потока кислорода внутрь пузырька. Т.к. мы предположили, что система находится в устойчивом состоянии, r постоянна и определяется скоростью адсорбированного на поверхность катализатора пероксида водорода, так же как и константа скорости каталитической реакции k . Предполагая, что адсорбция H₂O₂ соответствует изотерме Ленгмюра, скорость каталитической реакции можно записать в виде

$$r = \frac{k\alpha c}{1+\alpha c}, \quad (4)$$

где c – концентрация H₂O₂ и α – константа адсорбции Ленгмюра. Объединяя (3) и (4), получим

$$R(t) - R_o = \frac{R_gT}{P} \frac{k\alpha c}{1+\alpha c} \Delta t. \quad (5)$$

Из (5) можно определить среднее время роста пузырька от R_o до R_d , тогда средняя скорость изменения массы

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{4\pi\rho_{O_2}(R_d^3 - R_o^3)R_gT}{3P[R(t) - R_o]} \frac{k\alpha c}{1+\alpha c}, \quad (6)$$

где ρ_{O_2} – плотность кислорода. В уравнении (6) R_o определяется насыщенной концентрацией кислорода и поверхностным натяжением жидкости γ : $R_o = 2\gamma k / (c_s - c_{eq})$, где k – постоянная Генри, c_s – насыщенная концентрация кислорода для зародышеобразования пузырька и c_{eq} – растворимость кислорода. Учитывая R_d γ , что было установлено численно в ряде работ, объединяя (2) и (6), получим выражение для частоты вращения ν с учетом концентрации H_2O_2 и поверхностного натяжения

$$\nu \propto N \frac{R_g T \rho_{O_2} v_o}{\mu a P} \gamma^2 \frac{k \alpha c}{1 + \alpha c}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что частота вращения пропорциональна γ^2 , а также зависит от концентрации пероксида водорода c .

4. В литературе описаны 2 типа траекторий движения таких частиц в растворе пероксида водорода: а) квазилинейная и б) квазициркулярная (криволинейная) (рис. 4).

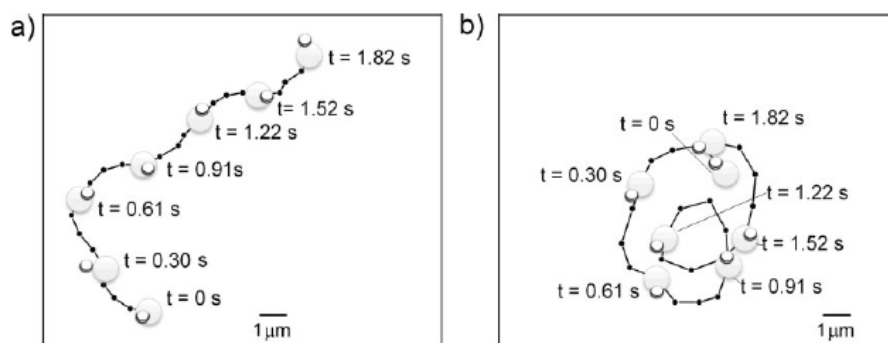


Рис. 4. Траектории движения частиц: а) квазилинейная, б) квазициркулярная.

Согласно механизму, основанному на движении за счет образования пузырьков, частицы должны двигаться в сторону полусфер, покрытых платиной.

5. Среди основных областей применения частиц-янусов можно выделить следующие:
- 1) биомедицинские применения;
 - 2) устройства переключения (электронная бумага – электрически анизотропные частицы-янусы с белыми и черными пигментами в полусферах);
 - 3) эффективные оптические датчики биологических взаимодействий или реологических измерений в замкнутом пространстве (создание устройств от точного нановискозиметра до нанотермометра, а также различных (био)химических сенсоров);
 - 4) в качестве стабилизаторов эмульсий, особых ПАВ (в случае, когда одна полусфера гидрофильная, а другая – гидрофобная);
 - 5) в качестве строительных блоков для сборки иерархических суперструктур.

Молекулярные переключатели (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

1. *A:*

1-амино-2,5-дибромбензол

2,5-диброманилин

B:

ангидрид этановой кислоты

уксусный ангидрид

или хлорангидрид (как вариант проведения реакции)

C:

N-(2,5-дибром-4-нитрофенил)ацетамид

1-(N-ацетиламино)-2,5-дибромбензол

D:

HNO₃, азотная кислота

E:

H₂SO₄, серная кислота

F:

N-(2,5-дибром-4-нитрофенил)ацетамид

1-(N-ацетиламино)-2,5-дибром-4-нитробензол

G:

N-[2-бром-4-нитро-5-(фенилэтинил)фенил]ацетамид

1-(N-ацетиламино)-2-бром-4-нитро-5-(2-фенилэтинил)бензол

H:

2-бром-4-нитро-5-(фенилэтинил)анилин

1-амино-2-бром-4-нитро-5-(2-фенилэтинил)бензол

K:

S-(4((2-амино-5-нитро-4-(фенилэтинил)фенил)этинил)фенил) этантиоат

2'-амино-4-фенилэтинил-4'-фенилэтинил-5'-нитро-1-(тиоацетил)бензол

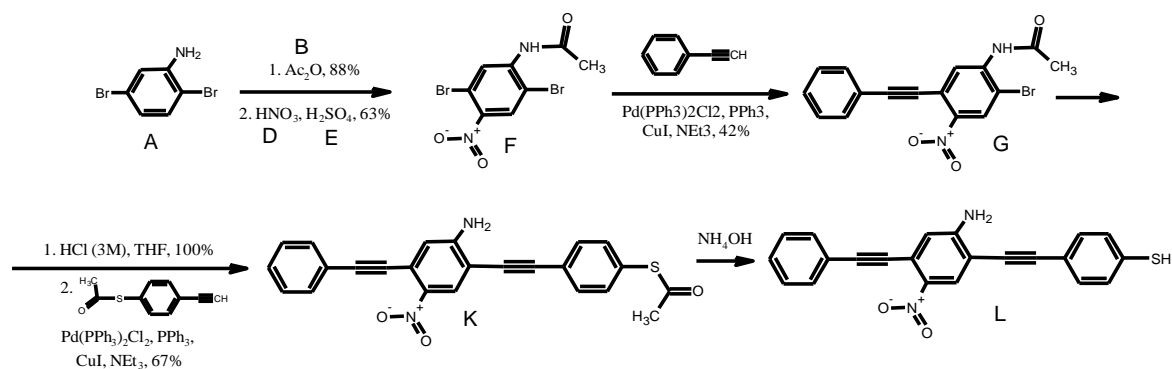
1-амино-2-(2-(4-(S-ацетилмеркапто)фенил)этинил)-4-нитро-5-(2-фенилэтинил)бензол

L:

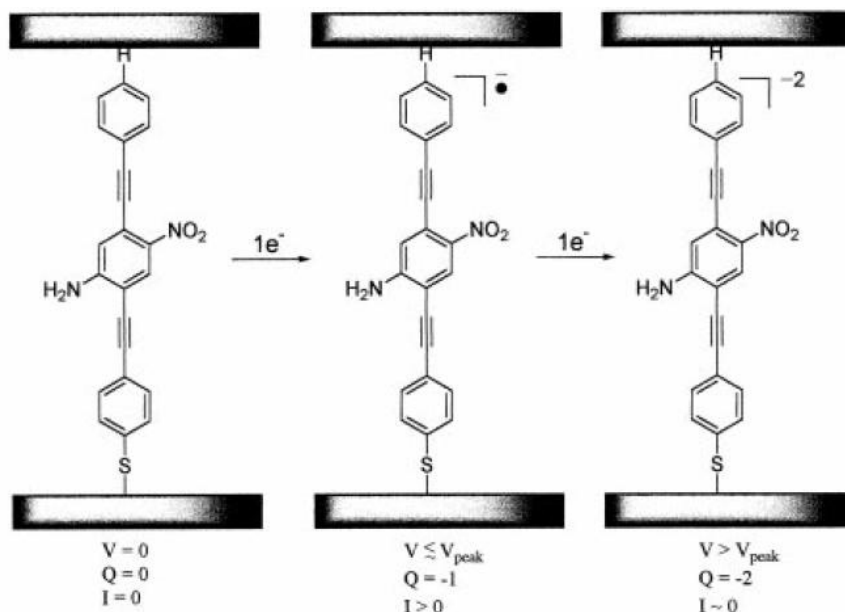
4-((2-амино-5-нитро-4-(фенилэтинил)фенил)этинил)бензотиол

2'-амино-4-фенилэтинил-4'-фенилэтинил-5'-нитро-1-бензотиол

1-амино-2-(2-(4-ацетилмеркапто)фенил)этинил)-4-нитро-5-(2-фенилэтинил)бензол



2. Это было сделано для того, чтобы в процессе самосборки монослоя образовывалось как можно меньше дефектов упаковки, которые могли бы (потенциально) повлиять на проводимость данного слоя.
3. Пик на ВАХ исчезнет. Пропадёт контакт между золотыми электродами, т.к. защитная группа будет играть роль «изолятора». Таким образом, система π -связей, по которой должен течь ток будет отделена от электрода слоем диэлектрика.
4. До пика одноэлектронное окисление с образованием анион-радикала, который проводит электрический ток, а затем образование бианиона, который является изолятором (см. рис).



5. Уменьшится величина пика вплоть до полного исчезновения ($I = 0$).
6. Отрицательное дифференциальное сопротивление – свойство отдельных элементов или узлов электрических цепей, проявляющееся в возникновении на вольтамперной характеристике участка, где напряжение V уменьшается при увеличении протекающего тока I ($dV/dI = R < 0$). С точки зрения радиотехники такие элементы являются активными, позволяющими трансформировать энергию

источника питания в незатухающие колебания. Такие элементы можно также использовать в схемах переключения.

Странный материал (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

1. A – графит

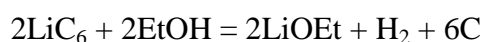
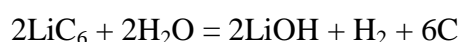
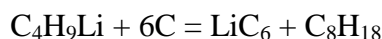
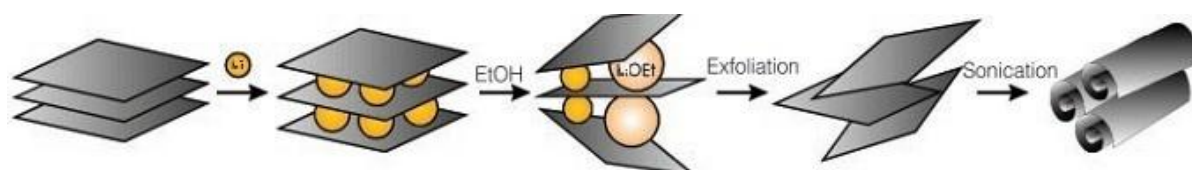
B – LiC_6 . При интеркаляции ионы лития входят в пространство между графеновыми слоями.

C – H_2

Материал *D* состоит из листов графита (эксфолированный или расшелушенный графит).

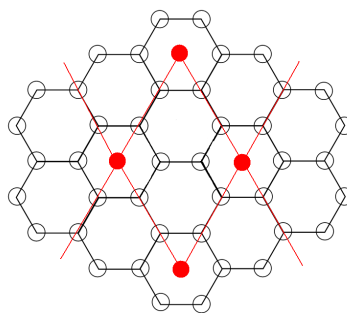
E – углеродные наносвертки, имеют заметную толщину, а значит, состоят из нескольких листов графена.. На Рис. 1б условия, достаточно хорошо видны особенности, возникшие из-за неоднородностей графитового листа.

Механизм образования:



Поскольку реакция с водой протекает слишком бурно, используется водный спирт. Рассмотрим результаты ТГА: графит начинает окисляться на воздухе при $\sim 750^\circ\text{C}$. Материалы *D* и *E* имеют большую удельную площадь поверхности и достаточно прочно удерживают на ней молекулы растворителя (спирта и воды), что обуславливает наличие дополнительных «ступенек» на термограмме при $T = 200 - 300^\circ\text{C}$. Поскольку поверхность материала *D* имеет большую доступность, этот материал удерживает большее количество растворителя, что видно по величине потери массы. Кроме того, структура материалов *D* и *E* предполагает наличие большого числа «краевых» атомов углерода, и устойчивость этих материалов к окислению на воздухе при нагревании существенно ниже, чем у графита, что объясняет более низкую температуру, отвечающую основной потере массы – $550 - 600^\circ\text{C}$ вместо $\sim 750^\circ\text{C}$ для графита. Наличие у обоих материалов «ступеньки» при $\sim 900^\circ\text{C}$ свидетельствует о наличии графита.

2. Материал *B* имеет следующее расположение атомов лития относительно атомов углерода в графите (вид сверху):

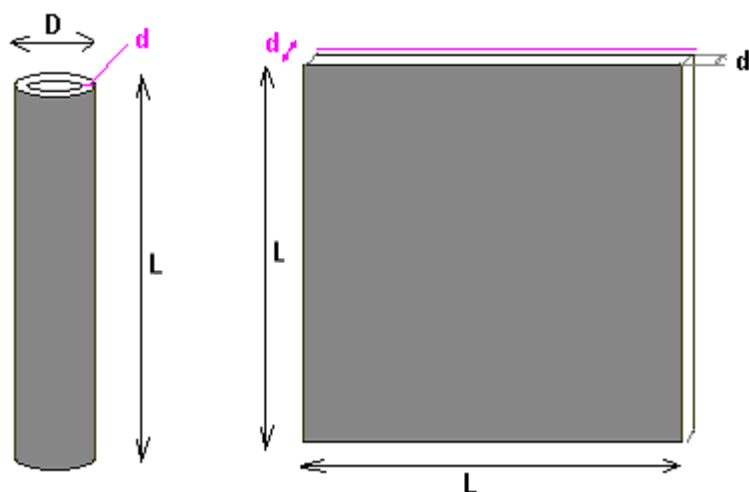


Атомы лития входят между графеновых слоев и находятся между двумя шестичленными циклами, следовательно, имеют КЧ равное 12-ти (или 2, если считать одним лигандом ароматическую π -систему).

Материал *B* используется в качестве электрода в аккумуляторах, *D* и *E* имеют значительные площади поверхности и могут применяться как сорбенты, в качестве основы для нанесения катализаторов. При интеркаливании щелочных металлов расстояние между слоями в свитке возрастает, и они могут быть использованы для хранения водорода.

3. В данном задании требовалось охарактеризовать полученные свертки – рассчитать в предположении максимально плотного свертка число графеновых слоев в сворачиваемом графитовом листе и оценить число витков спирали.

Положим, что свитки получились сворачиванием квадратных листов, имеющих размеры $L \times L$, из условия $L = 1200$ нм.



Пусть каждый лист состоит из x слоев графита, тогда толщина листа будет $d' = c(x - 1)$, где $c = 0,34$ нм расстояние между слоями углерода в графите. При плотнейшем сворачивании расстояние между соседними витками спирали в поперечном сечении будет $d = cx$.

Если пренебречь внутренним диаметром свертка (при его учете получатся практически такие же числа), то его площадь сечения будет равна

$$S = \pi D^2/4 = Ld$$

отсюда получаем:

$$Lcx = \pi D^2/4$$

$$x = \pi D^2/(4Lc); x = 3,14*80*80/(4*1200*0,34) = 12,3$$

Следовательно, свернувшийся углеродный лист состоял из 12 слоев.

С другой стороны, обозначив n количество полных оборотов спирали в поперечном сечении, получим $D = 2nd = 2ncx$.

Тогда $n = D/(2cx)$ и $n = 80/(2*0,34*12) = 9,8$.

То есть графитовый лист в свертке в поперечном сечении представляет собой приблизительно 10 витков спирали.

Удивительная химия наномира (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы)

1. Из приведенного в условии рисунка видно, что I – производное C_{60} . В нем «приоткрыта» внутренняя полость фуллера, что существенно понижает активационный барьер для проникновения в нее небольших атомов и молекул. Соединения $A2$ и $B2$ – эндоэдральные комплексы фуллера I с одной молекулой/атомом газа во внутренней полости – $A@I, B@I$.

При сравнении схем 1 и 2 видно, что соединения $A3, B3$ и $C3$ отличаются от нанобъекта X на молекулу газа. Высокая температура реакций на схеме 2 исключает присутствие в структуре X «хрупкой» органики, следовательно, X – фуллерен C_{60} , а соединения $A3, B3$ и $C3$ – эндоэдральные комплексы фуллера C_{60} с газами – $A@C_{60}, B@C_{60}$ и $C@C_{60}$.

В относительно мягких условиях (схема 1) фуллерен I не взаимодействует с C, D, E , поскольку их размер существенно больше, чем A и B . Тогда A и B , как самые маленькие, – водород и гелий.

Наличие спина у ядер A и B указывает, что A – H_2, B – 3He (содержится в лунном грунте). C – Ar (много в атмосфере, все природные изотопы не имеют спина). Также, по схеме 2 X взаимодействует с D и образует всего один продукт – E . Несложно догадаться, что D – O_2, E – CO_2 .

Итоговая таблица

A	H_2	$A2$	$H_2@I$
B	3He	$B2$	$^3He@I$
C	Ar	$A3$	$H_2@C_{60}$
D	O_2	$B3$	$^3He@C_{60}$
E	CO_2	$C3$	$Ar@C_{60}$
X	C_{60}		

2. Положим, диаметр полости в I равен 0,7 нм как в C_{60} , все атомы I не имеют объема, и углеродный каркас не взаимодействует с гостем. Тогда образование эндоэдральных комплексов будет происходить при выравнивании внешнего давления и давления во внутренней полости фуллера, которое для одной молекулы газа гостя составляет $PV = \nu RT$ или

$$P = \nu RT/V = \nu RT/(4/3 \cdot \pi R^3) = (1/6,02E-23) \cdot 8,31 \cdot (200+273)/(4/3 \cdot 3,14 \cdot (3,5E-10)^3) \approx \approx 3.67 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 360 \text{ атм.}$$

Рассчитанное давление меньше экспериментального.

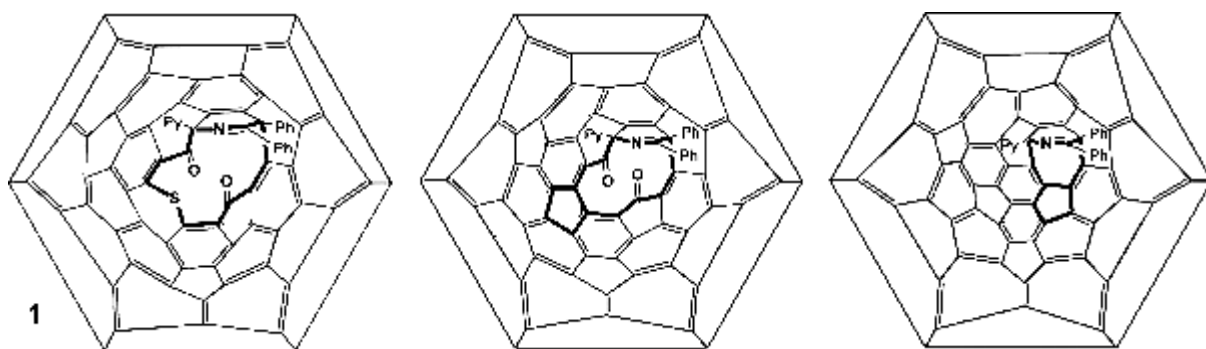
В тоже время, при учете Ван-дер-Ваальсовых радиусов углерода (0,17 нм) эффективный диаметр фуллереновой полости даже без учета размера гостя

снижается почти в 2 раза до 0,36 нм, и равновесное давление составляет примерно 1400 атм., что существенно больше экспериментального. Вероятно, здесь также играют роль факторы, понижающие эффективное давление – взаимодействие гостя со стенками фуллерена, и увеличенный в 1 по сравнению с C_{60} диаметр полости.

3. Приведенные на схеме 2 условия значительно жестче равновесных: если температуре 200 °С отвечает давление 700 атм, то при 600 °С равновесное давление составляет примерно 1300 атм. Следовательно, термодинамические условия для заполнения полости газом благоприятные. В тоже время, наличие нанообъекта X среди продуктов реакции указывает на низкую скорость реакции и, следовательно, высокую энергию активации. Действительно, для проникновения во внутреннюю полость фуллерена даже небольших молекул необходимо, чтобы произошел разрыв одной или нескольких связей, тогда гость сможет проникнуть в образовавшееся «окно».

4. Описанные эндоэдральные комплексы термодинамически нестабильны и могут самопроизвольно разлагаться, но достаточно высокий активационный барьер удерживает гостя внутри полости. При фотовозбуждении комплексов 2 лазером происходит быстрое отщепление органического остатка, который стерически затруднял выход гостя из фуллерена. Закрытие образовавшегося отверстия новыми $C-C$ связями происходит с некоторым опозданием так, что из большинства молекул гость успевает «выскочить», образуя пустой фуллерен.

В связи с этим органическая «часть» фуллерена 1 выбрана так, чтобы обеспечить возможность ее удаления в мягких условиях по частям, «заращивая» отверстие в фуллерене постепенно (см. рис).



5. Z – эндоэдральный комплекс C_{60} с пара-водородом (суммарный спин = 0), Y – комплекс с орто-водородом (суммарный спин = 1), $A3$ – их равновесная смесь 1:3. Или, точнее, Z и Y – образцы, максимально обогащенные одной из форм.

Равновесная смесь обогащается пара-водородом при низких температурах и орто-водородом – при высоких. D – кислород – парамагнитен, играет роль «спинового

катализатора», ускоряя конверсию спина одного из атомов водорода посредством спин-спинового взаимодействия. Удаление кислорода позволяет зафиксировать термодинамически равновесное соотношение форм для выбранной температуры. Необходимо отметить, что в отсутствие катализатора конверсия спина в «экранированном» фуллереновой оболочкой водороде на порядок меньше, чем в газообразном водороде.

Аналоги Y и Z для $C3$ получить невозможно, поскольку аргон не обладает спином. Для атома ${}^3\text{He}$ аналоги Y и Z возможны (с суммарным спином ядра гелия 0 и 1).

6. В качестве общих недостатков таких соединений можно отметить малую массовую долю газа, большую цену исходных материалов и высокое давление, необходимое для образования эндоэдральных комплексов.

Преимущества контейнера 1 vs 2 : количественное образование эндоэдрального комплекса, возможность количественной «перезарядки» контейнера, легкая отдача переносимого газа. Недостатки: меньшая по сравнению с C_{60} доля переносимого газа, более сложное производство самого контейнера.

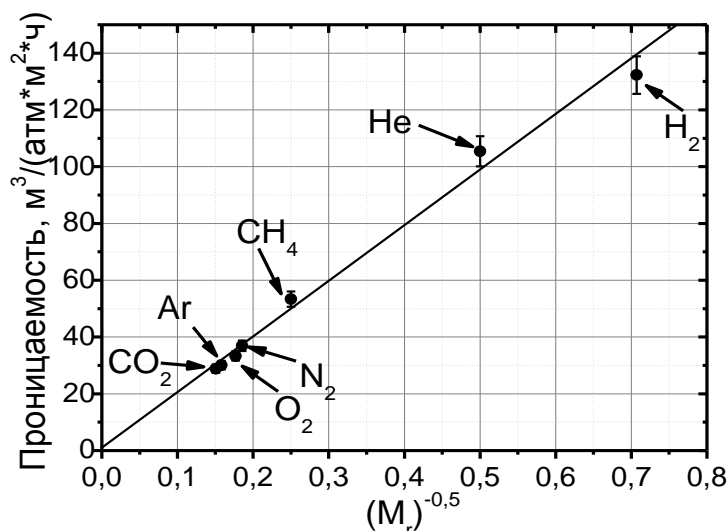
$A2$, $A3$ – наноконтейнеры водорода. Максимальная массовая доля водорода = 0,28 %, что гораздо меньше установленной планки в 6 % для перспективных материалов хранения водорода. Однако такие наноконтейнеры могут быть полезны в узких областях энергетики, где их преимущества могут пригодиться.

$B2$, $B3$ – наноконтейнеры ${}^3\text{He}$, который можно рассматривать как перспективное термоядерное топливо очень далекого будущего.

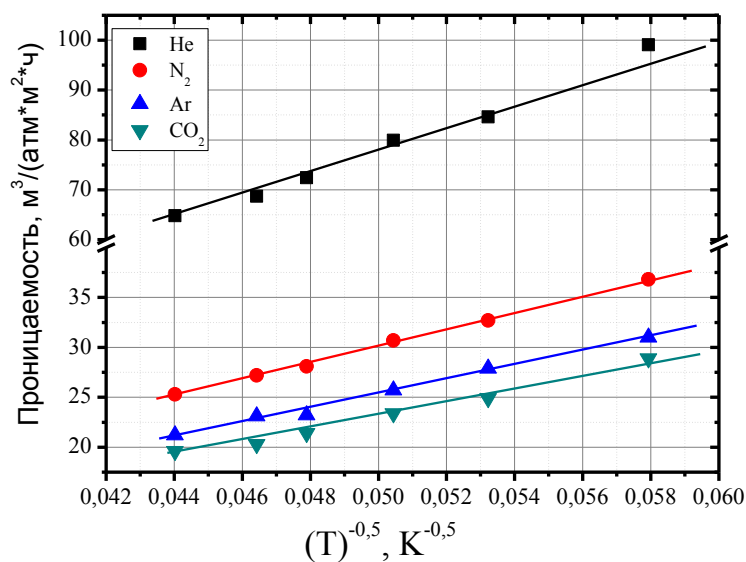
Использование $C3$ в энергетике возможно лишь в качестве углеродного топлива, что нецелесообразно.

Неорганические мембраны» (2010, нанохимия и функциональные наноматериалы, химико - материаловедческая)

1. Механизм диффузии Кнудсена. Необходимо построить зависимость проницаемости мембраны от обратного корня из молекулярной массы проникающего газа, зависимость имеет линейный характер:



Зависимость проницаемости конкретного газа от обратного корня из температуры также носит линейный характер:



Размерность проницаемости н.м³/(м²·бар·час) – какой объем газа в м³ при н.у. пройдет через мембрану площадью 1 м² при перепаде давления в 1 бар за 1 час.

2. Поток диффузии в общем случае описывается законом Фика:

$$J = D \nabla C = D \frac{C_1 - C_2}{L},$$

где L – толщина мембраны, C_1 и C_2 – концентрации диффундирующего газа до и после мембраны соответственно, а D_k – коэффициент Кнудсена: $D = \frac{1}{3} v_k \lambda$ (v_k – средняя скорость молекул газа, вычисляемая по формуле $v_k = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$), а λ – длина свободного пробега молекул газа.

Поскольку в случае кнудсеновской диффузии длина свободного пробега молекул ограничена стенками пор, то $D_{\text{Кнудсена}} = \frac{1}{3} v_k d_{\text{пор}}$

По уравнению Менделеева-Клапейрона $PV = nRT = CVRT$, откуда $C = \frac{P}{RT}$. Таким образом, преобразуем, закон Фика и получаем:

$$D_{\text{Кнудсена}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} d_{\text{пор}}$$

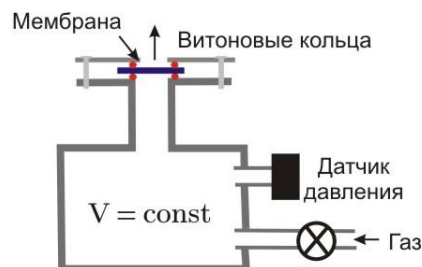
$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{P_1 - P_2}{RTL} d_{\text{пор}} = \frac{4d_{\text{пор}} \Delta P \sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi M R T}}$$

Следовательно, кнудсеновский поток пропорционален диаметру пор и обратно пропорционален \sqrt{M} , поэтому является в некоторой степени селективным.

Также из формулы предыдущей формулы можно получить величину проницаемости мембраны: $F = \frac{J}{\Delta P}$. В частности при кнудсеновском механизме проникновения газа проницаемость мембраны вычисляется по формуле:

$$F_{\text{Кнудсена}} = \frac{4d_{\text{пор}} \sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi M R T}}$$

- Для исследования проницаемости мембраны можно использовать следующую установку:



В замкнутый сосуд известного объема наполняют газом, для которого проводится измерение, под известным избыточным давлением, образец зажимают при помощи витонных колец в выходном отверстии из системы. После чего клапан подачи газа в систему закрывают и фиксируют изменение давления в зависимости от времени.

Поток газа прошедшего через мембрану можно определить из следующей формулы:

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta t} = \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \frac{V}{P_g},$$
 где ΔV_2 – объем вышедшего газа, ΔP – давление внутри сосуда, P_g –

выходное давление, V – объем сосуда.

Тогда проницаемость рассчитывается по следующей формуле:

$$F \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot бар \cdot час} \right] = \frac{dP(t)}{dt} \cdot \frac{V}{P_b \cdot S \cdot P(t)},$$
 где S – площадь мембраны.

4. Мембраны анодного оксида алюминия могут применяться для реализации процессов ультрафильтрации (например, для разделения различных белков), микрофильтрации (отделения взвешенных частиц размером от 100 нм до 1 мкм от раствора) и диализа (например, для проведения гемодиализа).

Сказка – ложь, да в ней намек... (2010, задачи для начинающих)

Первый сын.

Правда. При прокаливании кости получается так называемый костяной уголь, высокоактивный сорбент, свойства которого определяются на наноразмерном уровне.

Большинство участников написали, что это ложь. Условие было специально сформулировано достаточно запутанным и неправдоподобным. По сути же, здесь описано получение костяного угля и его применение в медицине.

Второй сын.

Ложь. Сам по себе газотурбинный двигатель не расходует масло, что следует из его строения и принципа работы. Присадка в топливо ничего не изменяет.

Большинство участников написали, что это правда. Многие обильно снабдили свой ответ рекламой продаваемых добавок, присадок в масло и их чудесными свойствами. В реальности же, принцип работы газотурбинного двигателя не приводит к расходу масла, так как непосредственная смазка рабочей камеры двигателя не требуется.

Третий сын.

Правда, только нанотехнологии здесь нет. Просветление стекла основано на эффектах интерференции, которые, в свою очередь, определяются на уровне в сотни нанометров.

Несколько участников привели правильный ответ, указав, что в этом пункте задачи описано просветление оптики. Многие же привели ответ с описанием образования водоотталкивающей наноплёнки. К сожалению, ответы также были снабжены рекламой.

Четвёртый сын.

Полуправда. Материал – графит. При проведении им по бумаге действительно остаётся графен, но выковать пластинки графена и сварить их невозможно.

На этот пункт большинство участников дали правильный ответ, опознав в описанном материале графен. Многие привели разные схемы его получения: от самых первых способов стачивания графита о бумагу до современных, вроде осаждения из плазмы.

Пятый сын.

Ложь. Алюминиевая фольга при помещении её в переменное магнитное поле начинает двигаться без дополнительной обработки. Магнитные жидкости, которые напрашиваются как альтернативный вариант решения, не дают особого прироста магнитных свойств. То есть, остаточная намагниченность появляется, можно даже информацию записывать, но притягиваться за магнитом такой образец не будет.

Большинство ответивших на этот вопрос описывало обработку фольги раствором магнитных наночастиц, после чего она приобретала магнитные свойства. На самом деле, алюминий взаимодействует с переменным магнитным полем. Этот эффект легко

наблюдается, если над тонкой полоской алюминиевой фольги провести мощным магнитом.

В задаче не принимались ответы типа да/нет без пояснений описываемого явления.

Секрет фараонов (2010, задачи для начинающих)

1. «Священной серебряной чашей» – единственное доступное тогда средство долго сохранять воду. За счёт бактерицидного действия серебра вода не загнивает. (0,5 балла)

В первую песнь вылей воду из чаши на землю,

Во вторую песнь окропи водой священный алтарь,

В третью песнь вылей воду на себя. – в переводе на современные понятия – трижды промой чашу дистиллированной водой. (0,5 балла)

После можешь набрать по милости богов сильной и светлой воды с небес. Закрой её плотной крышкой из крепчайшего обсидиана, дабы не потеряла вода силы. Способ предотвратить испарение воды и попадание в неё пыли. (0,5 балла)

Во второй дождь весны вознеси чашу на верх Пирамиды Великой, чьи грани покрыты волшебным узором из серебра, вставь сквозь отверстие крышки жреческий посох из металлов царя и окуни его в светлую воду – вероятно Великая Пирамида должна возвышаться над местностью. Вкупе с серебряными узорами и длинным золотым шестом это представляет молниеотвод. В данном случае – устройство для “ловли” молнии. (1 балл)

Ибо как вспыхнет с раскатом копьё бога молний, то лишь силы узоры из серебра не дадут ему сокрушить пирамиду. – Серебро – это лучший проводник среди металлов. Обильные узоры из серебра по граням пирамиды служат для сброса избыточной энергии молнии. (0,5 балла)

И ударит бог молнией в жреческий посох и перейдёт его сила в светлую воду. – При разряде молнии часть золота из посоха и часть серебра из материала чаши испарятся. Их конденсация в дистиллированной воде приведёт к образованию золотых и серебряных наночастиц. (1 балл)

Долей же туда сока с дерева вишни священной, что надсечь ты обязан за год до того и трижды встряхни. – Полученные наночастицы не стабилизированы и должны быстро оседать. Для предотвращения этого можно или добавить химический стабилизатор, или серьёзно повысить вязкость раствора. Сок из дерева – это камедь, растворимый в воде полисахарид. При этом он образует вязкие растворы. надсечь ты обязан за год до того – прямое указание на то, что для образования камеди требуется значительное время. В совокупности осуществляется и химическая модификация наночастиц (так как камедь не очищена, то она содержит небольшое количество кислот, аминокислот и других комплексообразователей) и увеличение вязкости раствора. (1,5 балла)

И получишь ты кровь дракона густую, что болезни и раны врачует и силу даёт неземную... - раствор наночастиц серебра известен своими бактерицидными свойствами. Коллоидное золото тоже давно применяется для лечения ряда заболеваний. Итоговый препарат вязкий и имеет красный цвет. Насчёт неземной силы – вполне возможно введение в раствор психостимуляторов. Например, в Египте это могла быть вытяжка из кофейных бобов, в Мексике – вытяжка листьев коки. (1 балл)

Как может называться полученный эликсир? – разумеется, “эликсир долголетия” или “живая вода”, или “кровь дракона” или что-то в этом духе. (0,5 балла)

2. Посчитаем энергию молнии:

$$E = I * U * t = 10^5 * 2 * 10^4 * 10^{-6} = 2 * 10^3 = 2000 \text{ Дж.}$$

1% – 20 Дж

5 молний – 100 Дж

100 Дж ушло на испарение металла. Будем считать, что при пробеке слоя дистиллированной воды 50 Дж ушли на испарение золота и 50 – на испарение серебра из которого сделана чаша.

Для золота:

$$\Delta H_{пл} = 12,55 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{исп} = 348 \text{ кДж/моль}; \text{ сумма} - 360,55 \text{ кДж/моль}$$

50 Дж хватит на испарение $1,387 * 10^{-4}$ моль золота

Если поделить это количество на объём раствора, то получим $2,77 * 10^{-5}$ моль/литр

Для серебра:

$$\Delta H_{пл} = 11,30 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{исп} = 251,5 \text{ кДж/моль}; \text{ сумма} - 262,8 \text{ кДж/моль}$$

50 Дж хватит на испарение $1,903 * 10^{-4}$ моль серебра

Если поделить это количество на объём раствора, то получим $3,805 * 10^{-5}$ моль/литр

Нано вокруг и вокруг нано (2010, задачи для начинающих)

1. Небольшой тест:

- *Обойный клей и загуститель йогурта.*

Принцип – высокое водоудерживание и вязкость раствора за счёт сшитого супергидрофильного полимера. Действующий фактор – модифицированный крахмал. Назначение: обойный клей должен быть вязким и не должен быстро впитываться в бумагу и стены. При этом его концентрация должна быть небольшой, но достаточной для склеивания. Йогурт не должен расслаиваться при хранении на осевший творог и жидкую сыворотку.

- *Медицинский активированный уголь и глина.*

Принцип – высокие сорбционные свойства материала. Действующий фактор – развитая поверхность материала. Назначение: удаление нежелательных веществ за счёт физической и химической сорбции. При этом количество материала должно быть невелико, но его ёмкость должна быть большой.

- *Силикагель-осушитель (наверняка находили пакетики в обуви) и молекулярные сита.*

Принцип – высокие и специфические сорбционные свойства материала. Действующий фактор – развитая поверхность материала. Назначение: удаление воды за счёт физической и химической сорбции. При этом количество материала должно быть невелико, он должен быть механически прочен, и его ёмкость должна быть большой.

- *Ситалловые зубные коронки и бронебойный победитовый сердечник.*

Основной принцип – высокое сопротивление сжимающим и ударным нагрузкам, высокая прочность. Действующий фактор – в обоих случаях это композитный материал, состоящий из относительно вязкой матрицы и твёрдого (сверхтвёрдого) наполнителя. Назначение: материал должен выдерживать сжимающие нагрузки и не деформироваться. Энергия удара при этом должна поглощаться и эффективно рассеиваться по структуре, не вызывая её разрушения.

- *Сажа и аэросил в производстве полимеров.*

Принцип – высокоактивный наполнитель, который химически взаимодействует с полимером, формируя его микроструктуру. Действующий фактор – в обоих случаях эти частицы являются узлами, химически сшивающими сетку полимера. Назначение: направление и управление кристаллизацией полимерной структуры (если по науке – упорядочиванию и образованию сферолитов) обеспечение механической прочности и жёсткости полимерного композита.

- *Мыло и промышленные флоагенты.*

Принцип – специфическая сорбция молекул на поверхности. Действующий фактор – в обоих случаях используется свойство амфифильных молекул образовывать самоупорядоченные монослои и изменять свойства поверхности. Назначение: управление свойствами поверхности и придание ей гидрофильных или гидрофобных свойств. Это обеспечивает переход обработанного материала в водную или неводную фазы.

- *Буровой загуститель и зубная паста.*

Принцип – высокая вязкость, препятствующая расслоению компонентов. Действующий фактор – модифицированная сшитая целлюлоза. Назначение: препятствие для осаждения бурового утяжелителя или абразива для чистки зубов, создание вязкой смеси.

2. Принимались любые разумные решения, использующие свойства на нанометровом уровне или материалы нанометровых размеров.

Сказки для незнаек (2010, задачи для начинающих)

1. Давай я тебе расскажу, как работает нанокатализатор, а ты потом решишь, так ли он эффективен или нет. Недавно на химии тебе рассказывали, что катализатор - вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции. Бывают гомогенные и гетерогенные катализаторы, которые, соответственно, находятся в одной фазе с реагирующими веществами или образуют самостоятельную фазу. Например, наверняка даже в твоём стареньком автомобиле стоит гетерогенный катализатор (обычно называемый нейтрализатором), который представляет собой сотовую конструкцию, на поверхность которой нанесён тонкий слой платиноиридиевого сплава. Недогоревшие остатки топлива в виде CO, CH, NO касаясь поверхности каталитического слоя, окисляются до конца кислородом, присутствующим также в выхлопных газах.

Теперь вернёмся к твоему вопросу о нанокатализаторе. В 1824 году Сади Карно выпустил книгу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой показал, что максимальный КПД тепловой машины, работающей по предложенному им идеальному циклу (циклу Карно), не может быть больше ~ 80 %. КПД современных двигателей внутреннего сгорания, работающих на бензине и кислороде воздуха составляет ~ 30 – 40 %. Поэтому более чем в два раза КПД увеличить вряд ли удастся.

2. На поверхность катализатора садятся молекулы окислителя и восстановителя, которые «передают» свои электроны на валентные свободные уровни катализатора – иридия и платины. Таким образом, химические связи внутри молекулы ослабевают, а тепловые колебания позволяют молекулам окислителя и восстановителя «найти» друг друга и образовать более прочные и инертные молекулы (например, CO₂).
3. Незнайка понял, что нанокатализатора, позволяющего машинам летать, в природе не существует (аналогичным ответом считается, что нанокатализатора, увеличивающим теплоту сгорания, а, следовательно, и КПД двигателя не существует).
4. При детонации в цилиндре двигателя внутреннего сгорания из-за разогрева произойдёт агломерация, слипание наночастиц катализатора, что в результате может привести к засорению и поломке двигателя. Аналогичный эффект будет наблюдаться и при использовании некачественного горячего (т.е. горячего с большим количеством примесей - пыли, ржавчины и т.д.).
5. 34,5 МДж/литр (<http://ru.wikipedia.org/wiki/Бензин>).

Если машина весит 1 тонну (1000 кг), то сила тяжести составит $F_{тяж} = 1000 \text{ кг} \cdot 9,8 \text{ м/с}^2 = 9800 \text{ Н}$. Если коэф. трения $\mu \sim 0,3$, то сила трения окажется равной $F_{тр} = 9800 \cdot 0,3 = 2940 \text{ Н}$. Соответственно, если не учитывать различные потери энергии на трение в осях и прочее получаем, что работа совершённая двигателем равна силе трения умноженной на длину пути, отсюда получается, что пройденный автомобилем путь на литре бензина составит $l = 34500000 \text{ Дж} / 2940 \text{ Н} = 11734 \text{ метра}$ (или 11,7 км).

- б. Ответ составной, он собран и несколько видоизменён из ответов, присланных на проверку.

Черная молния – нанокатализатор для чудо-автомобиля. Почему неправильно: см. выше, в решение задачи.

Бросок кобры – оружие на основе нанотехнологий, нанороботы способные расщеплять предметы на составляющие и из этих составляющих собирать себе подобных нанороботов (аналог серой слизи Дрекслера). Не может существовать из-за нарушения фундаментальных законов природы, например, сохранения энергии.

Трансформеры 2: мечь падших – в эпизоде где робот проникает на склад где храниться искра. Робот собирается из более маленьких нанороботов. Аналогично фильму «Бросок кобры».

Я робот – наниты-нанороботы для уничтожения позитронного мозга роботов. Аналогично фильму «Бросок кобры».

День, когда Земля остановилась – также нанороботы поглощающие все в подряд. Аналогично фильму «Бросок кобры».

«Терминатор» 2-3. Терминатор умеет принимать различные формы и агрегатные состояния, также умеет самовосстанавливаться. Атомы неметаллов не могут превращаться в атомы металлов. Опять-таки нарушение фундаментальных законов природы.

Геймер – действие фильма "Геймер" происходит в недалёком утопическом будущем, где высочайшее развитие нанотехнологий позволило технологическому гению, Кену Кастлу, соединить видеоигру с реалити-шоу и смоделировать ультрафункциональную, мультиплеерную игру «Убийцы». От понятия нанотехнологий в этом фильме одно название, так как они играют лишь опосредованную роль, обеспечивая контакт мозга с видеоигрой.

Красим сами! (2010, задачи для начинающих)

1. Такие краски являются дисперсиями лака в воде. Это могут быть эмульсии, либо суспензии. Значительно реже они представляют истинные растворы полимеров в воде. Отдельный класс – материалы на основе жидкого стекла.

На данный вопрос большинство участников ответили правильно. К сожалению, многие ответы являются полностью скопированными из Интернета, что не позволяет корректно оценить знания участника

2. Для приготовления эмульсии органоразбавляемой краски в воде применяются специальные амфифильные ПАВ-ы, которые стабилизируют органические наночастицы в воде. Общая схема примерно такова: краску смешивают с ПАВ и затем перемешивают с водой. Технологические особенности (оборудование, условия смешения), конечно, имеются, но в данном случае это не принципиально.

На этот вопрос ответили немногие. Основная часть ответов также скопирована, но есть и полностью самостоятельные.

3. Основная задача – удалить избыточную воду. Обычно это делается концентрированием ЛКМ на системах тангенциальной ультрафильтрации. Наноматериалами, или точнее наноструктурами, необходимыми для этого являются ультрафильтрационные мембраны, пористостью от 50 до 100 нм. Могут использоваться мембраны другой пористости, но это требует дополнительной проверки.

Ключевая фраза к этому пункту задачи: «Собранный на водяной завесе аэрозоль». Водяная завеса – это один из наиболее простых и распространённых способов улавливания взвешенных в воздухе веществ. Суть его состоит в пропускании потока воздуха через ряд орошающих форсунок. Падающие капли воды увлекают взвешенные частицы. Основное преимущество перед фильтрами – отсутствие засорения очищающего материала. После завесы, ЛКМ на водной основе выходит сильно разбавленным водой, которую удаляют. Данный пункт задачи, в принципе, требует специальных знаний и большинство участников просто не смогли его решить.

4. Водная эмульсия необходима для обеспечения глубокого проникновения краски в бетон. Она легко диффундирует в гидрофильную структуру силикатов. Гидрофобизаторы могут быть на основе органических (битумных) коллоидов или на основе кремнийорганических соединений.

Причину использования именно водной эмульсии большинство участников не указало. Вторая часть вопроса, связанная с составами гидрофобизаторов,

участниками в основном была решена. Не принимались только ответы, описывающие материалы, понижающие пористость бетона, как правило, это составы на основе жидкого стекла или гипса.

5. Не должна. Алюминий для серебрянки получают раздуванием расплава струёй воздуха. Он содержит до 15% оксида для пассивации поверхности и обязательно аппретирован гидрофобными материалами. Тощий алкид использован или жирный – не принципиально, так как оба материала – электроизоляторы.

Ответы участников делились на два типа: да, должна, так как алюминий – проводник, и нет, не должна, так как алкидные материалы, разделяющие частицы металла – диэлектрики. На самом деле, алюминий, используемый для наполнения, тоже является диэлектриком. Подпункт пассивации алюминия воздухом был снят с оценивания, как требующий специальных знаний. Правильными ответами считались: покрытие – электроизолятор, с указанием причины – алкидные материалы препятствуют образованию контактов и являются диэлектриками.

- б. –

Слоновий питомник (2010, школьники, региональный тур)

Как оказалось, это была самая сложная (но простая по сути) задача. Немного проверяет арифметику, планиметрию, немного – физику, немного – химию. Но главное, она проверяет аккуратность и внимательность. В принципе, на наш взгляд, такие задачи оптимальны. В среднем на нее у школьников уходило 1 час на полное решение (хотя мы рассчитывали минут на 20).

Ключевой момент – подсказка в условии задачи о "поверхностной плотности" углерода. Практически все арифметически правильно, по пропорциям, рассчитали размеры нанотрубки (это элементарно, 2.5 и 25 нанометров). Но вот потом начались сложности с высчитыванием массы нанотрубки. Это несколько тысяч атомов углерода, поэтому вполне можно было пренебречь зубчатой структурой на краях (из-за углеродных шестиугольников, из которых построена нанотрубка), и поэтому площадь просто определялась из формулы площади для цилиндра. Или же даже для прямоугольника, если мысленно трубку разрезать и развернуть. Одна сторона считалась равной длине, вторая бралась из формулы для длины окружности через радиус. Пока все просто. А вот потом надо было сообразить (хотя есть и другие варианты), что число атомов углерода можно определить, разделив всю эту площадь на площадь одного строительного поверхностного блока - шестиугольника из атомов углерода, а потом умножить на число атомов углерода, "уникально" принадлежащих каждому шестиугольнику. Площадь шестиугольника в нормальных школах не проходят, но это и НЕ НУЖНО помнить, надо разрезать шестиугольник на шесть треугольников, либо на прямоугольник и два треугольника, после этого она легко считается (правда, синусы для этого весьма пригодятся, но в 9 классе во многих случаях их уже проходят). Очень многие ошибались с числом атомов углерода в три раза, поскольку шестиугольники сочленены и КАЖДЫЙ атом углерода принадлежит трем соседним ячейкам, то есть только "треть" его уникальна. Так что у шестиугольника в сумме только "два" собственных углерода! После этого некоторые забывали умножить найденное число не только на 12 (относительная масса атома углерода), но и на "переводной коэффициент" – атомную единицу массы, что только и позволяет узнать массу нанотрубки не в атомных массах, а в реальных массах атомов, выраженных в граммах. После этой планиметрии, совмещенной с самыми основами химии, то есть атомно-молекулярного строения, наступала тривиальная физика. Надо было аккуратно подсчитать знаменитую mgh (m – масса нанотрубки, g – ускорение свободного падения, h – рост слона), не запутавшись в граммах, метрах и их производных. Конечно, ожидалось, что школьники скажут, что работа равна величине увеличения потенциальной энергии нанотрубки или силе (mg) на расстояние (h), но эту формулу

многие просто брали без комментариев, хотя нужно было показать применимость именно этой формулы ($1.47 \cdot 10$ в степени -29 Джоуля). При условии правильной работы с размерностью потом оставалось только вспомнить формулу сахарозы, записать с нужными коэффициентами уравнение ее сгорания и определить из условия равенства работы по поднятию нанотяжестей и теплоты сгорания сладости количество сахарозы. Если честно, требование подсчитать массу сахарозы для 10 молей нанотрубок, поднимаемых одна за другой в течении вечности одним нанослоном (как вариант было моментальное поднятие армией из 10 молей нанослонов каждым по одной нанотрубке!) возникло из-за того, чтобы не писать много нулей в ответе. Заодно нужно было школьникам вспомнить, что такое моль и, соответственно, что такое число Авогадро. После этого выходил правильный ответ (были участники, и далеко не один, которые это подсчитали!) 5.4 нанограмма. Вот такой прожорливый нанослон.

Мучаем углерод (2010, школьники, региональный тур)

Очень простая химическая задача на простейшие уравнения и "нормальные условия". Пересчитать объем газа в молях, зная объем при н.у. идеального газа, потом прикинуть уравнение реакции и по молям определить форму фуллерена, C_{84} . Это "мячик", и в этом смысл его существования. Графан - гидрированный по кратным связям графена продукт, его формула просто была показана на рисунке, **1.08 грамма**. А вот хороший графен, в отличие от фуллерена, должен быть однослойным и **плоским**.

Волосы нанорусалки (2010, школьники, региональный тур)

Чисто геометрическая задача с попыткой считать ее "параметрической". Как только участник понимал, что поясok можно "склеить" из N правильных шестиугольников по "верхним" и "нижним" "сторонам" (это и есть подгоночный параметр), замкнув первый и последний друг на друга, все становилось ясно. В сечении все равно будет что - то типа окружности, диаметр которой равен наибольшей диагонали ромба, а ее посчитать можно, зная из условия угол и сторону. Дальше - расчет "ширины" шестиугольника, исходя из стороны и угла у вершины (тоже ведь 120 градусов!). А затем - чистая арифметика (точнее, примитивное деление одного на другое). Предпочтение в пользу 9 или **10** звеньев (**целых чисел**) следует сделать в большую сторону. Да, чуток будет поясok болтаться, но при меньшей величине селен просто не поместится в нанотрубке.

Жертва во имя нанoeлектроники (2010, школьники, региональный тур)

Проверяет примитивную геометрию, понятие "плотность", "молярность" раствора. Единственная сложность - знать, что диоксид кремния в **водном растворе** реагирует с фтористоводородной (**плавиковой**) кислотой с образованием специфической кислоты $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, но это знают все, кто хоть немного знает химию. Неточности были у многих участников в том, что писали SiF_4 , а это газ, ... который при реакции с плавиковой кислотой и дает $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Поэтому сумма коэффициентов в уравнении равна **10**. Для подсчета массы раствора надо подсчитать объем слоя диоксида кремния, затем, через плотность, его массу, количество молей, пересчитать в количество молей HF по уравнению реакции, затем найти объем раствора по известной концентрации и, приняв плотность равной плотности воды, найти массу, **78 грамм**, как и просили. Все просто. Не то, что нанослон.

В пух и прах! (2010, школьники, региональный тур)

Если вас кто -нибудь когда -нибудь спросит, какие жидкие при комнатной температуре соединения Вы знаете, не задумываясь, кричите четко и ясно: "**Тетракарбонил никеля!**" И пусть $Ni(CO)_4$ повергнет врагов. Причем в буквальном смысле. Это ядовитая жидкость (температура кипения всего около 40 градусов Цельсия), которая разлагается при скромных температурах с образованием высокодисперсного **каталитически** активного **никеля** и ядовитого монооксида углерода (азот, имеющий ту же молекулярную массу 28 и, конечно же, ту же самую плотность по водороду 14, что и CO, не подходит, потому что смесью кислорода с азотом - воздухом - мы дышим, а CO - это и есть угарный газ!). Зная, что это 28 элемент, легко подсчитать реальную массу 1000 атомов. Если объем нанопорошка умножить на плотность, будет масса всех этих 1000- атомных частиц вместе взятых. Поэтому, поделив одно на другое, получаем **$1,204 * 10$ в степени +20 наночастиц**. Не так уж и много. Кстати, кроме всего прочего, у никеля в карбониле, как нетрудно видеть, степень окисления строго НОЛЬ!

Вот что можно легко найти в Интернете об этом замечательном веществе: "В 80-х годах прошлого века в лаборатории Людвиг Монда – крупного инженера-химика и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии – шла работа по очистке газов от примеси окиси углерода. Окись углерода пропускали над накалившимся никелем. Случайно заметили, что по окончании опыта, когда никель почти остыл, пламя отходящей окиси углерода из бесцветного сделалось белым. Непонятный факт стал интригующим, когда выяснилось, что это белое пламя на холодном фарфоре оставляет металлический налет. Казалось совершенно невероятным, чтобы такой металл, как никель, давал летучее соединение с окисью углерода. Опыты были повторены еще и еще раз. Когда избыток окиси углерода был поглощен аммиачным раствором хлористой меди и исследователям – Монду, Лангеру и Квинке – удалось сконденсировать в смеси снега с солью первые капли тяжелой бесцветной жидкости, они окончательно уверовали, что никель дает соединение с окисью углерода. Новое вещество – одно из самых интересных соединений элемента №28 – назвали карбонил никеля. Карбопил никеля потряс воображение химиков мира. Соединение тяжелого металла с газом – жидкое, текучее, летучее, как эфир! Формула NiC_4O_4 , не укладывающаяся ни в какие представления о валентности. Менделеев писал: «Мне кажется, что ныне еще рановременно судить о строении столь необыкновенного вещества, как $Ni(CO)_4$ ». Лишь когда развились физические методы исследования молекул (рентгеновский, электронографический, спектроскопический), удалось установить, что на самом деле молекула карбонила никеля – тетраэдр с атомом никеля в центре.

Карбонил никеля легко взаимодействует с кислородом, давая окислы никеля и свободную окись углерода; аналогичная реакция протекает с элементарной серой. Смесь паров карбонила никеля с воздухом самопроизвольно вспыхивает, а иногда и взрывается. Если к тому же вспомнить о сильной токсичности карбонила никеля, то можно посочувствовать исследователям, впервые столкнувшимся с этим веществом. В свое время оно было одним из наиболее ядовитых веществ, известных человеку, и состояло в списках боевых отравляющих веществ ряда держав. Теперь карбонил никеля переведен в список просто вредных веществ. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений $0,0005 \text{ мг/м}^3$.

Задолго до того, как прояснилась природа удивительной молекулы, и были изучены ее химические реакции, Монд разгадал практическую ценность открытого в его лаборатории вещества; раз реакция синтеза карбонила никеля обратима, можно, действуя окисью углерода на никельсодержащий материал, «испарять» никель в виде карбонила, а затем, нагревая карбонил, получать чистый металл. (*Прим.: это один из практических способов его очистки.*) «Карбонильный никель», особенно порошковый, отличается рекордной чистотой; он незаменим в производстве металлокерамики. Термическое разложение карбонила никеля – способ получения не только металлического никеля как такового, но и никелевых покрытий, а также катализаторов на основе никеля.

Магнитные палочки (2010, школьники, региональный тур)

А это уже про железо и про его кристаллическую решетку, точнее, про ржавчину. Почти всех сбил с толку первый вопрос про позеленение. Точнее, сначала "на автомате" многие считали, что если купорос, то обязательно медный. Но это не так, есть еще и другие продукты реакции металлов с серной кислотой - железный, никелевый купорос и пр. Так вот, при реакции раствора кристаллогидрата **сульфата железа (II)** выпадает гидратированный **Fe(OH)₂**, который очень бледно окрашен. **ОДНАКО**, если вода водопроводная, то есть содержит растворенный кислород, то из-за примеси гидратированного оксида железа (III) образуются соединения ("твердые растворы") со смешанной степенью окисления железа. Попробуйте сами в школьной лаборатории - увидите это своими глазами (примеси меди, никеля и пр. тут ни при чем!). Вот они - то грязно - зеленые, хотя при полном окисления при длительном пробулькивании воздуха образуется оранжево - коричневое вещество "Б" **Fe(OH)₃**. Строго говоря, это все гидратированные оксиды с переменным количеством воды, но идеально в уравнении реакции (во всех частях, при общепринятой записи) $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3$ сумма минимальных целых коэффициентов равна **11**. Далее, плотность - это масса, деленная на объем. Например, молярная масса (масса 1 моля), деленная на молярный объем. Первое мы ищем. Второе - это один моль (не забывайте про число Авогадро, иначе чушь получится!) элементарных ячеек с учетом того, что в них $10 \cdot 2/3$ формульных единиц. Объем ячейки - объем куба со стороной 8.35 ангстрема (то есть в кубе). Таким образом, получится **160**, то есть Fe₂O₃.