



# Этот странный наномир ...

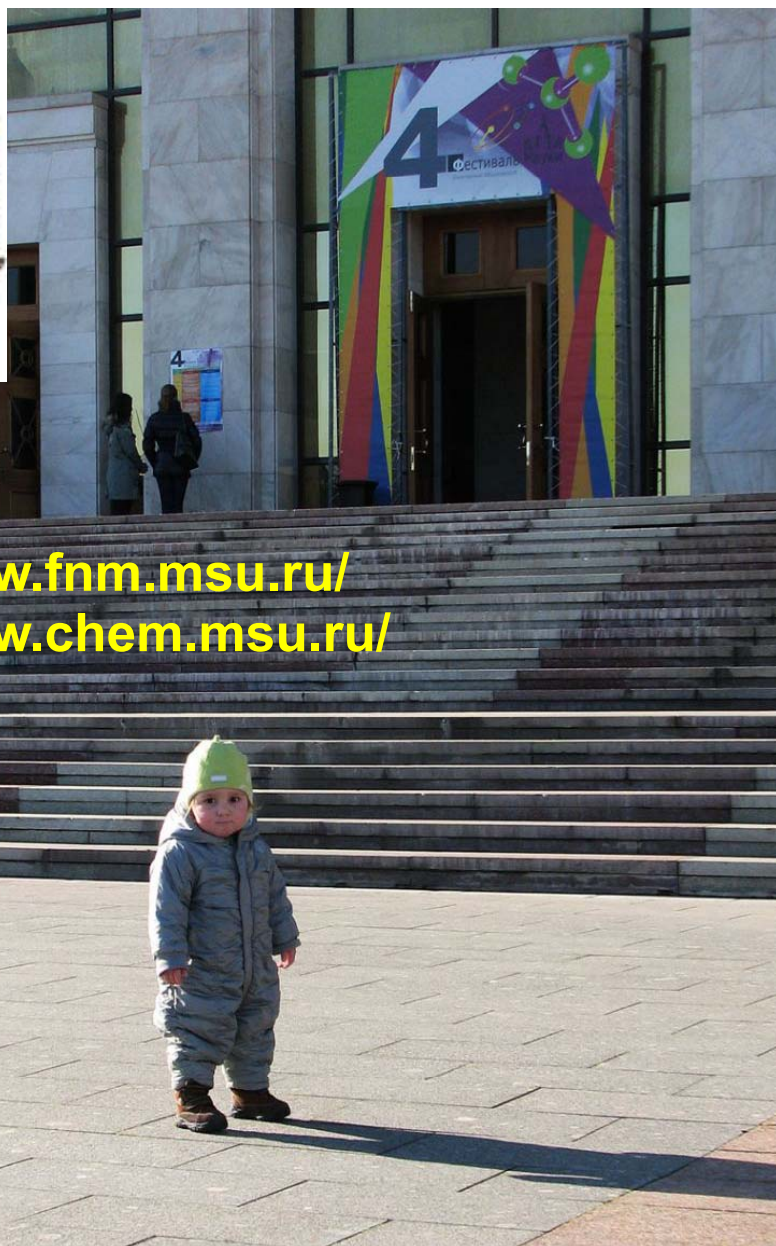
Е.А.Гудилин  
С.Г.Дорофеев

ФНМ, химический  
факультет,  
НОЦ по  
нанотехнологиям МГУ

[www.fnm.msu.ru](http://www.fnm.msu.ru)  
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)



# На пути к знаниям



<http://www.fnm.msu.ru/>

<http://www.chem.msu.ru/>



## РОСНАНО

Открытое акционерное общество

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ  
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ



## ЛИФТ В БУДУЩЕЕ







# Первая Олимпиада

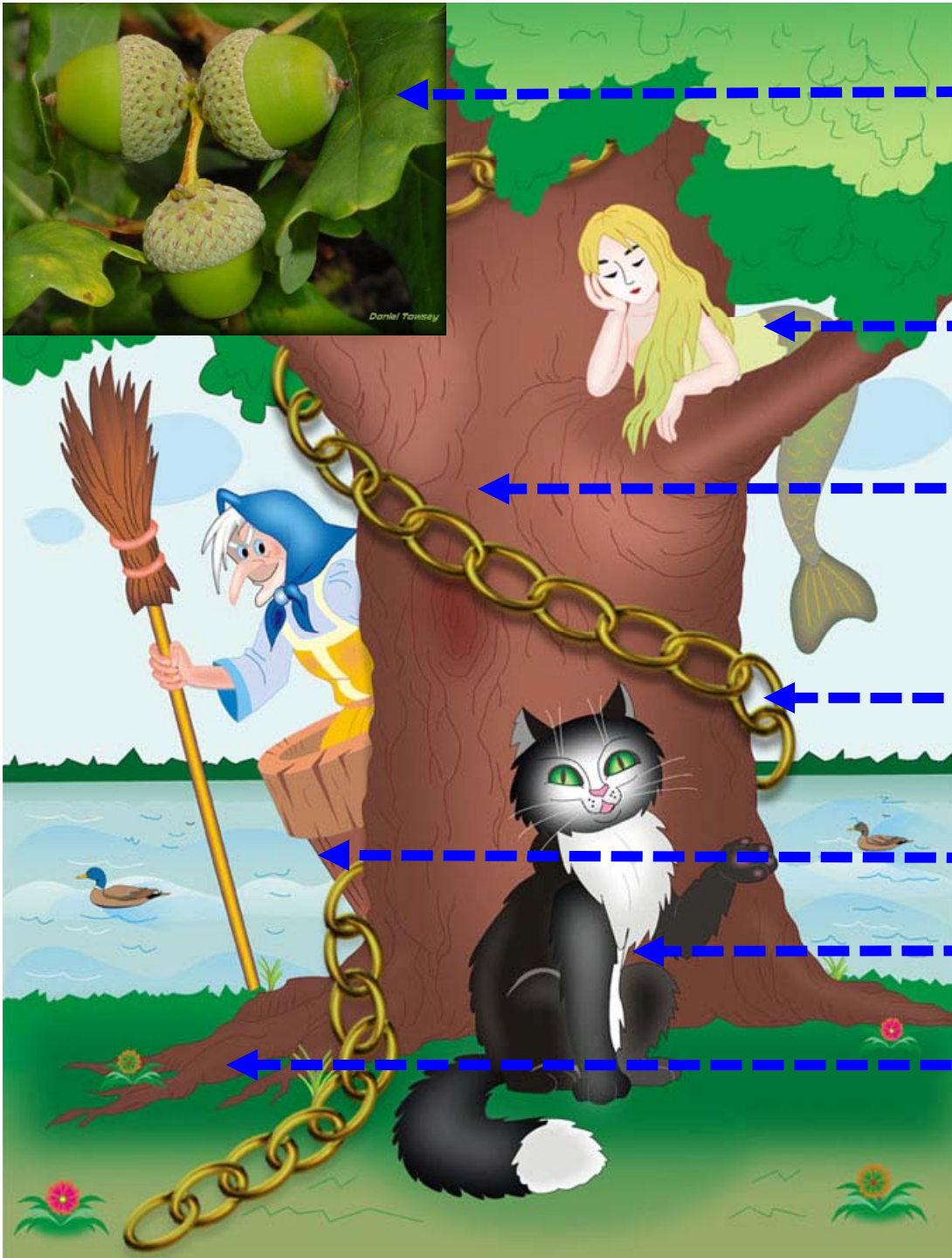
- Организатор** – Московский Университет  
**Участники** – 240 человек (1060 – регистрация)  
**География** – 14 стран, 90 городов  
**Возраст** – 20.5 лет  
**Туры** – 1 (заочный тур)  
**Спонсоры** – Нацпроект «Образование»











**Наноиндустрия**  
*Плоды*

**СОЦИУМ**

**Нанотехнологии**  
*Стержень*

**Наноматериалы**  
*Материализация мечты*

**практика**

**идеи**

**Нанонаука**

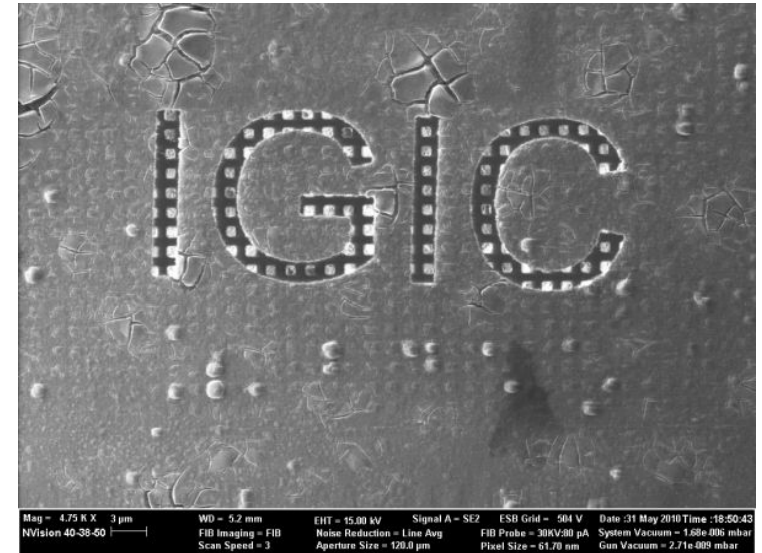
*Фундаментальные основы*



# Стремление к новым технологиям

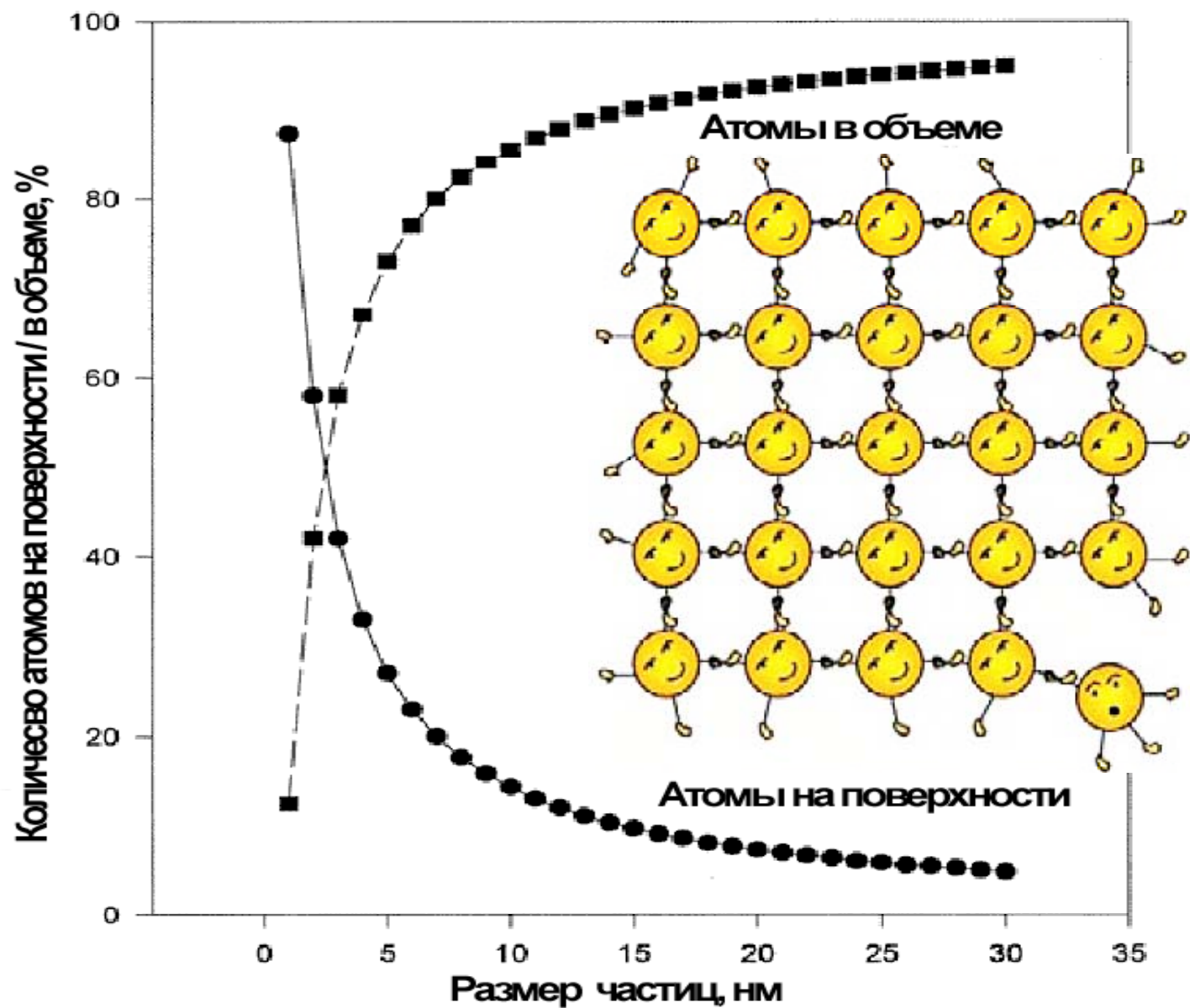


[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)





# ПОВЕРХНОСТЬ



# Размер имеет значение



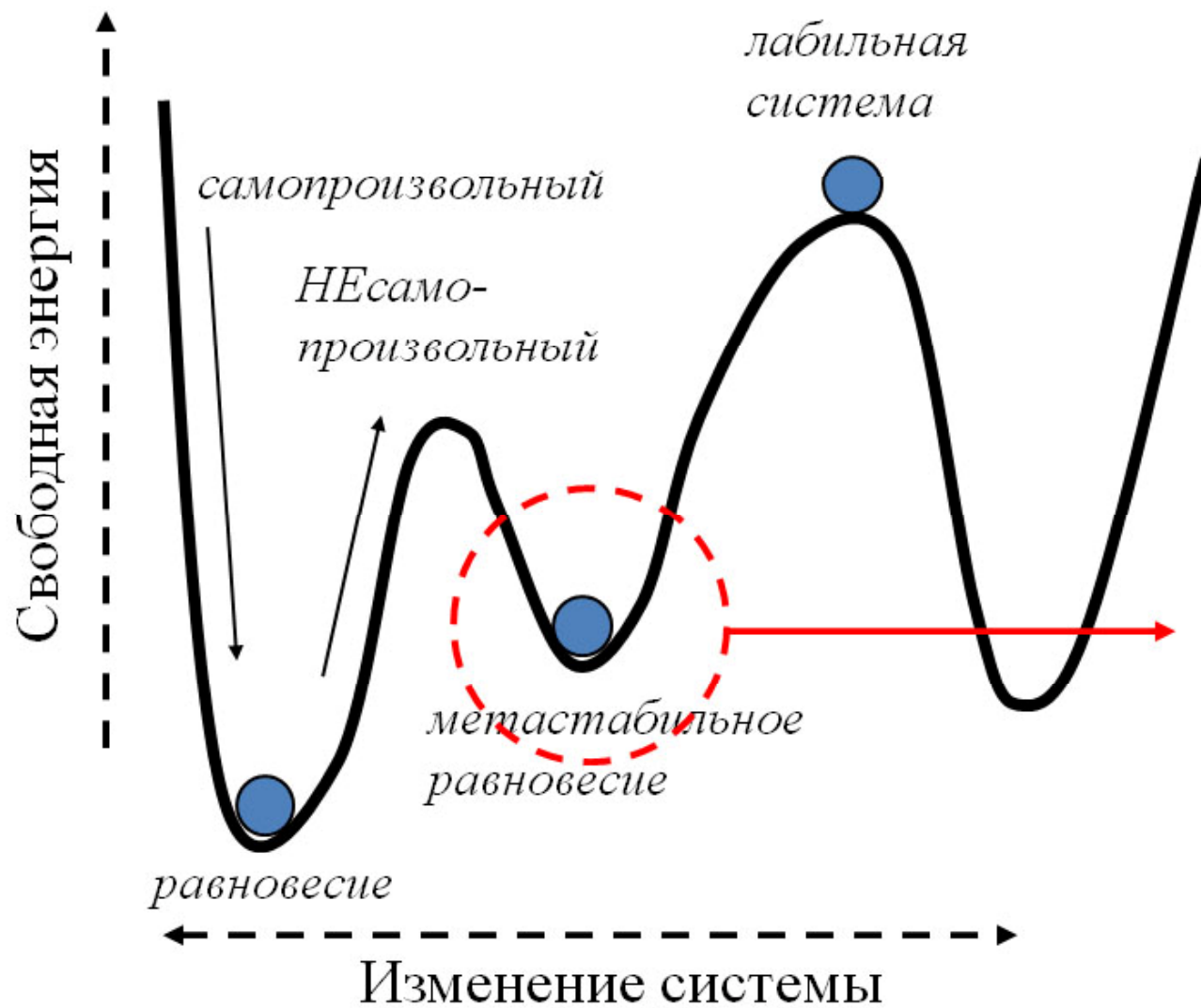
- $\text{Al} + 1.5 \text{J}_2 = \text{AlJ}_3$
- $\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{Fe} + 2\text{CO}_2$ ,  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$
- $2\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{MnO}_2) = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + (\text{MnO}_2)$
- “Марганцовка” и сахар несовместимы...



# Чистая вода и чистый воздух

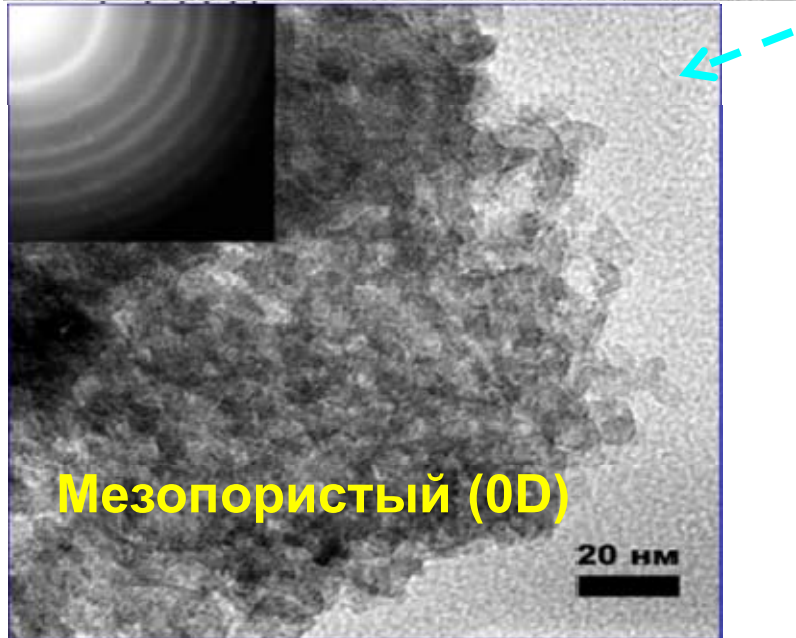
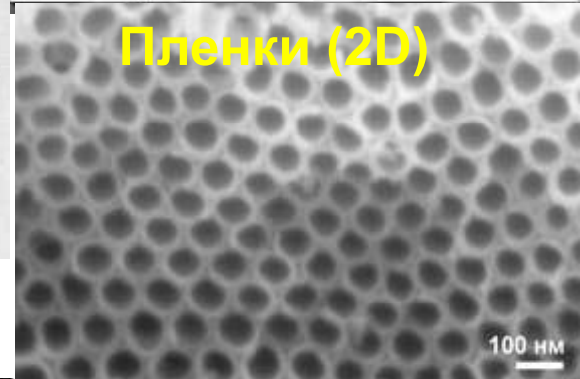
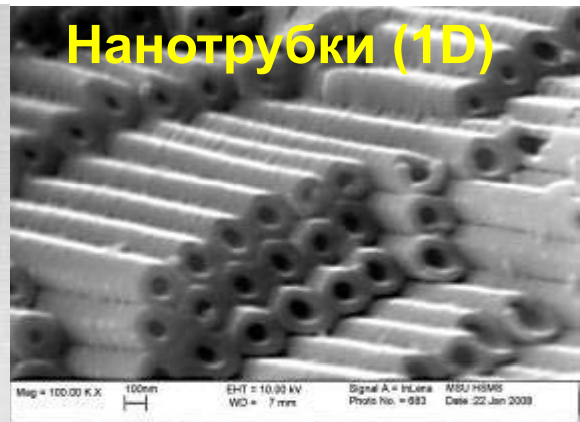
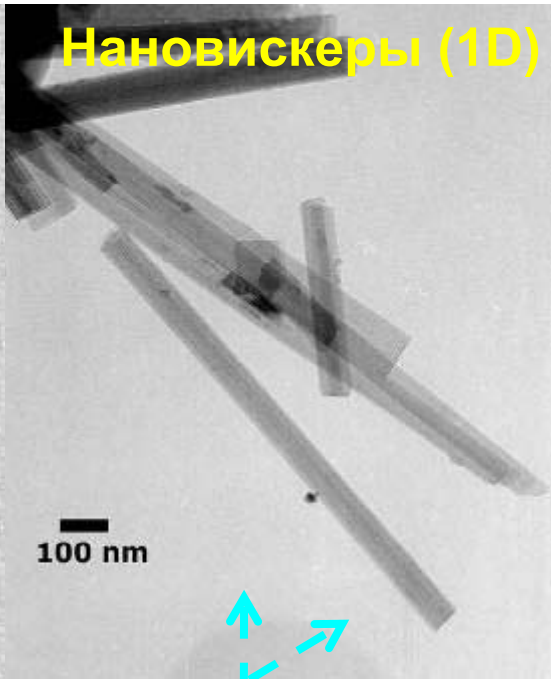
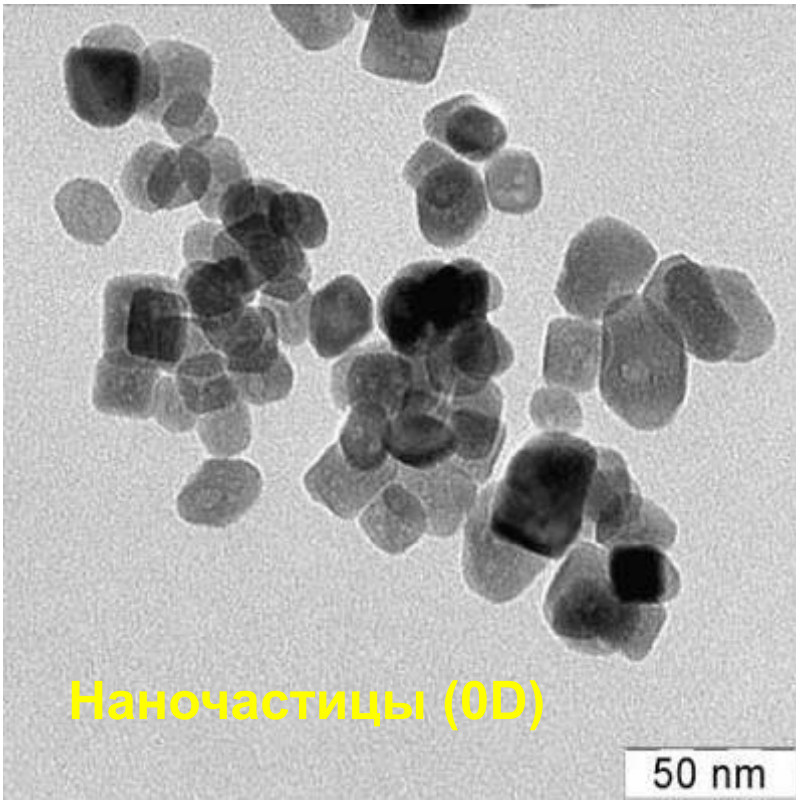
- Обесцвечивание раствора активированным углем





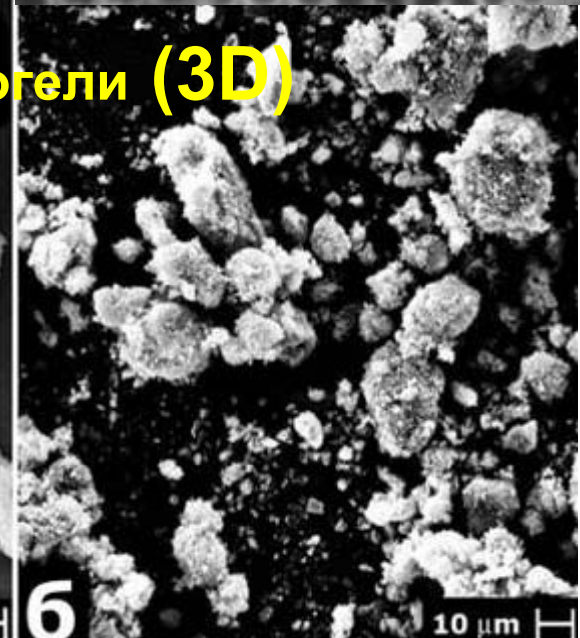
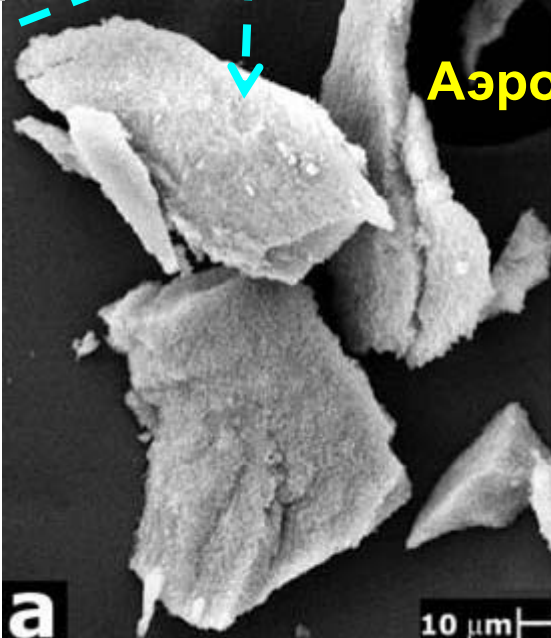
- Фактор времени
  - Зависимость от пути перехода
  - Дефекты, «состав-структура-свойства»
- ↓
- Разные формы материалов**





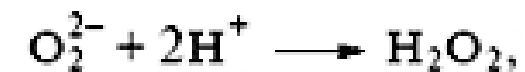
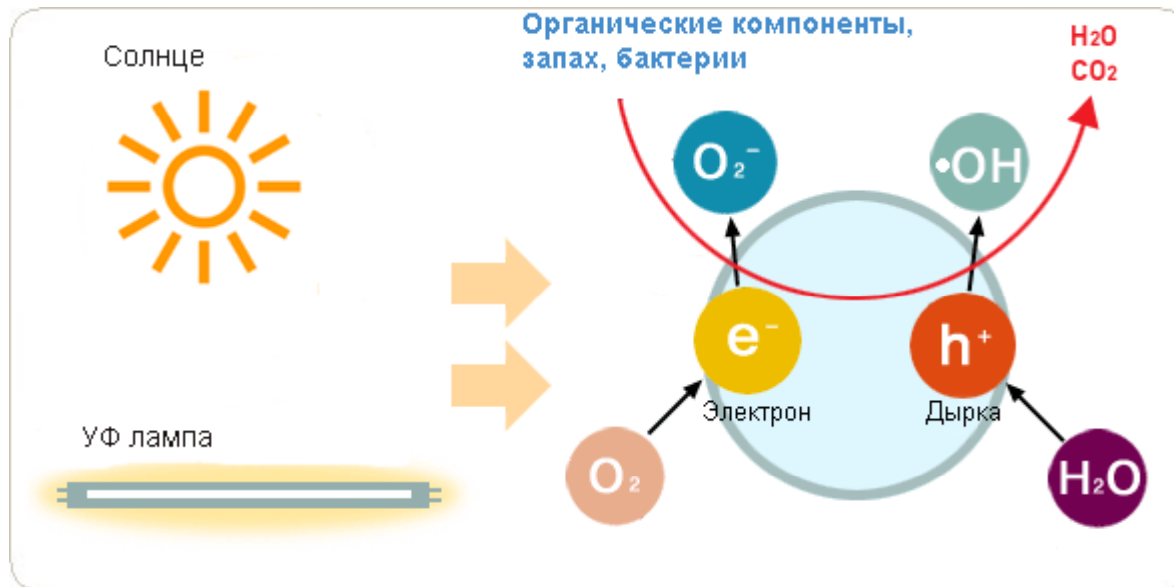
$\text{TiO}_2$

Four dashed blue arrows point from the central  $\text{TiO}_2$  text to the four surrounding images.



# Диоксид титана.

## Фотокатализ, самоочищающиеся покрытия

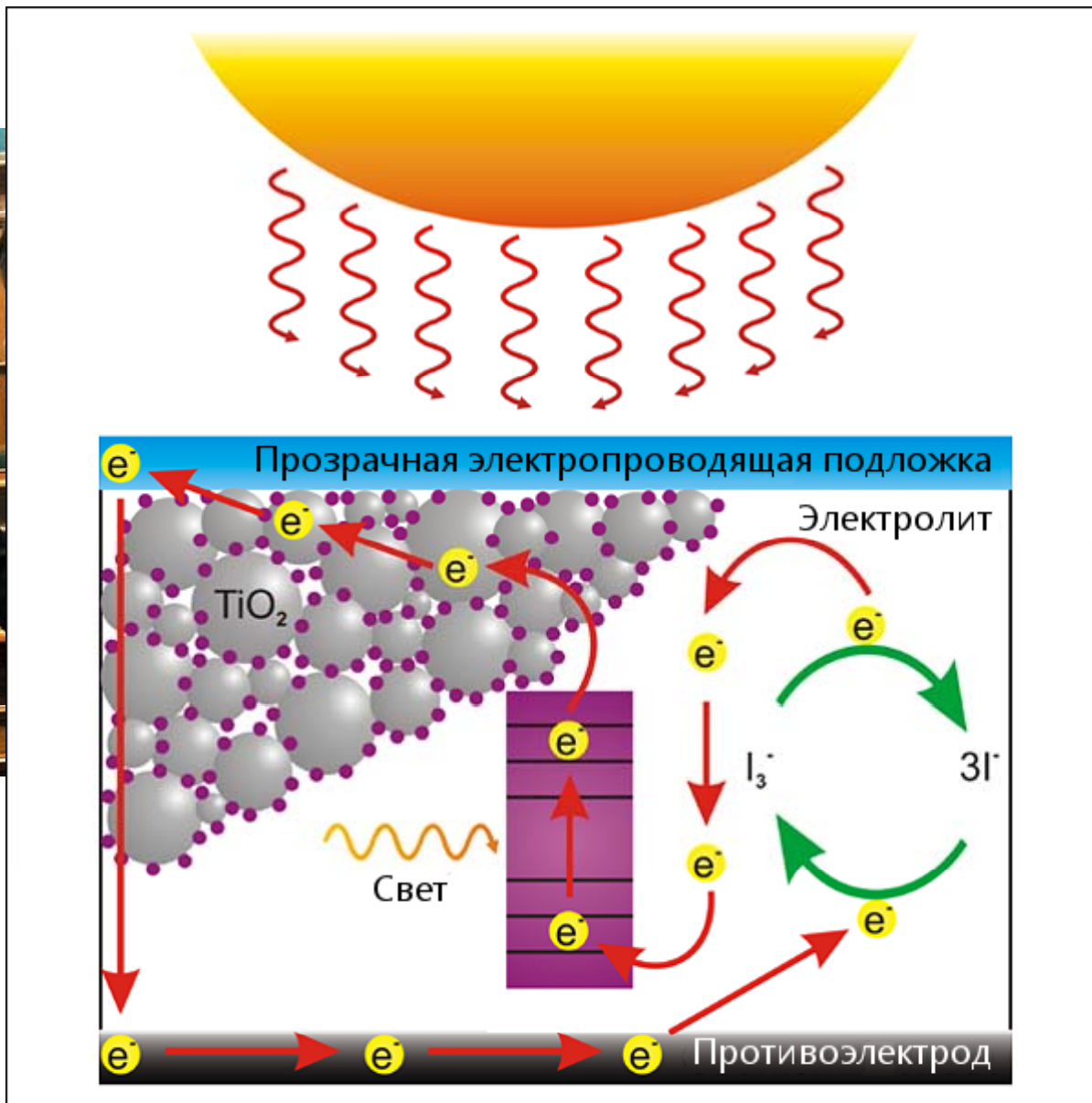




# Диоксид титана. Фотокатализ, самоочищающиеся покрытия



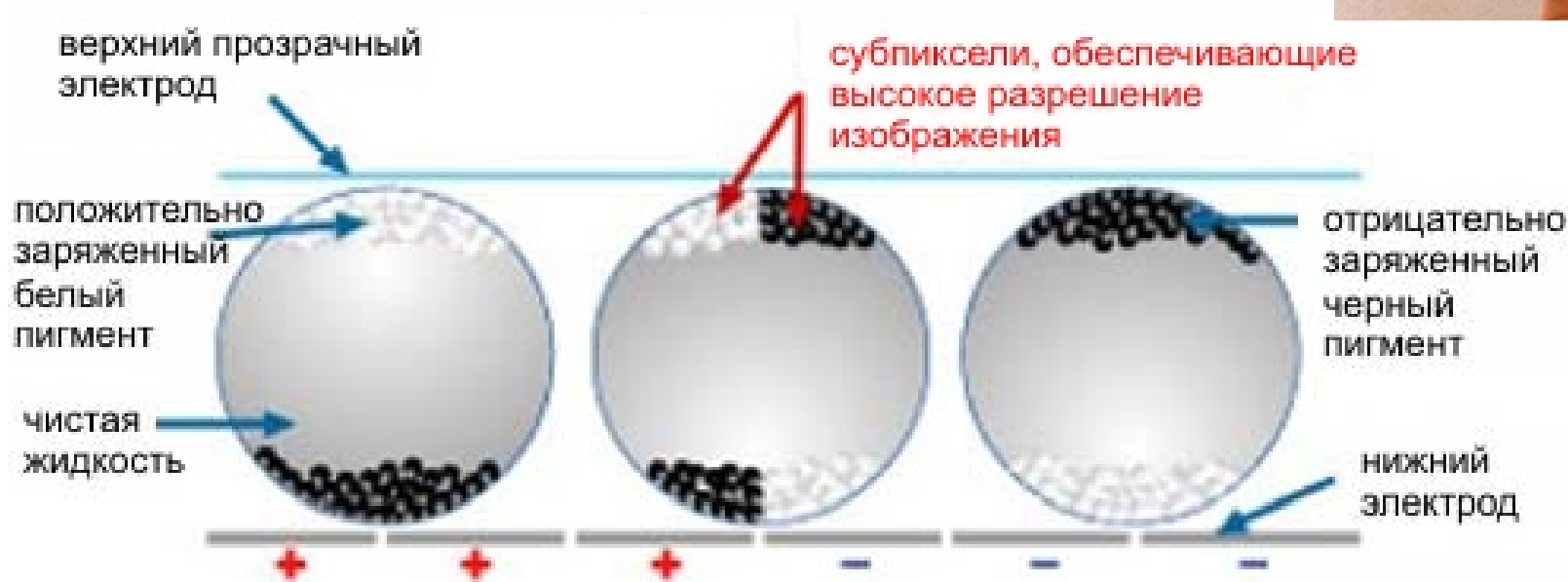
# Диоксид титана. Ячейка Гретцля



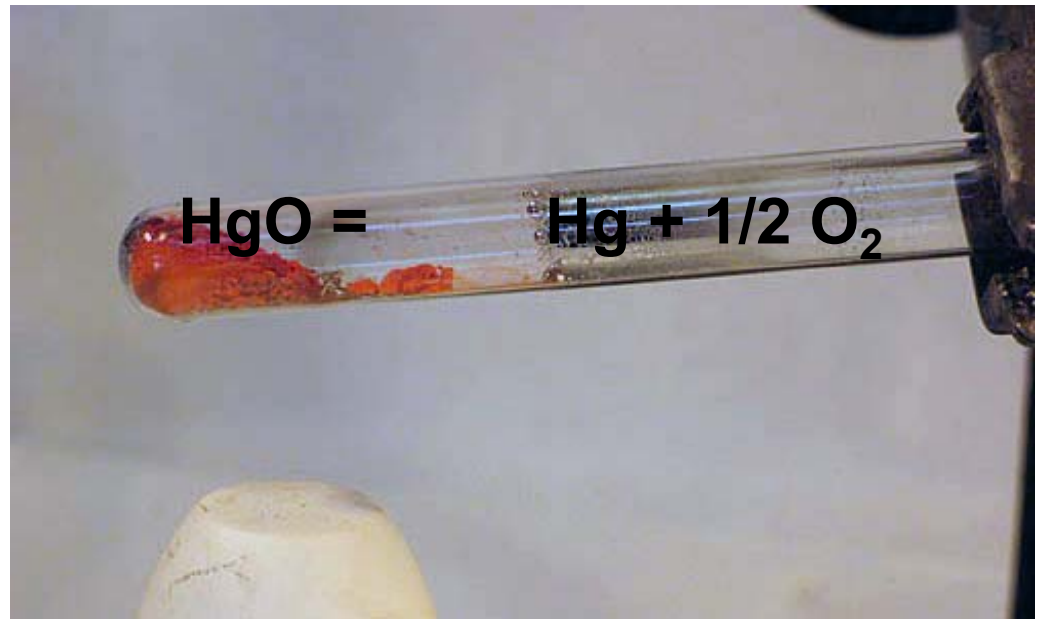


# Диоксид титана. Электронная бумага

## Микрокапсулы-пиксели

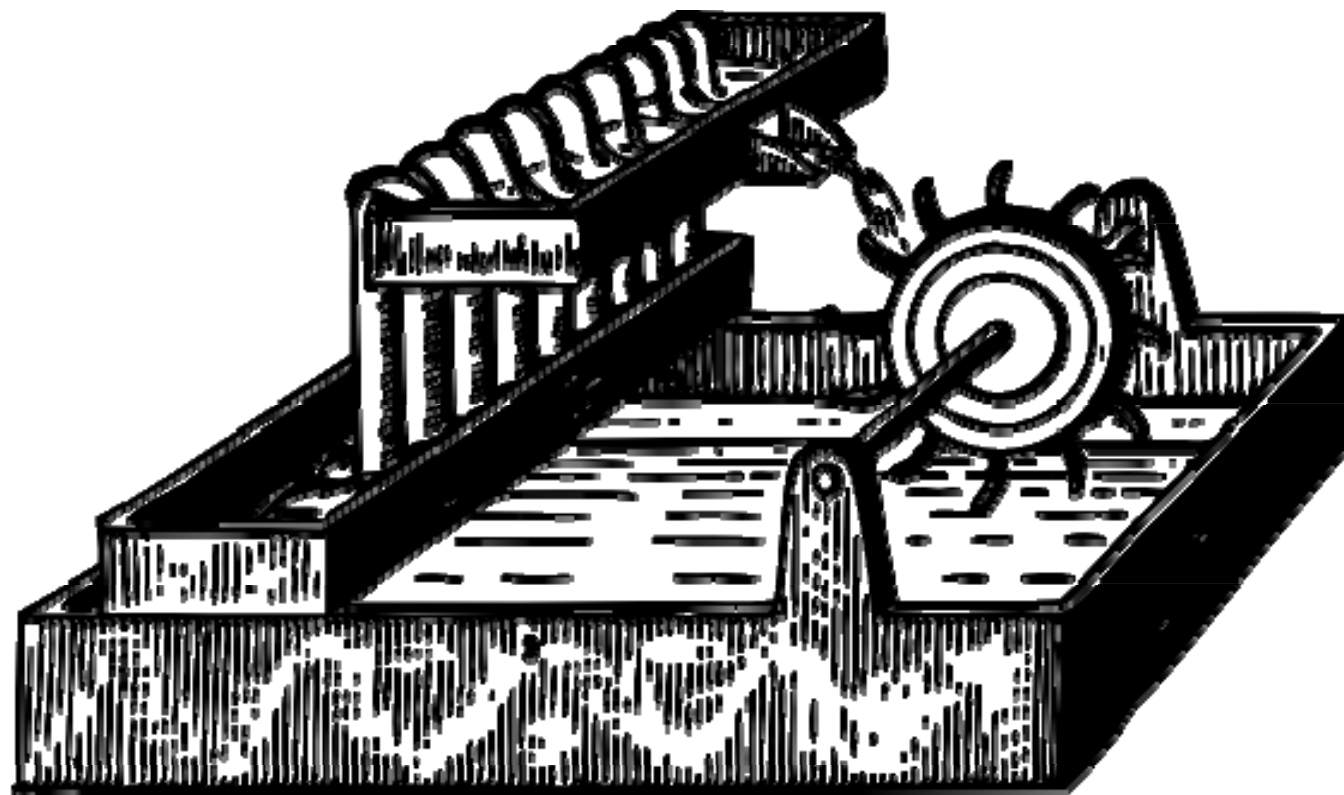
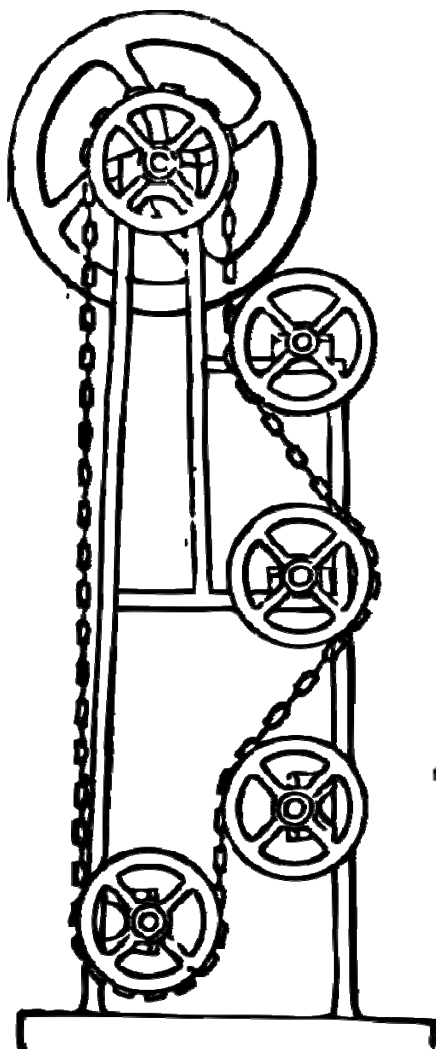


# ЭНЕРГИЯ





# Вечный двигатель



1. преобразование химической энергии в механическую
3. взаимодействие жидкого азота и кипятка
4.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KJ}$
5. кристаллизация расплава  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
6. замедленное падение алюминиевой трубки в магнитном поле
7.  $\text{KClO}_3 + \text{P}$

# Первый закон т.д.

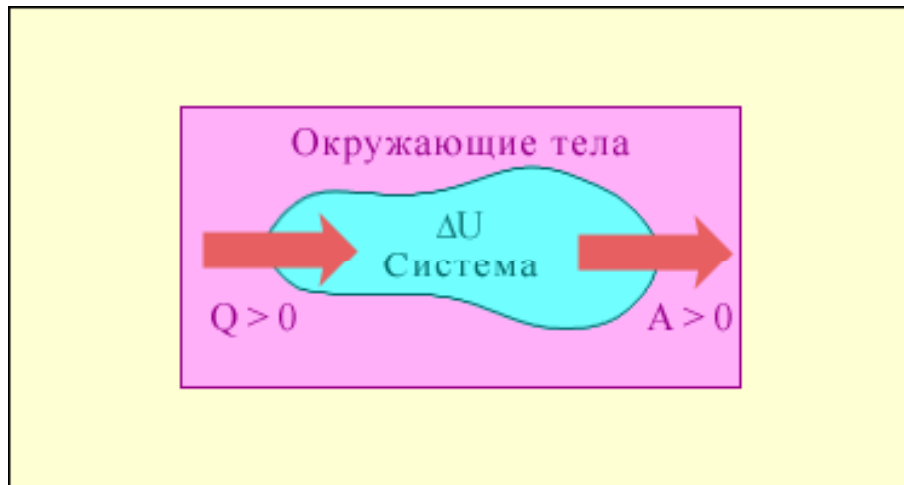
"Энергия не создается и не уничтожается" (дефект массы,  $E=mc^2$ )

М.В.Ломоносов: «... сколько ... у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому»

"В любой изолированной системе общий запас энергии постоянен."

"Вечный двигатель (первого рода) невозможен." (патентование закрыто)

$$Q = \Delta U + A.$$



**Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.**



# Хаос и беспорядок



# Законы Мерфи

*Следствия II з.т.:  
«чудес не бывает»  
«законы Мерфи»*

## Закон Мэрфи

**Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается**

Следствия:

1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;
2. Предоставленные сами себе, события имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему;
3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (первый закон Финэйгла)

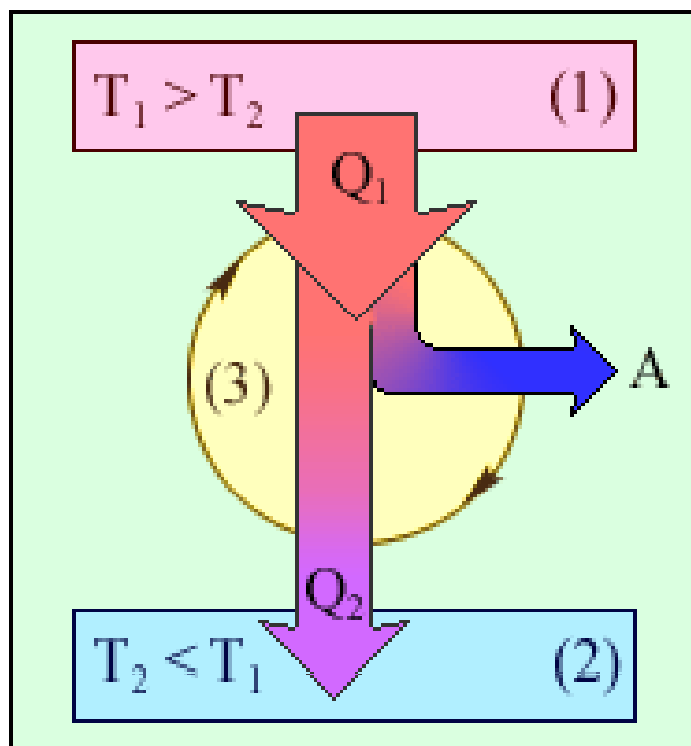
***вероятность удачи < суммы вероятности неудач***





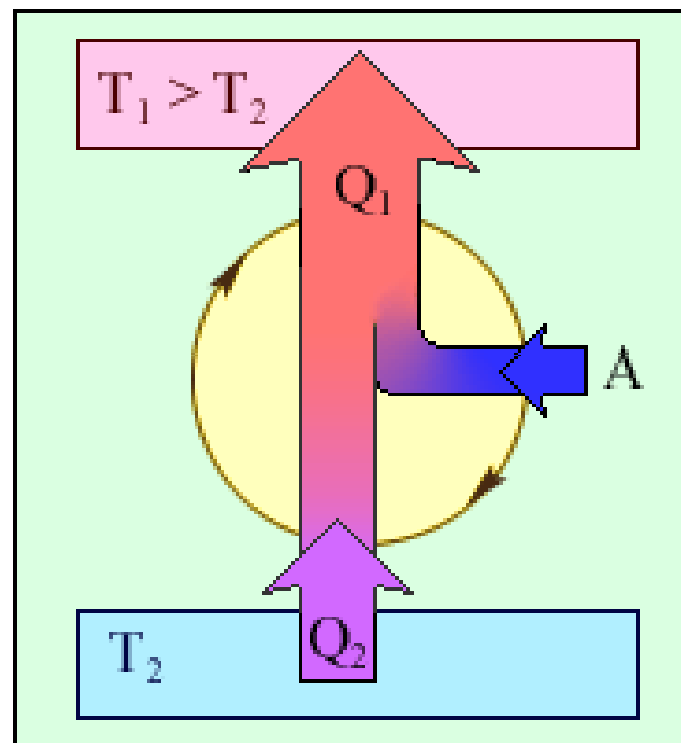
**Когда лучше работает холодильник и  
зачем кондиционеру «рукав» на  
улицу?**

# Тепловая схема двигателя



Двигатель  
внутреннего  
сгорания (д.в.с.)

## Холодильник



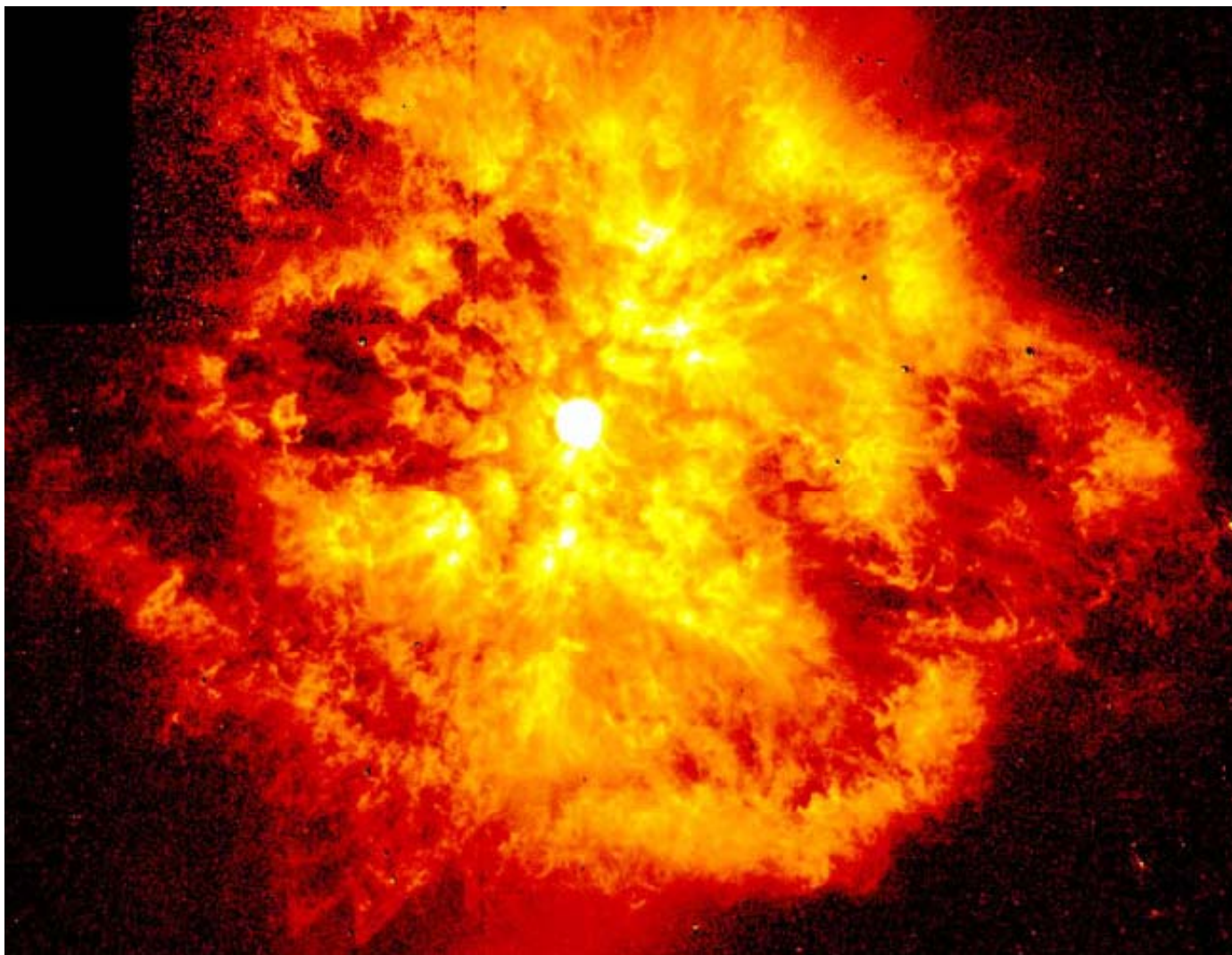


## III з.т.

**Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой (Клаузиус)  
(чайник на холодной плите не закипает!)**



# Самопроизвольный процесс

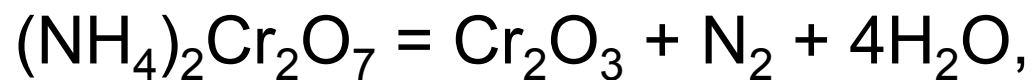


25

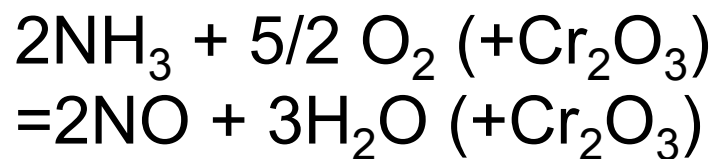
**Может ли гореть палладий?**

# Вулканчик и огненный дождь

“Вулканчик”

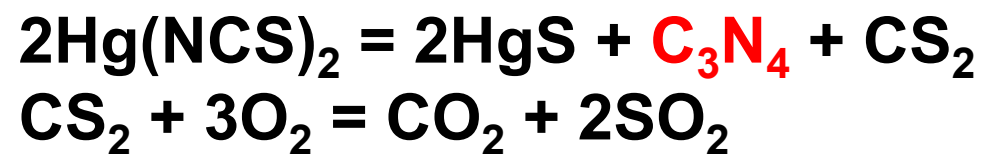


Огненный дождь:



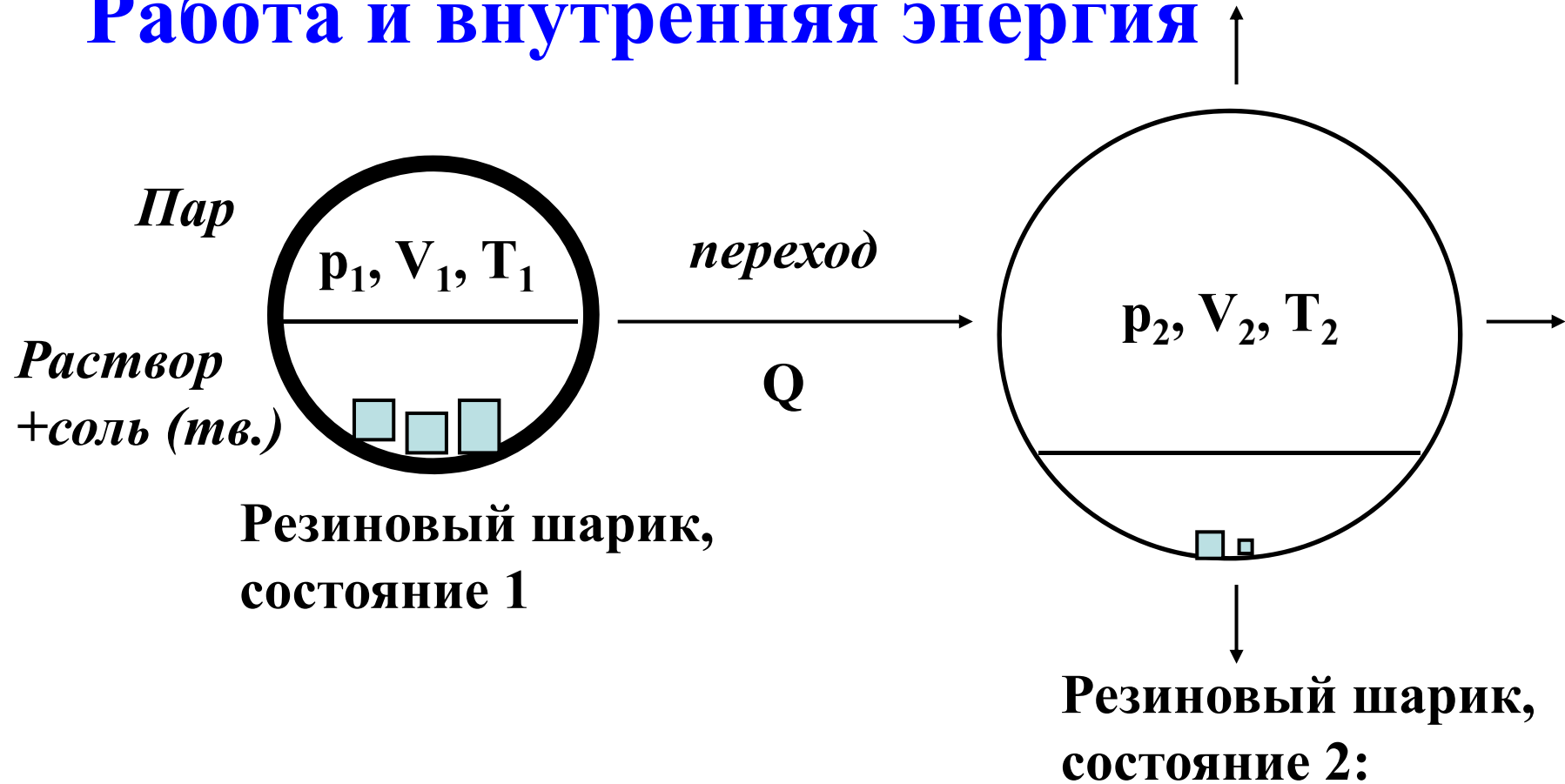


# Фараонова змея



Нитриды углерода: абразивы, электроника, носители катализаторов...

# Работа и внутренняя энергия

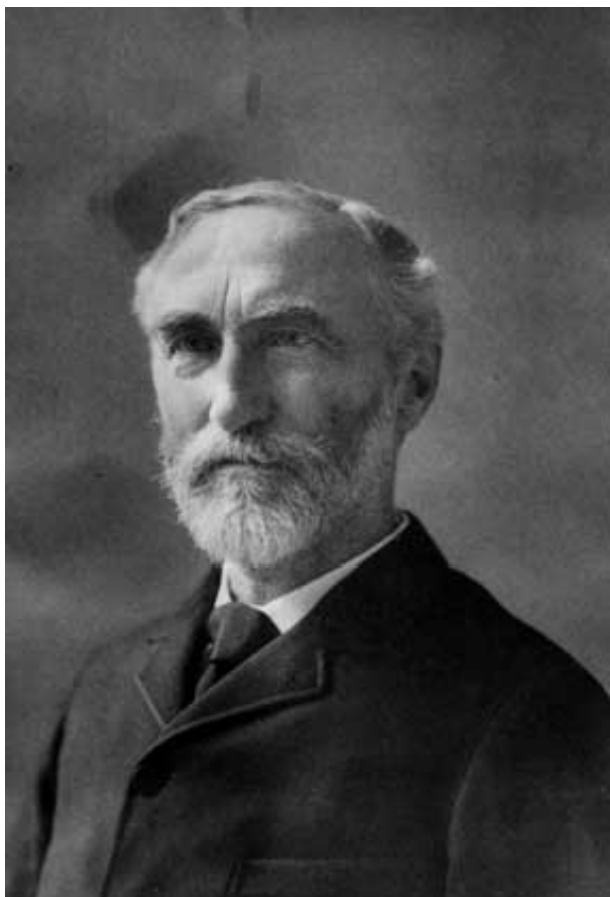


**I з.т.:**  

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E$$

- изменилась  $\underline{U}$
- механическая работа расширения против внешн. сил ( $A_{\text{расш.}}$ )
- работа растяжения оболочки и пр. ( $W$ )
- работа перераспределения веществ ( $E$ )

# Энергия Гиббса



Джозайя-Уиллард Гиббс  
(Gibbs J. W.)

11.II.1839 - 28.IV.1903)  
100 лет

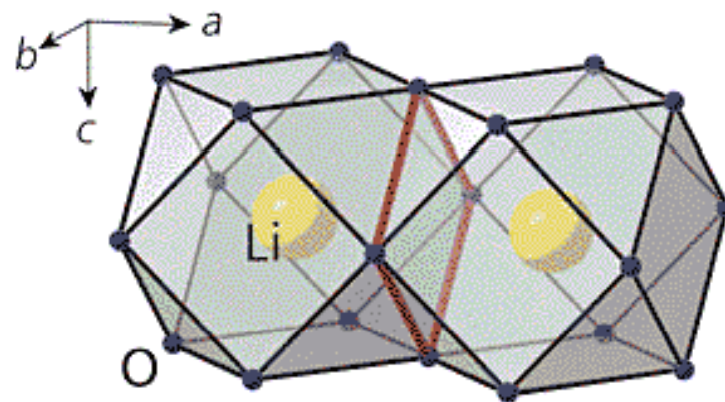
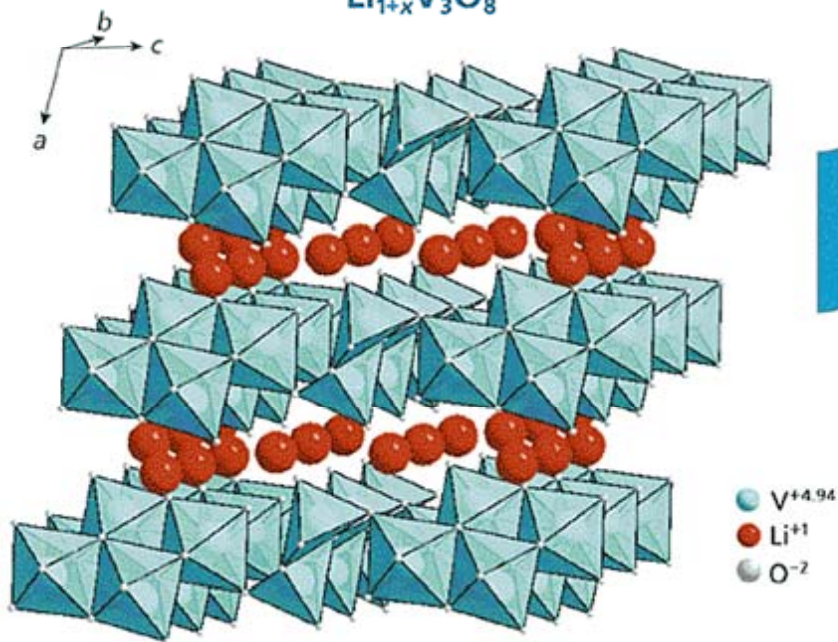
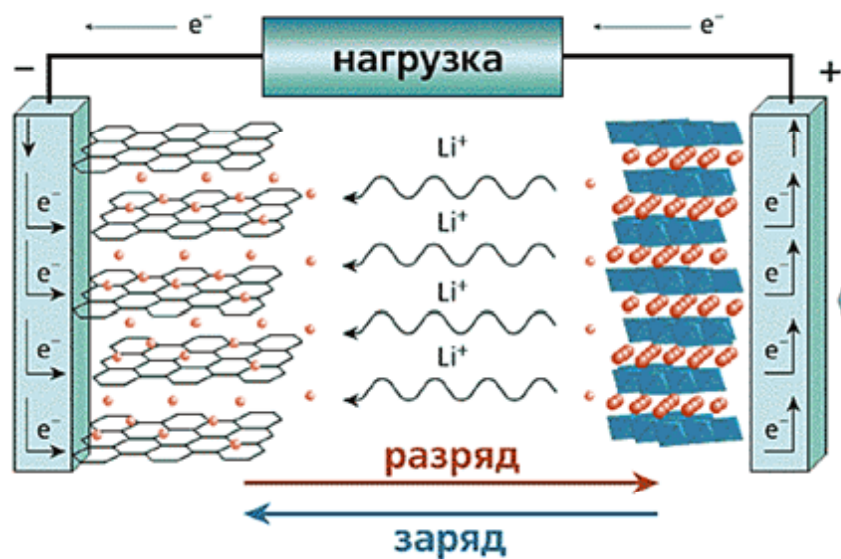
$$-A_{\text{химич.}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS)$$

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

✓ величина  $\Delta G$  характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу

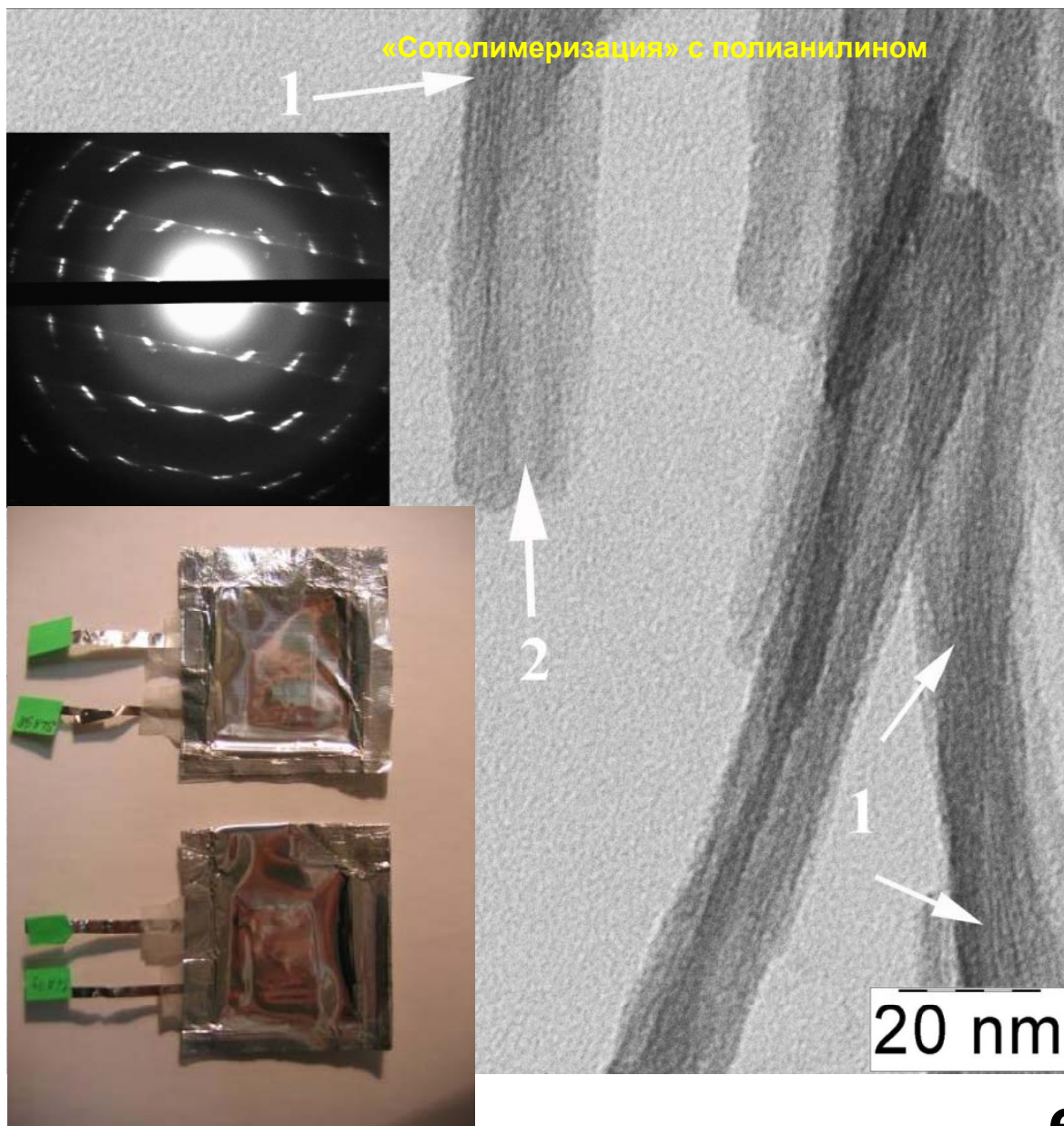


# Аккумулятор



- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы

# Нанотрубулены и нановискеры $VO_x$



**емкость...**

# Гетерогенные системы

«Фазы»  
(визуально  
видимые  
части)

Газ

Лед

Кока-кола



«Компоненты»  
(выражение  
химического  
состава)

Вода

Сахар

$\text{H}_3\text{PO}_4$

Кофеин

$\text{CO}_2$

...

Любая (гетерогенная) система, как правило, является сложной и состоит из нескольких компонентов и фаз.



## Раствор – фаза переменного состава

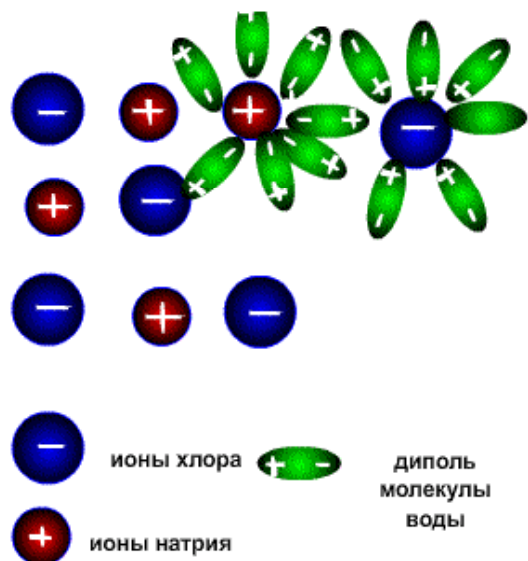
Массовая доля	$w_i = g_i / \sum_i g_i$
Мольная доля	$x_i = n_i / \sum_i n_i$
Молярность	$C_i = n_i / V(\text{р-ра})$
Моляльность	$m_i = n_i / g(\text{р-ля})$

Все эти величины – **интенсивные**,  
то есть не зависят от количества раствора

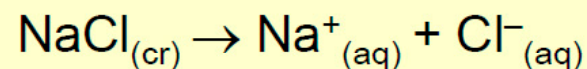
# Пересыщенный раствор



# Электролитическая диссоциация



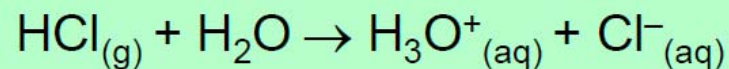
## 1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- разрушение кристаллической решетки
- гидратация ионов

## 2. Молекулярные соединения.

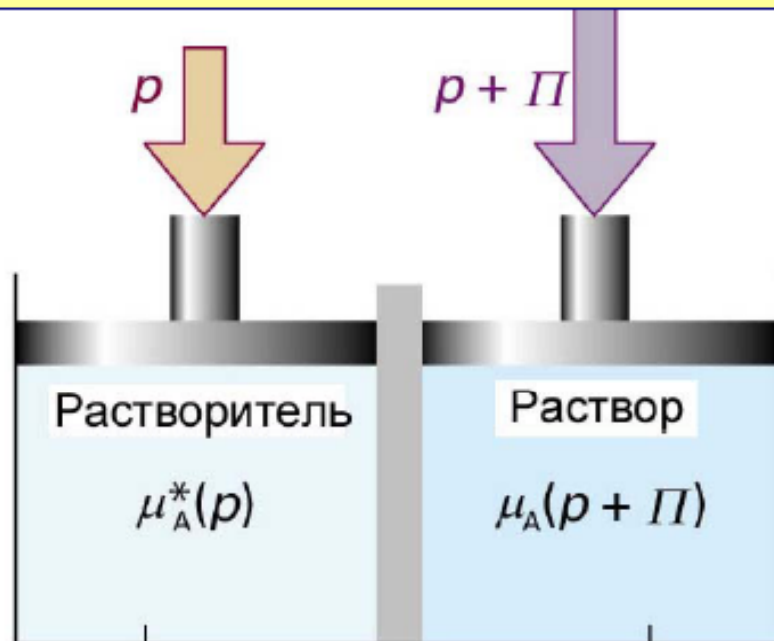


- разрыв ковалентной связи
- протонирование воды
- гидратация ионов



**Осмоз** – перенос растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону более концентрированных растворов.

Примеры: 1) мацерация кожи в чистой воде; 2) высыхание растений на засоленных почвах.



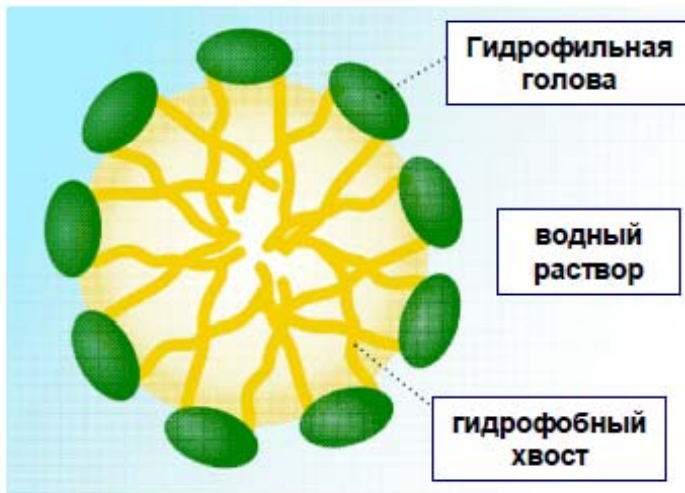
Уравнение Вант-Гоффа  
для осмотического давления

$$\Pi = cRT$$

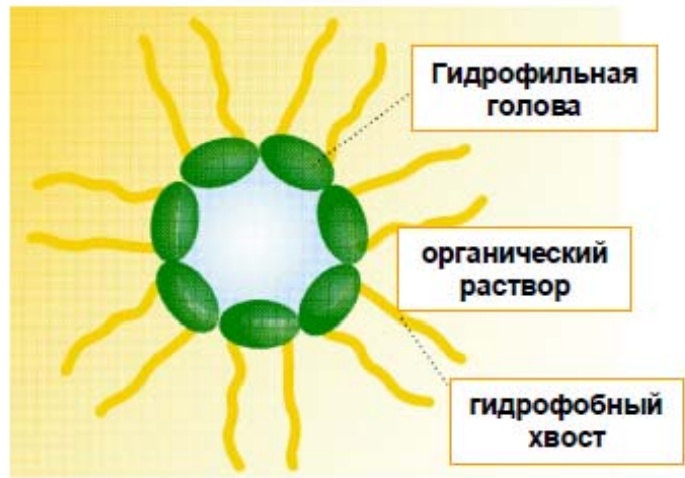
Приближения: 1) раствор – разбавленный ( $x_2 \ll 1$ );  
2) раствор – идеальный; 3) растворитель – несжимаемый.

1. Дисперсные (раздробленные) системы - **гетерогенные** системы, содержащие в своем составе **микроскопические** гомогенные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических гомогенных частей.
3. **Дисперсионная среда** – сплошная среда, окружающая дисперсную фазу.
4. **Монодисперсные/полидисперсные**: одинаковый/неодинаковый размер частиц дисперсной фазы.
5. **Свободнодисперсные/связнодисперсные**: отсутствие/наличие взаимодействия частиц в дисперсной фазе.



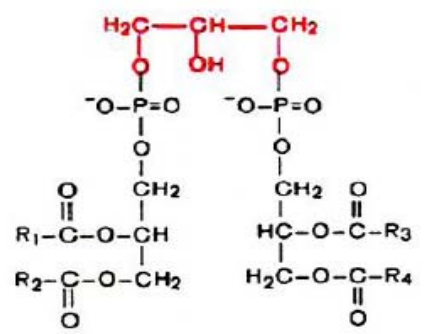
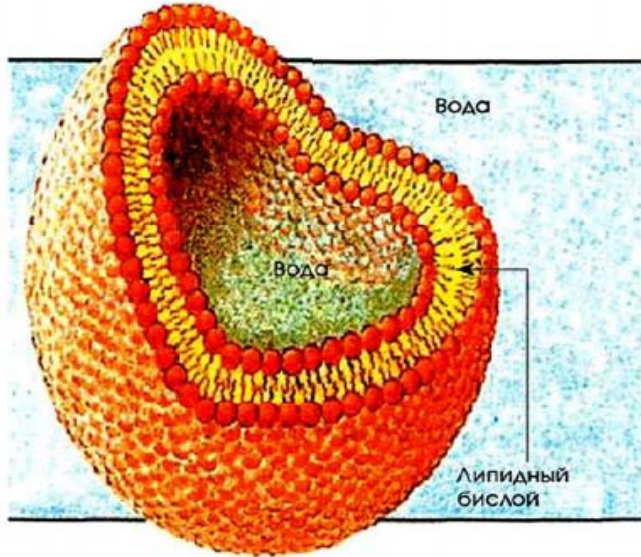


**Мицелла**



**Обращенная мицелла**

1. Липосома – сфера с толстой стенкой, снаружи и внутри – вода.
2. Стенка – двойной слой, состоящий из амфифильных молекул, например фосфолипидов (производных глицерина).



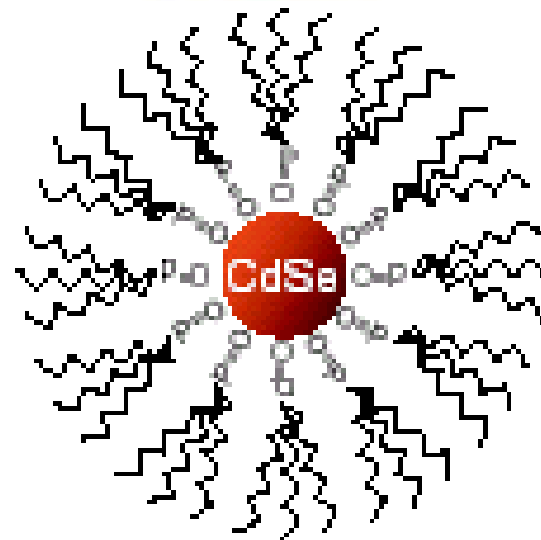
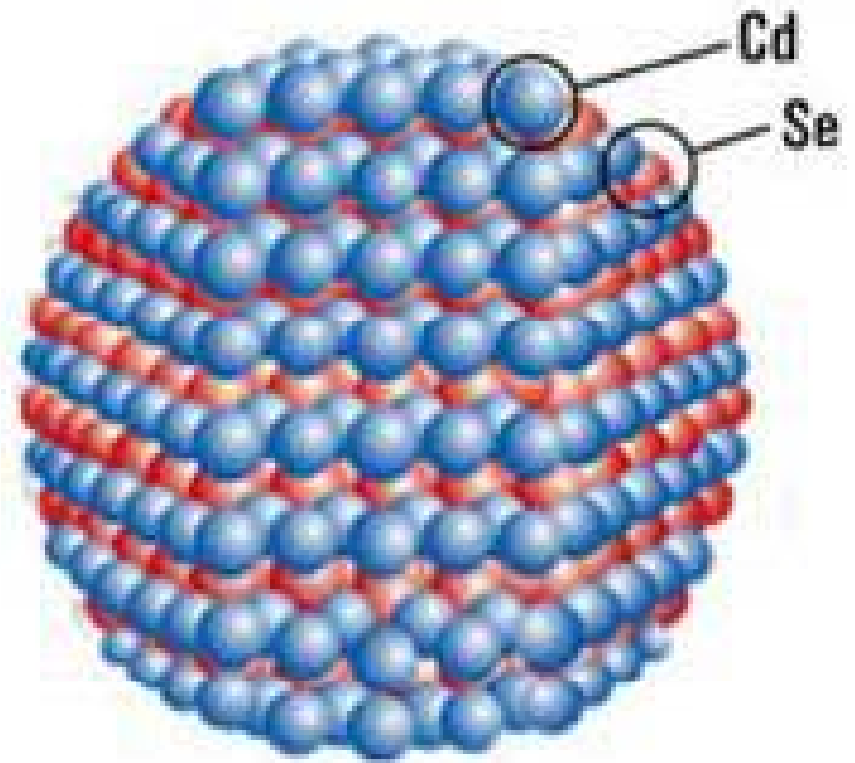
кардиолипин – типичный фосфолипид



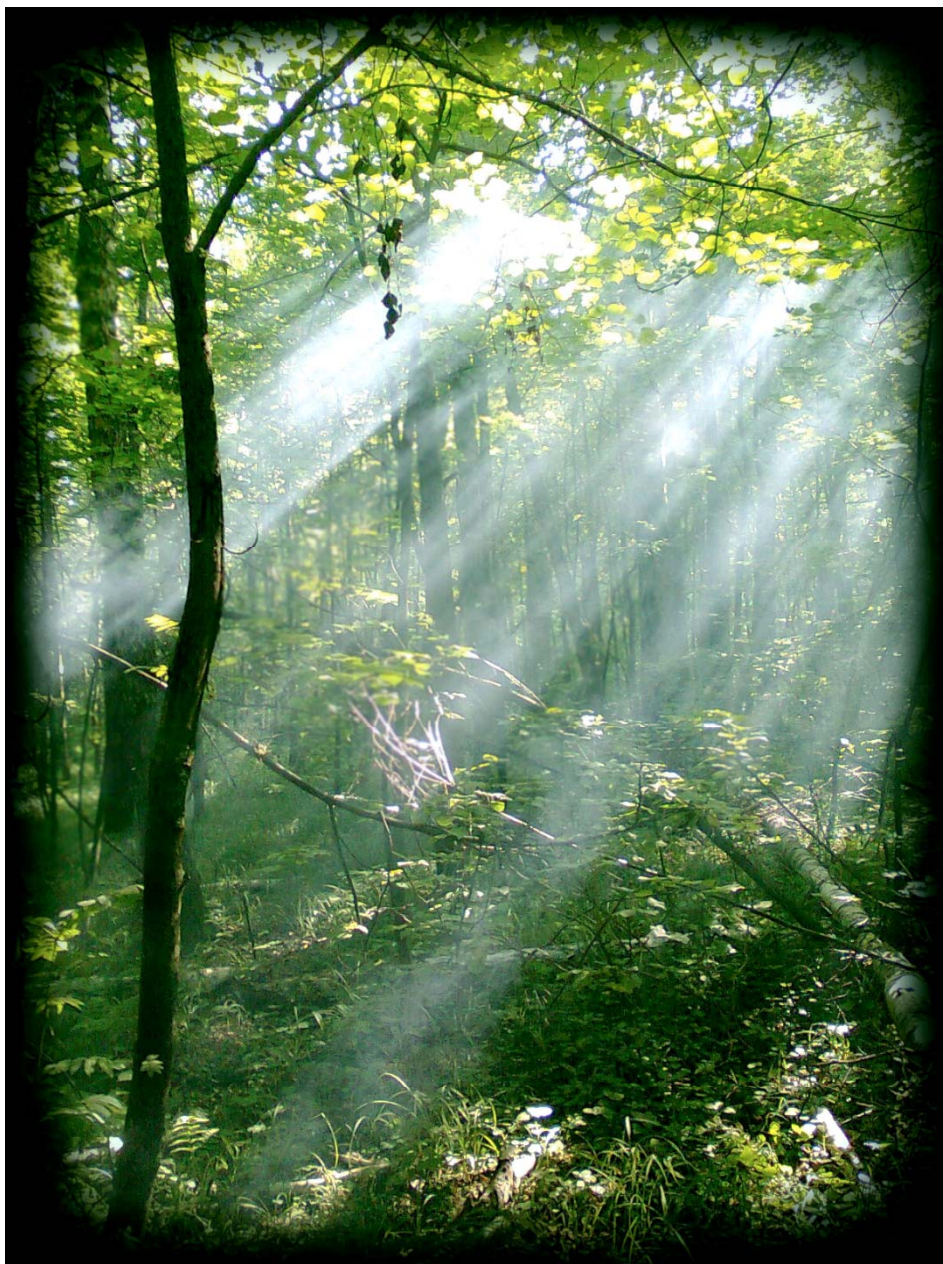


# Радуга

Физики не знают всей правды.



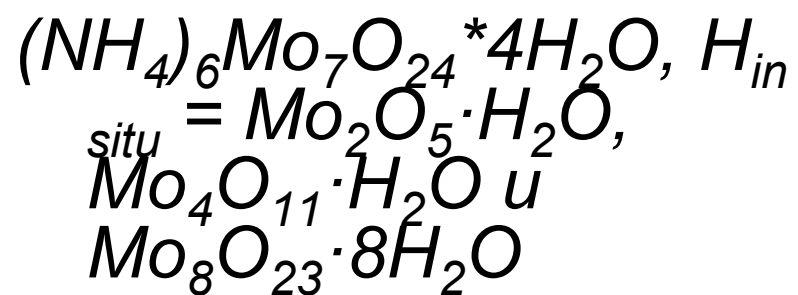
# Эффект Тиндалля





# Умные осадки

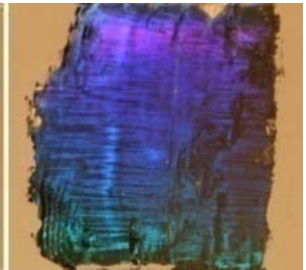
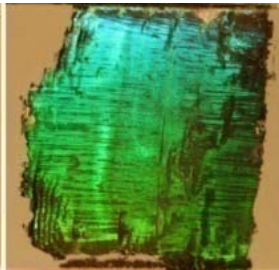
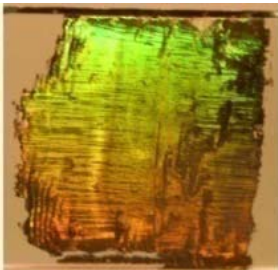
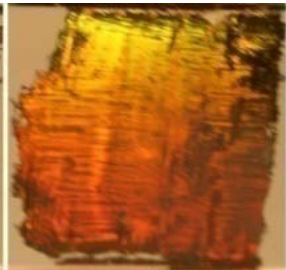
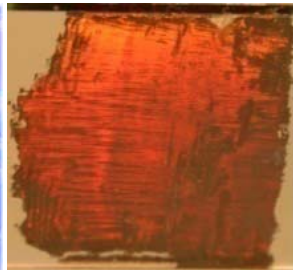
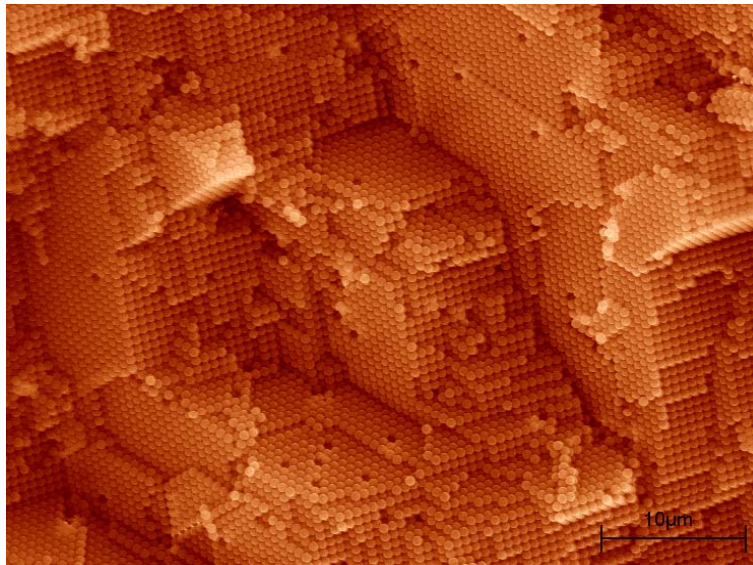
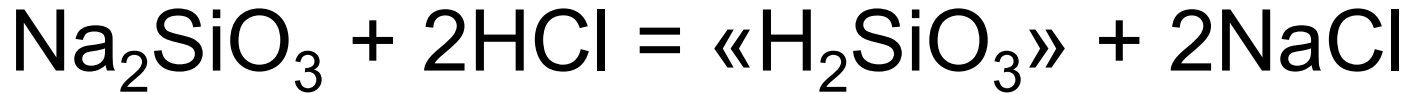
- Молибденовая синь и умные окна



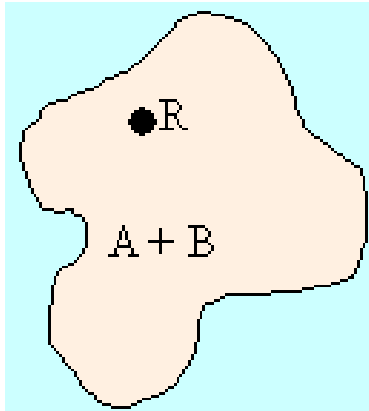


# Золь, гель, аэрогель

- Застывание геля кремниевой кислоты
- фотонные кристаллы
- аэрогель



# ВРЕМЯ



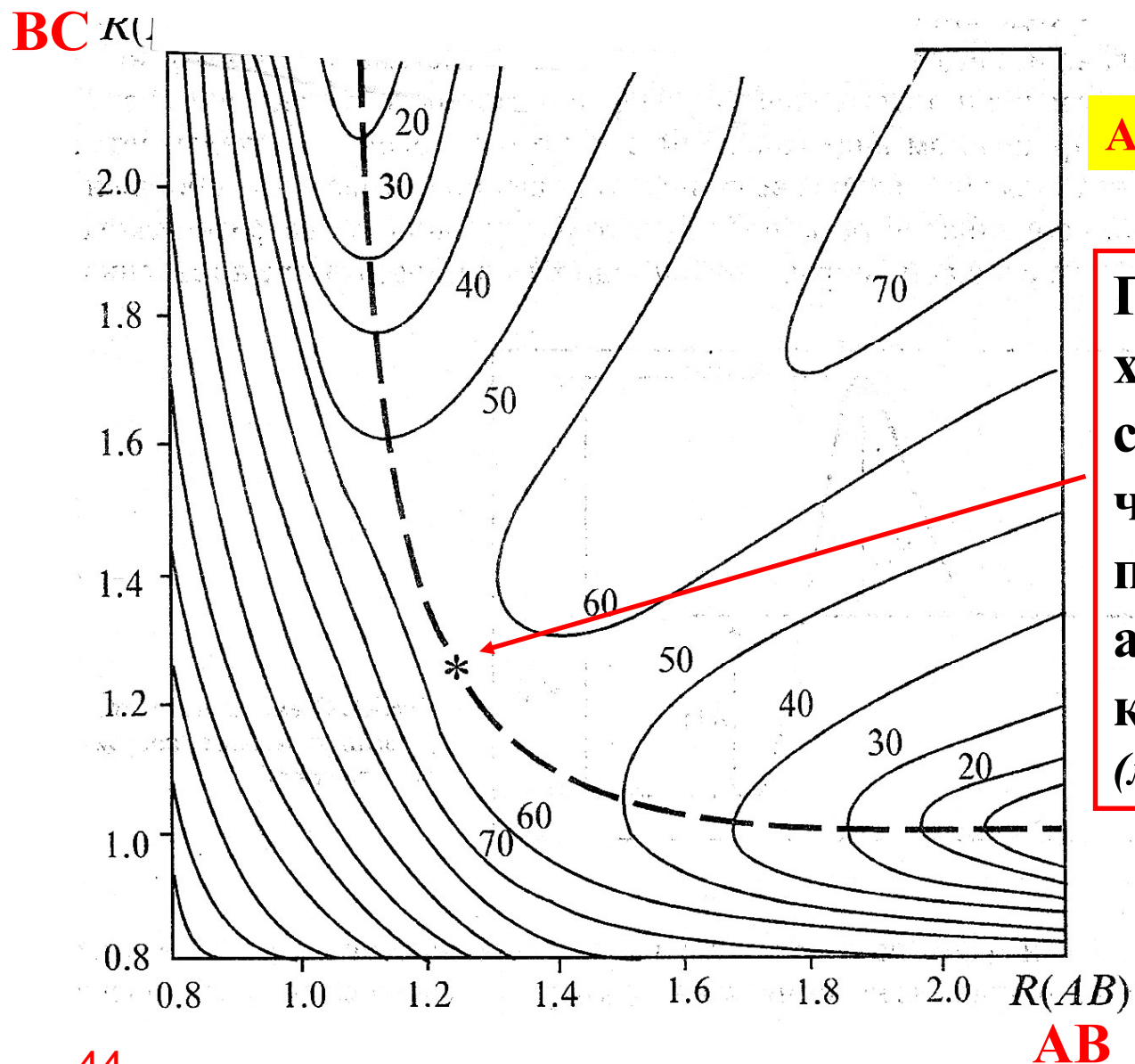
Реакция происходит в некоторой точке R  
через столкновение. [ ]- молярные концентрации  
Вероятность нахождения A в точке R  $\omega_A = \alpha[A]$ .  
Вероятность  $\omega_B = \beta[B]$ ,  
Вероятность одновременного присутствия A и B  
в точке столкновения  $\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B]$ .  
Только часть столкновений приводит к реакции:  
 $V_{AB} = \gamma \cdot \alpha[A] \cdot \beta[B] = \gamma \alpha \beta [A][B]$ .  
 $\gamma \cdot \alpha \cdot \beta = k$ :  $V_{AB} = k [A] [B]$  →

$$V_{AB} = k[A]^a[B]^b$$

Основной постулат (К.Гульдберг-П.Вааге, 1867 г. з-н действующих масс):

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

# Активированный комплекс



Перераспределение химических связей происходит через образование промежуточного активированного комплекса  $\{ABC\}$  (максимальная энергия)



- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

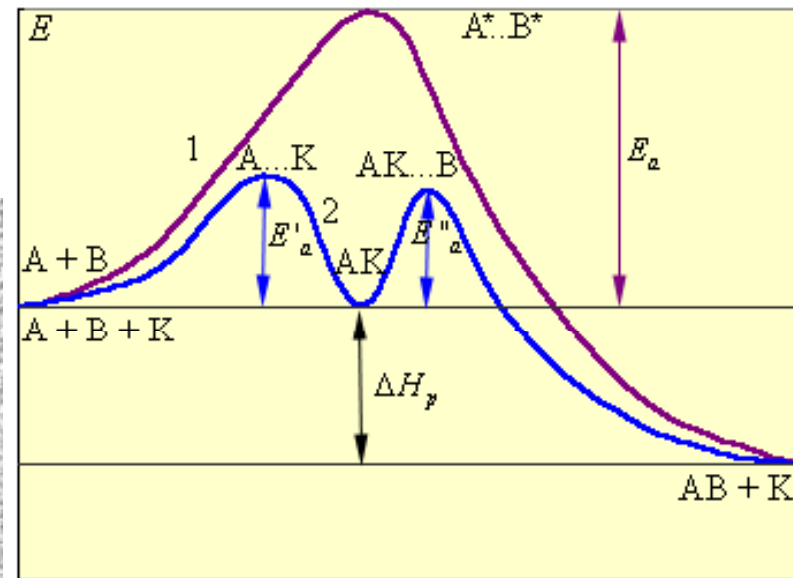
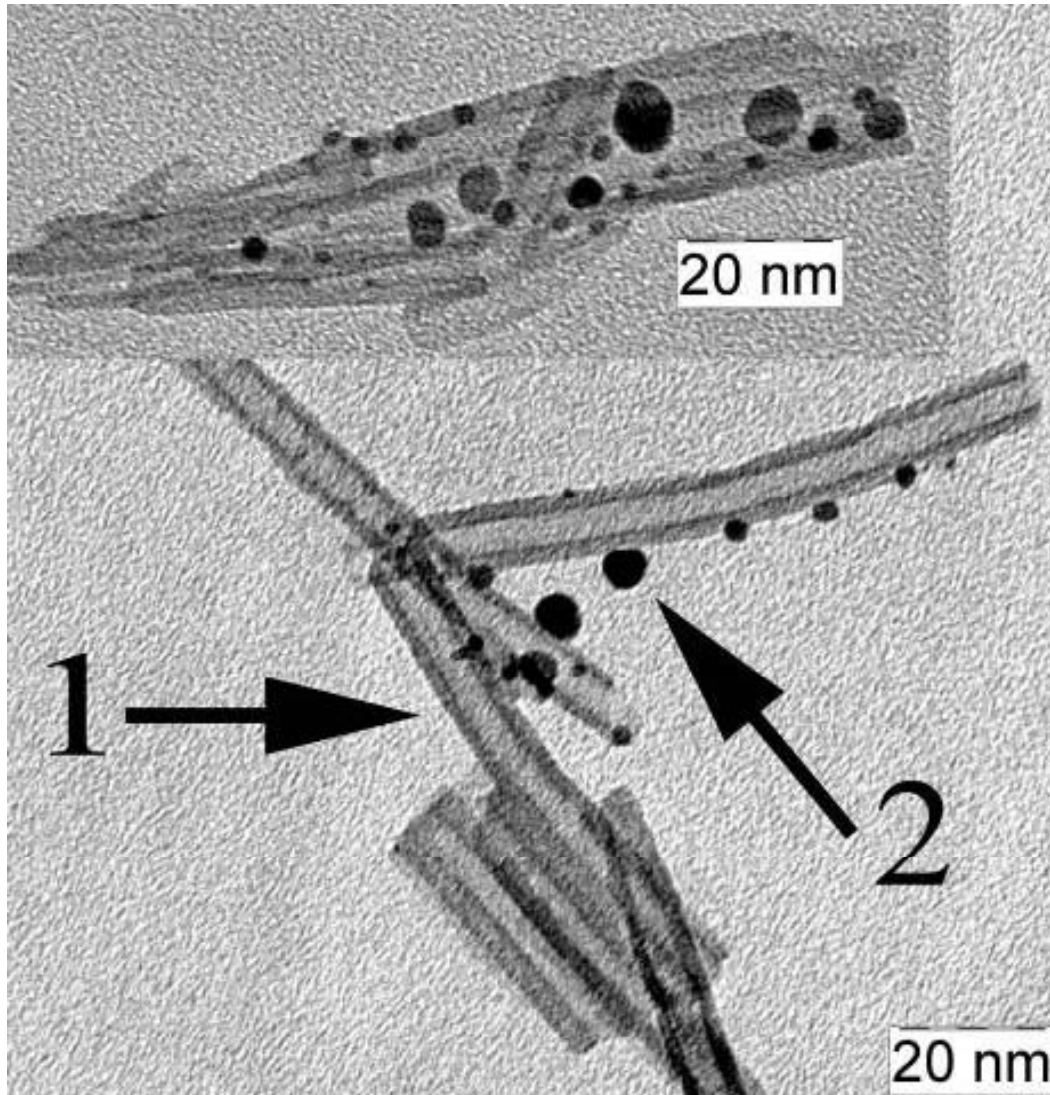
### Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации
- НЕ влияет на термодинамические характеристики катализируемой реакции ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , константу равновесия)

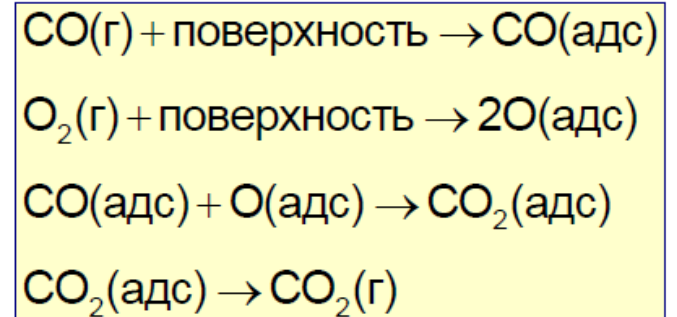
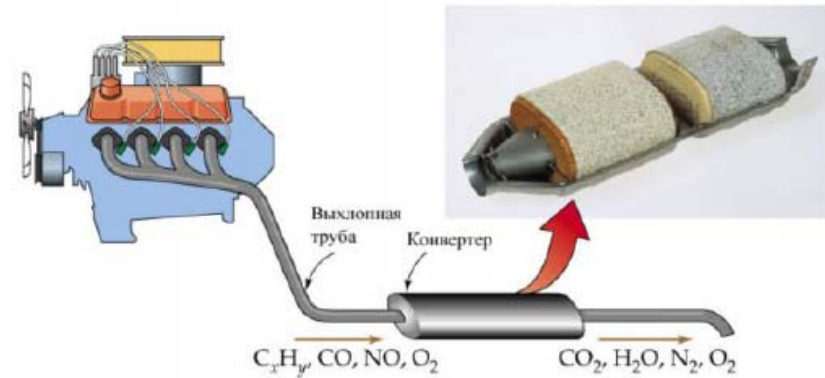
Основные качества катализаторов:

1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

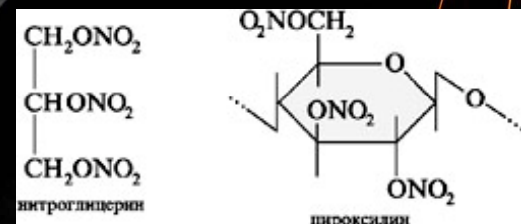
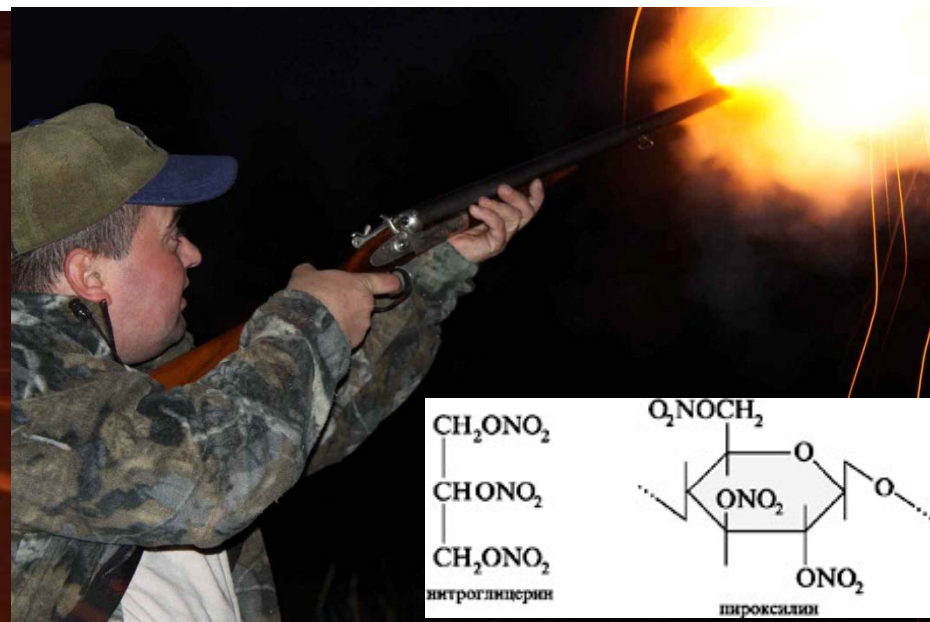
# Нанотрубки



Координата реакции

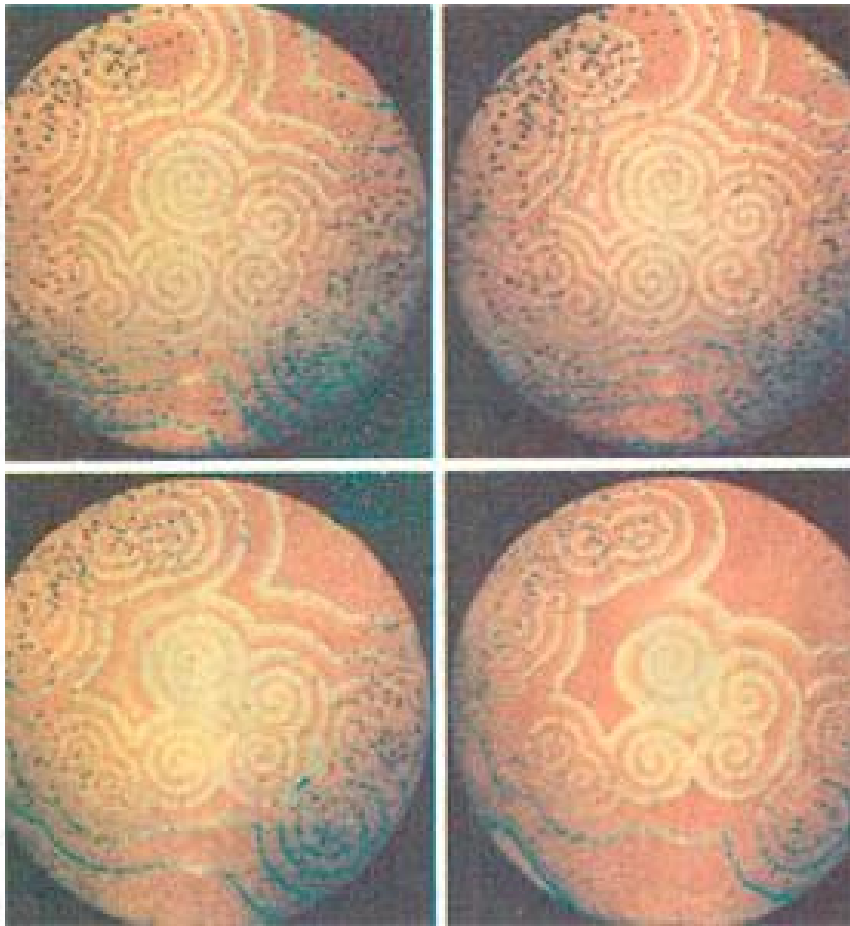




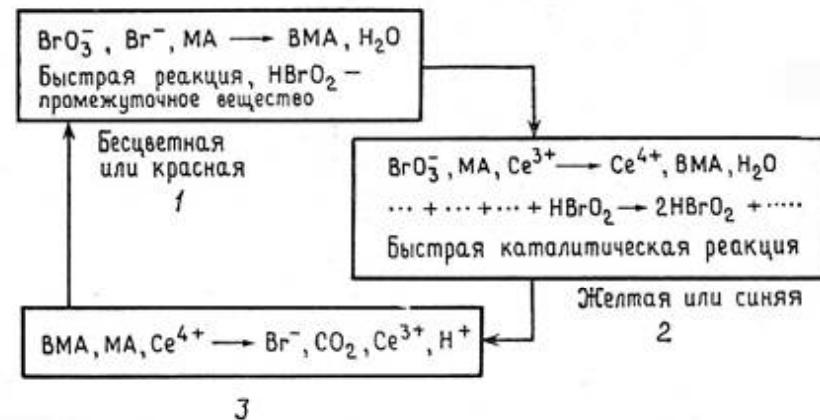




# Реакция Белоусова - Жаботинского



Волновой фронт, распространяющийся от беспорядочно разбросанных пейсмекеров (снимок предоставлен А. Rasault и С. Vidal).



Основные промежуточные вещества колебательной реакции БЖ. Механизм реакции БЖ включает не менее двадцати элементарных стадий, которые на схеме разбиты на три группы.

# КИРПИЧКИ ВЕЩЕСТВА

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ*	Масса, а.е.м.	Масса,** г	Заряд***, $e$
Протон	${}^1_1p$	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	${}^0_1n$	1,0087	$1,67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	$e^-$	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	-1
Позитрон	$e^+$	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	+1

\* Верхний индекс обозначает массовое число, а нижний — заряд.

\*\* В качестве атомной единицы массы принята  $1/12$  массы атома изотопа  $^{12}\text{C}$ .

\*\*\* Элементарный заряд  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

# АТОМ

**ЯДРО**  
(протоны и нейтроны)  
Определяют  
массу атома и  
заряд ядра,  
радиоактивные  
свойства

**ЭЛЕКТРОНЫ**  
Определяют  
химические  
свойства

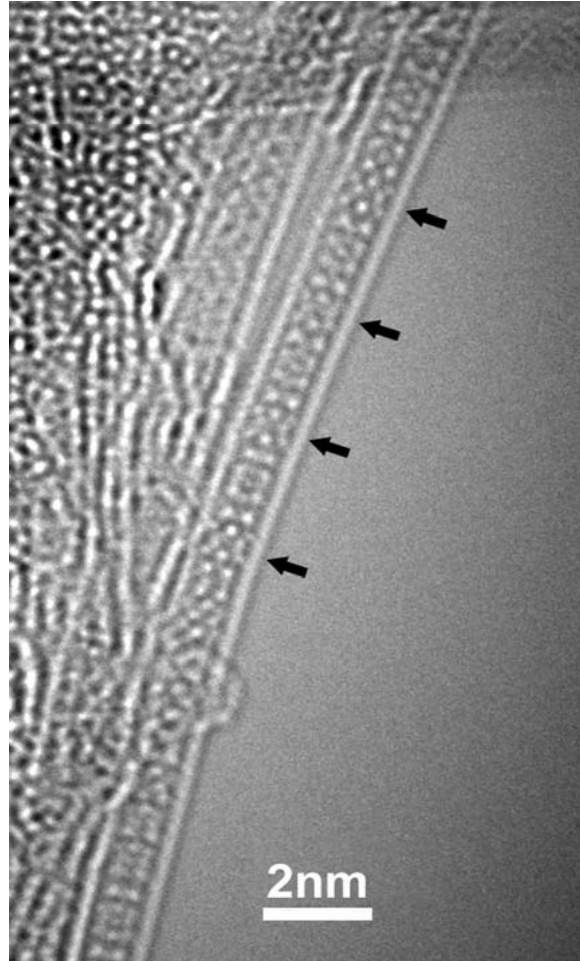




# Атомы есть!

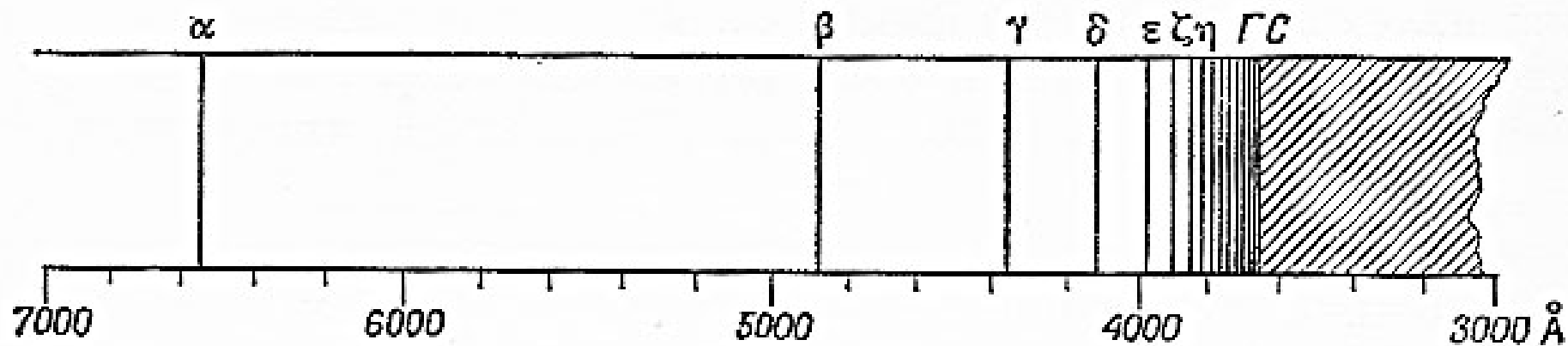


Сканирующая  
Зондовая  
Микроскопия



Просвечивающая  
Электронная  
Микроскопия





Спектр атома водорода; серия Бальмера.



# Цвета пламени

**Li** – карминово-красный

**Na** – ЖЕЛТЫЙ

**K** – фиолетово-розовый

**Rb** – розовый

**Cs** - фиолетово-розовый

«Вуд и кухарка»



Литий (Li)



Натрий (Na)



Калий (K)



Медь (Cu)





### Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

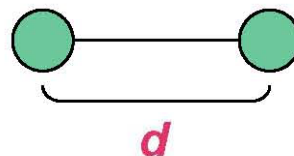
Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное ( $n$ )	1, 2, 3, ..., $\infty$	Энергия ( $E$ ) уровня. Среднее расстояние ( $r$ ) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное ( $l$ )	0, 1, ..., ( $n - 1$ ) всего $n$ значение для данного $n$	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: $l$ : 0 1 2 3 4 $s p d f g$
Магнитное ( $m_l$ )	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного $l$	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными $m_l$ имеют разную энергию
Спиновое ( $m_s$ )	$\pm 1/2$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают $\uparrow$ или $\downarrow$



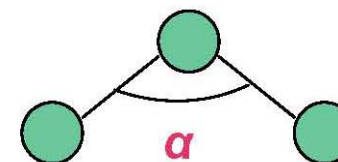


# Параметры химической связи

1. Длина связи



2. Валентный угол



3. Энергия связи  $E = -D$

4. Распределение  $e^-$ -плотности

Оптимальная длина связи и  
потенциальная энергия молекулы

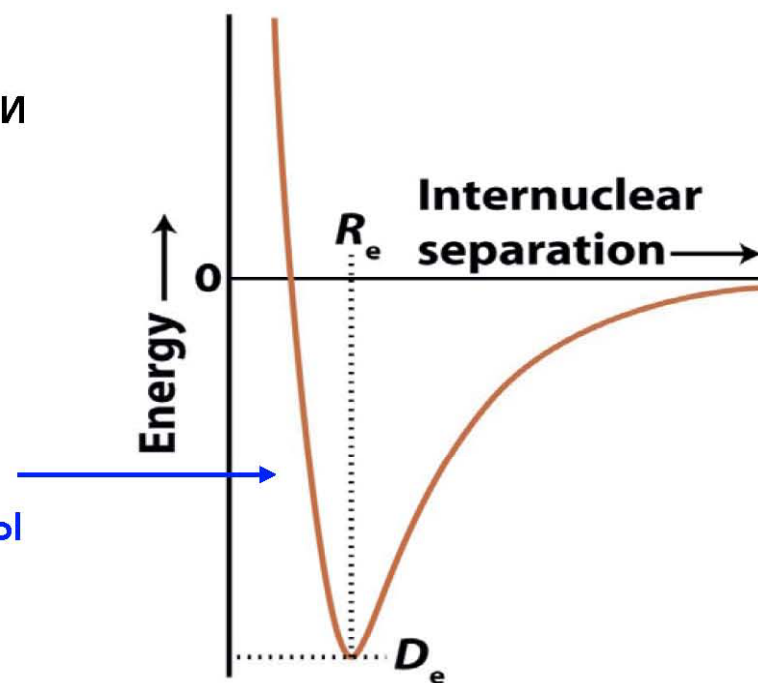


Figure 2-5  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

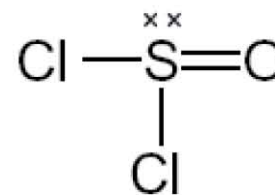
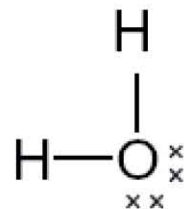
# Концепция Льюиса

Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

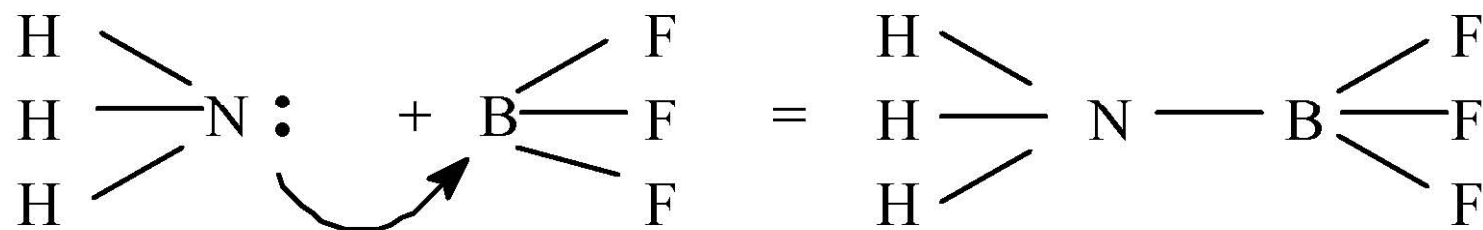
A–B	1 электронная пара	одинарная связь
A=B	2 электронные пары	двойная связь
A≡B	3 электронные пары	тройная связь

Графическое представление:  
структуры Льюиса

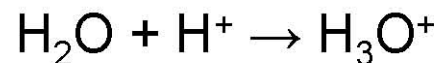
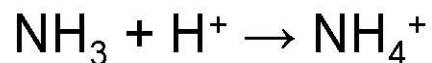


# Донорно-акцепторное взаимодействие

**Донорно-акцепторным** называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы.



донор предоставляет электронную пару,  
акцептор – свободную орбиталь





# Образование $\sigma$ и $\pi$ СВЯЗИ

(С учетом взаимодействия  $s$  и  $p$  атомных орбиталей)

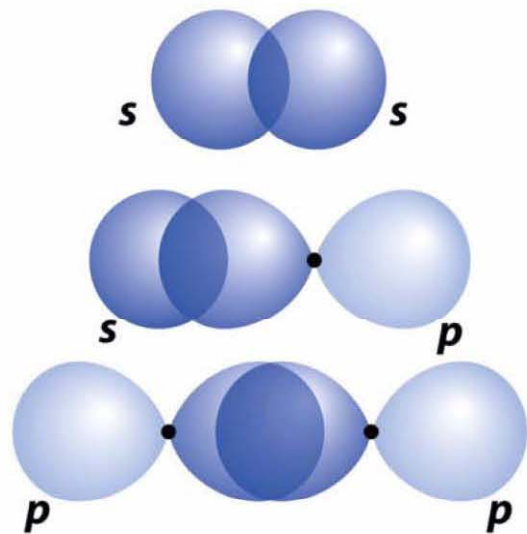


Figure 2-15  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.F. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Перекрывание АО  
с образованием

$\sigma$  СВЯЗИ

$\pi$  СВЯЗЬ

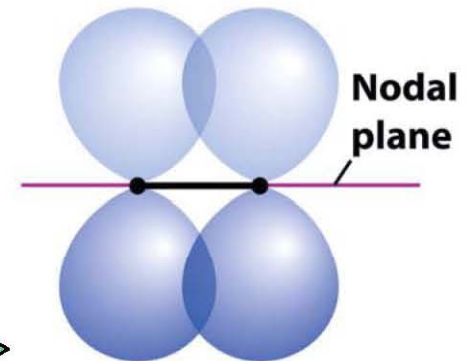
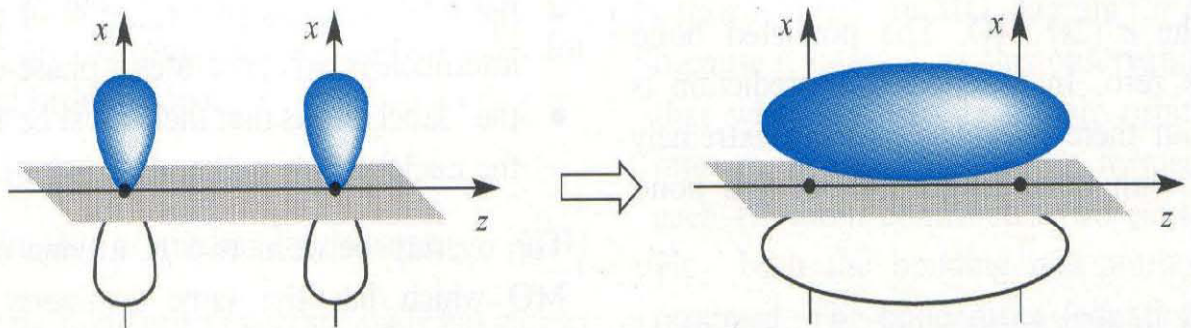
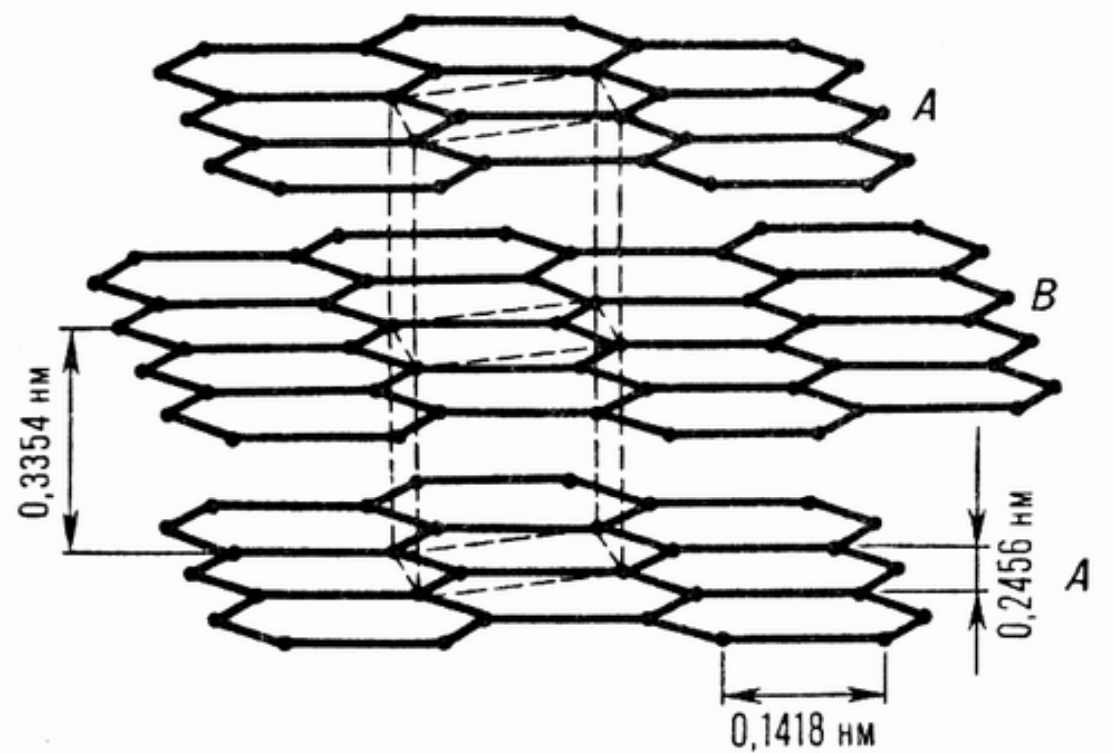


Figure 2-16  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.F. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Схема образования  
связывающей  $\pi$  МО в  
результате перекрывания  
двух  $p$  АО



# Нобелевская премия 2010 г.

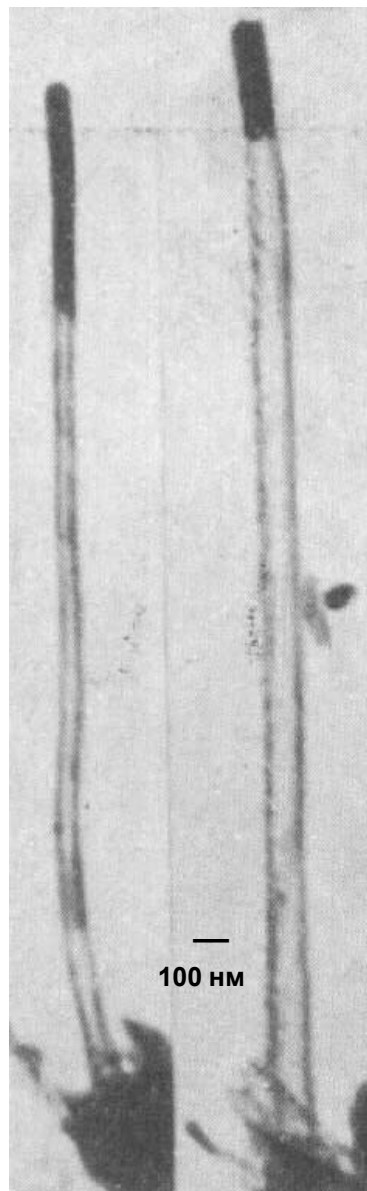


Нано листок. р.м.с  
Костяа Мина

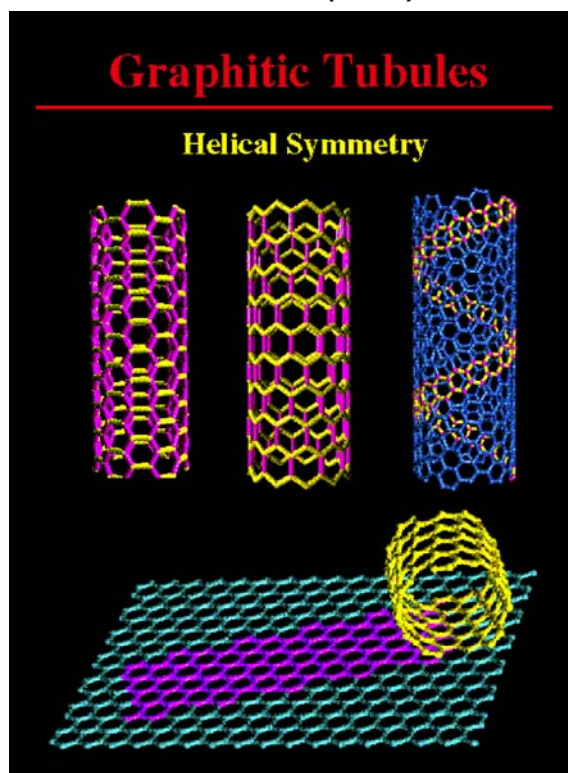
**Графит - Графен**



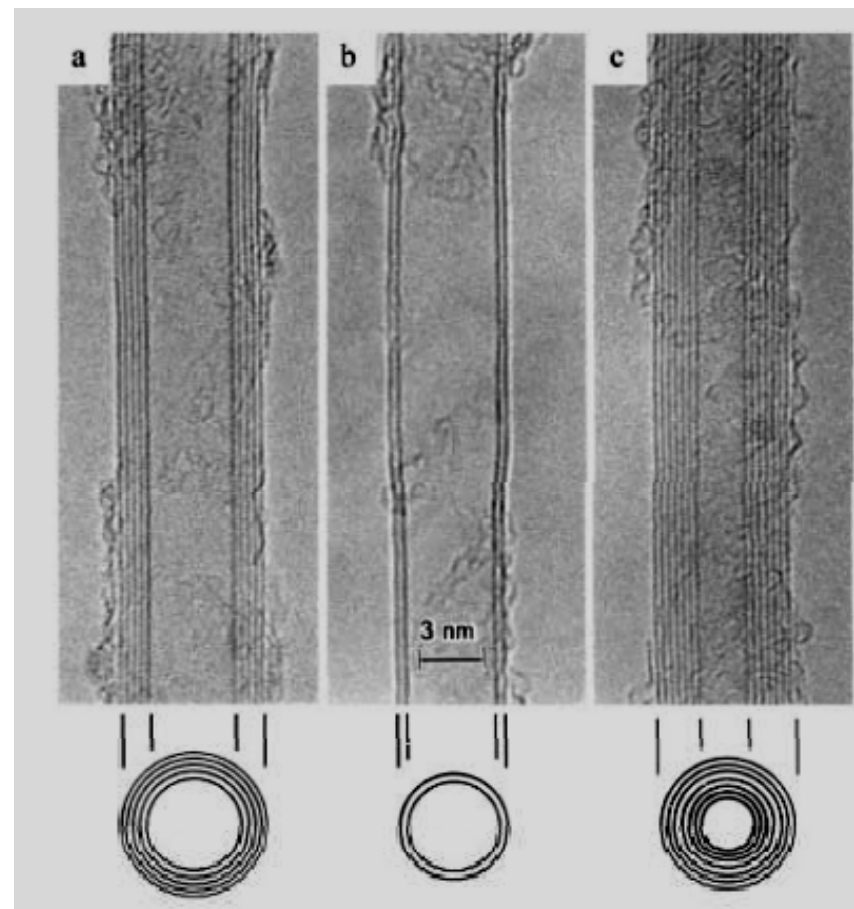
# Первые РЭМ наблюдения углеродных нанотрубок



Л.В.Радушкевич, В.М.Лушкинович.  
О структуре углерода,  
образующегося при термическом  
разложении окиси углерода на  
железе ЖФХ (1952)



получены СНТ < 10 нм,  
метод CVD (Oberlin, M.  
Endo, T. Koyama. J. Cryst.  
Growth 32, 335 (1976)).

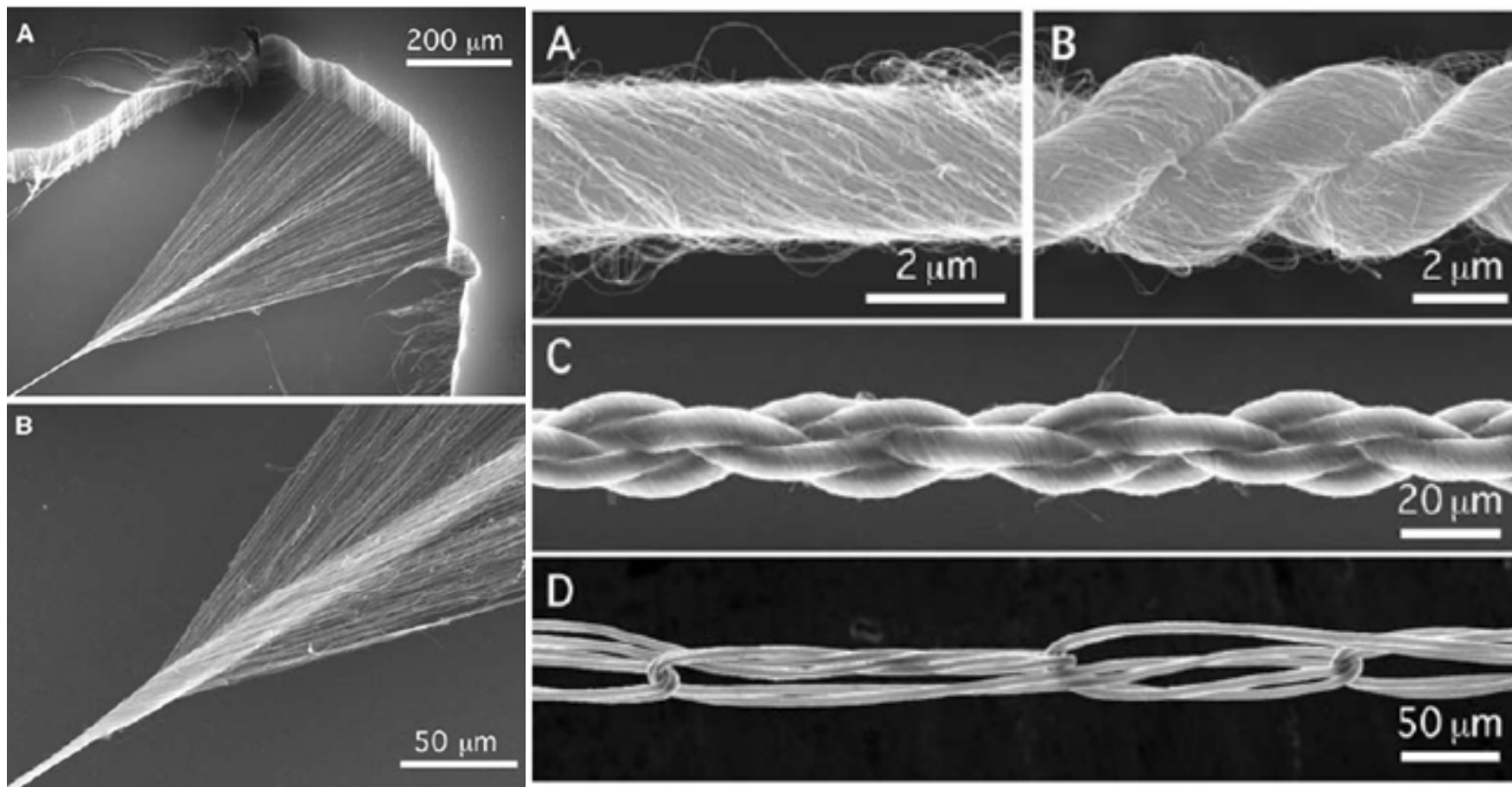


ТЕМ наблюдение J.Iijima (**Nature, 1991**) коаксиальных  
многостенных нанотруб (катод осадок в угл  
дуге) различными внутренними и внутренними  
диаметрами и числом оболочек с различной  
хиральностью



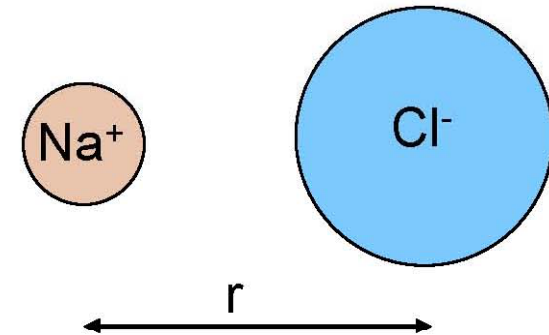
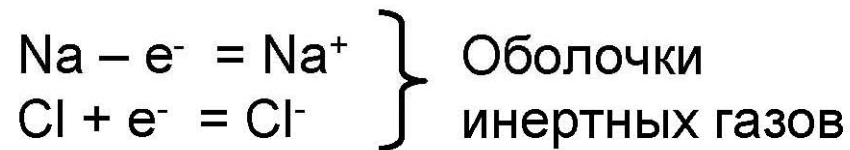
# Многофункциональные УНТ пряжи выполненной в микромасштабе по древней технологии

Mei Zhang, Ken R. Atkinson, Ray H. Baughman (*Science* 2004)



# Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов



Характеристики ионной связи:

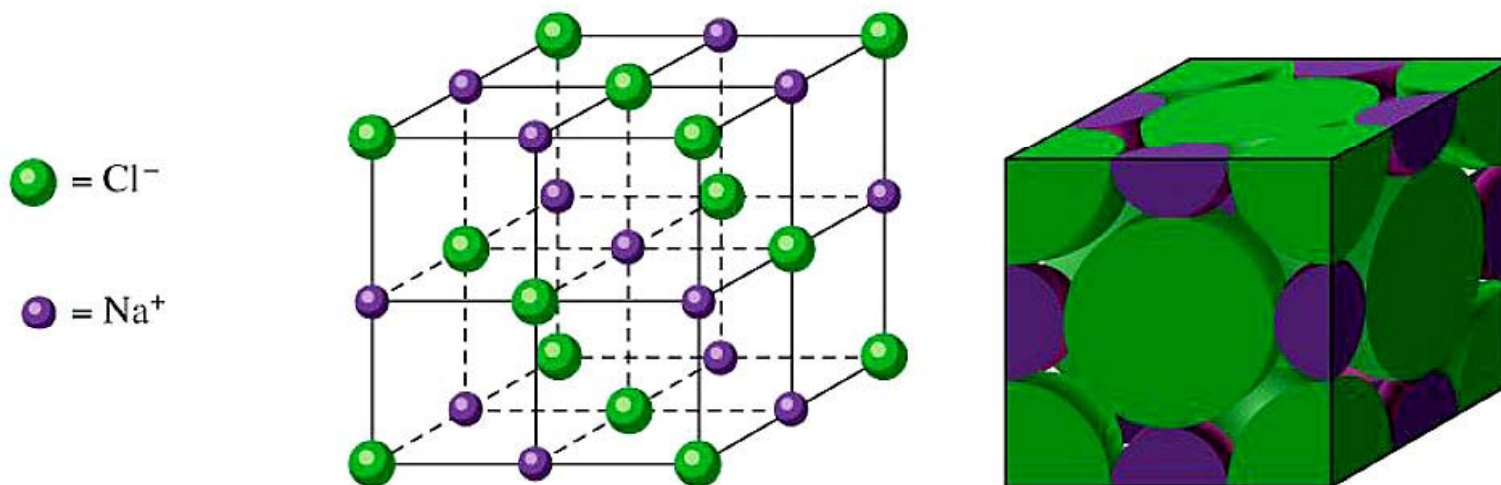
- 1) Ненаправленность
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Значимость кристаллического строения:

$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

$$E_{\text{крист}} = A \cdot (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

A – константа Маделунга

# NaCl



ГЦК упаковка анионов,  
катионы – **в октаэдрических пустотах.**  
Координация (6,6)

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl})}{\left[2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-)\right]^3 \frac{N_A}{4}}$$



# Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

- 1) **Диполь-дипольное притяжение**  
взаимодействие постоянных диполей
- 2) **Индукционное притяжение**  
взаимодействие постоянного и наведенного диполей
- 3) **Дисперсионное притяжение**  
взаимодействие мгновенных диполей

Строение лап геккона ([К. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124] )

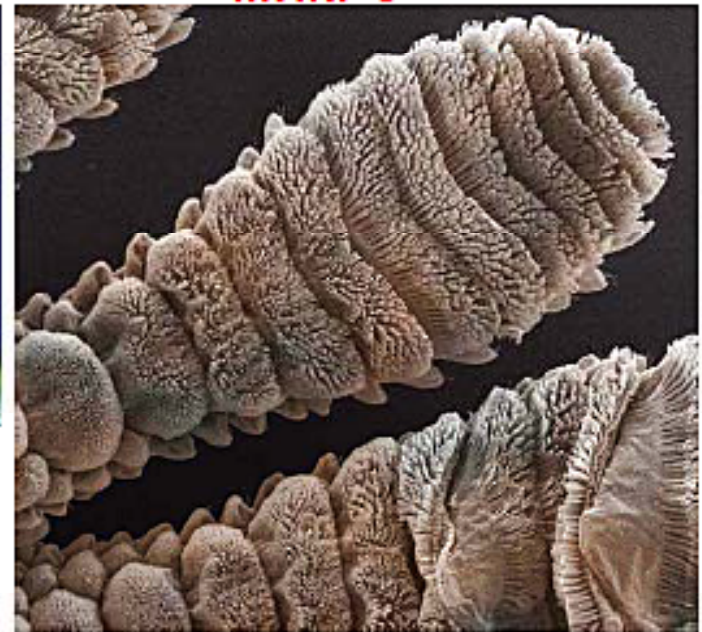
**МАКРО**



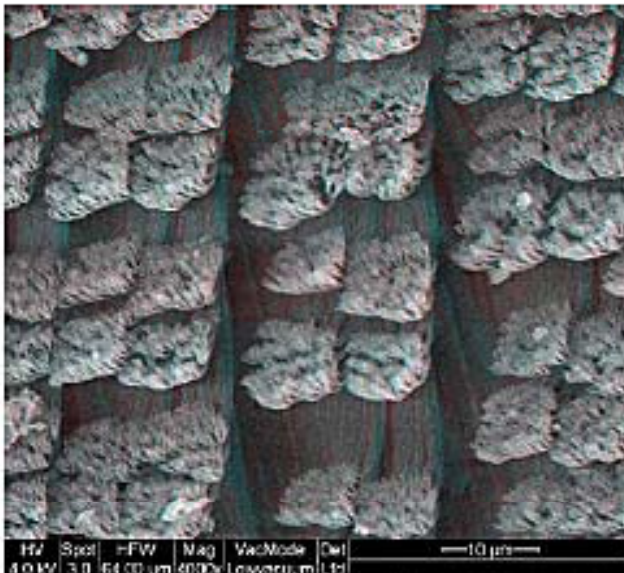
**МЕЗО**



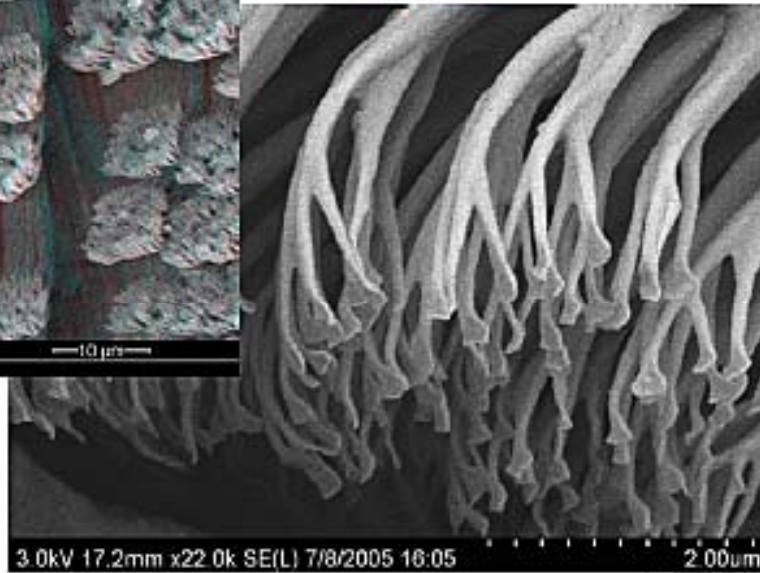
**МИКРО**



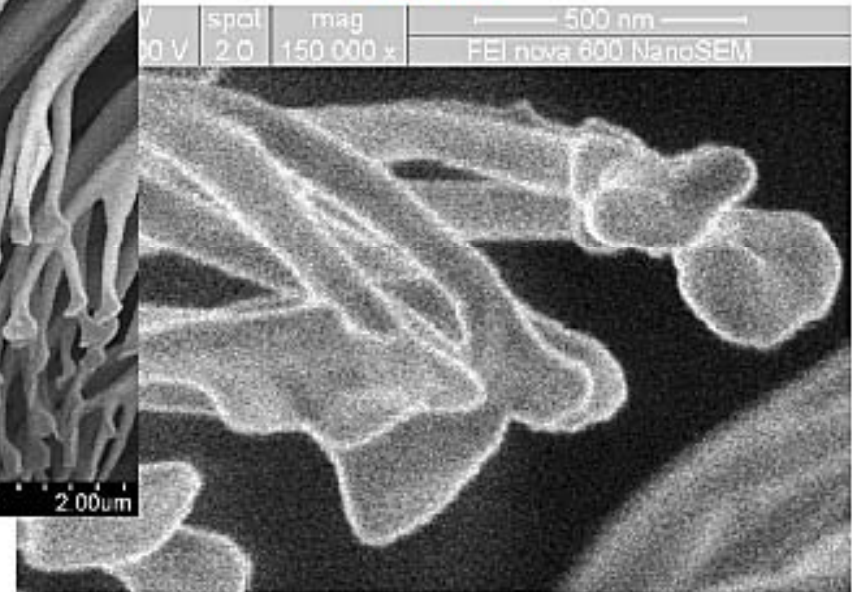
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**

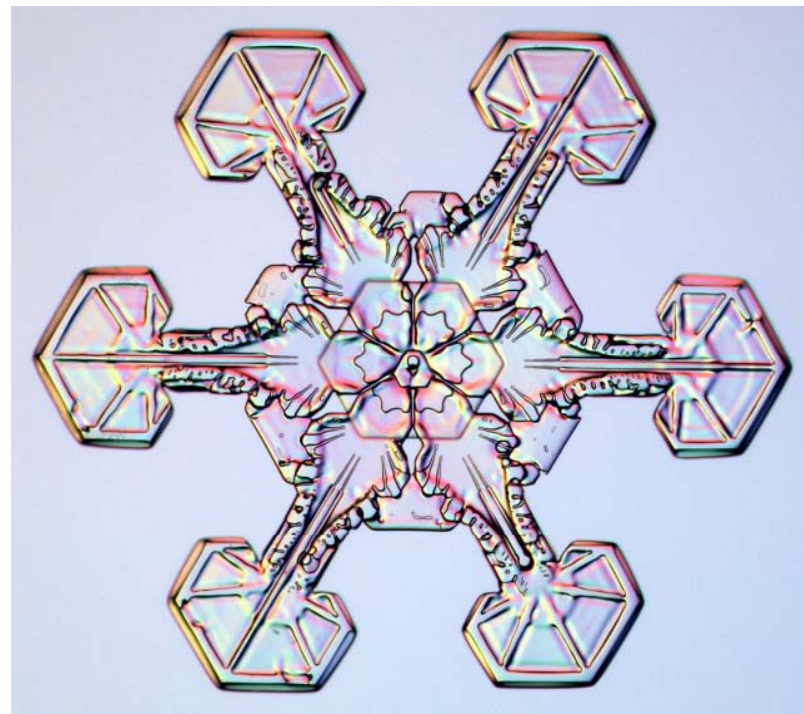
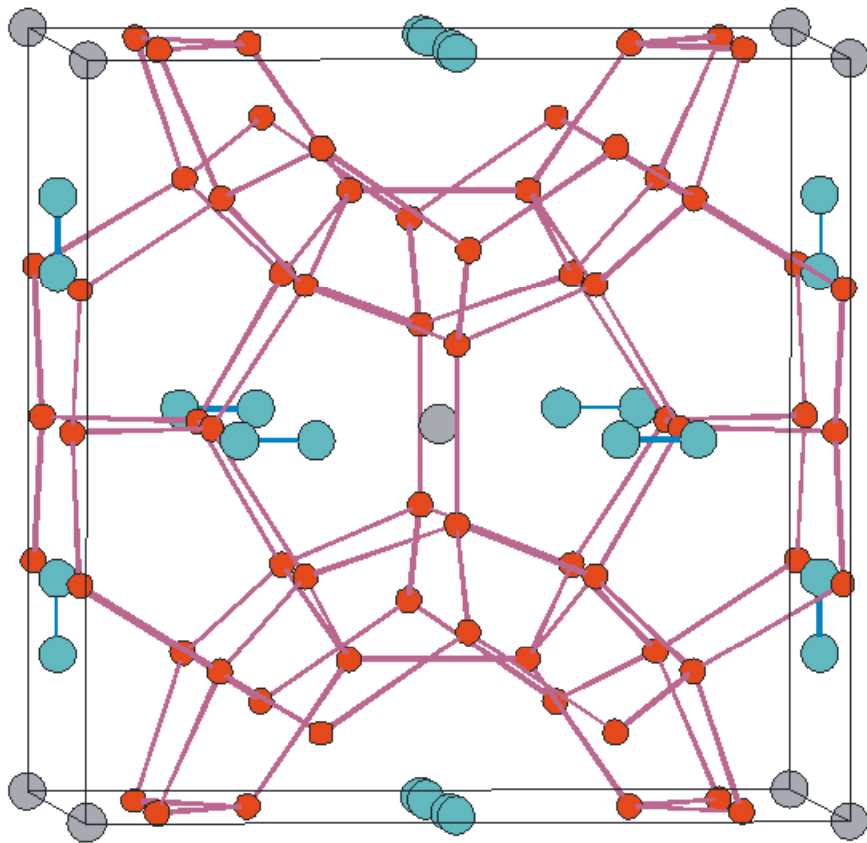


**НАНО**

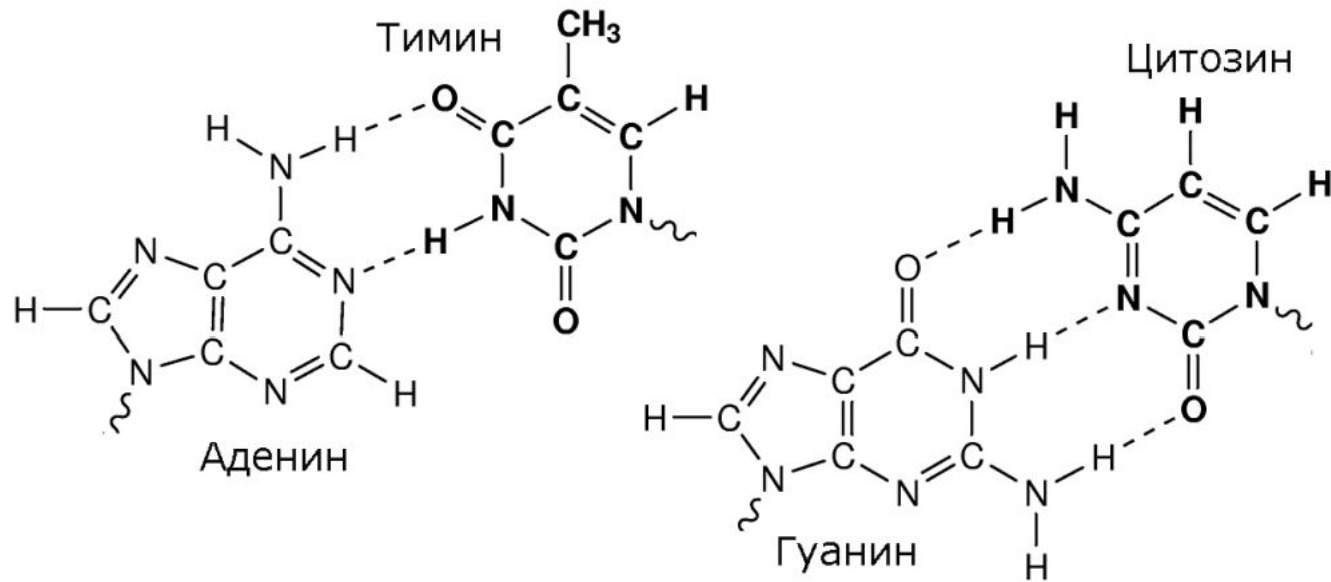




# Клатраты



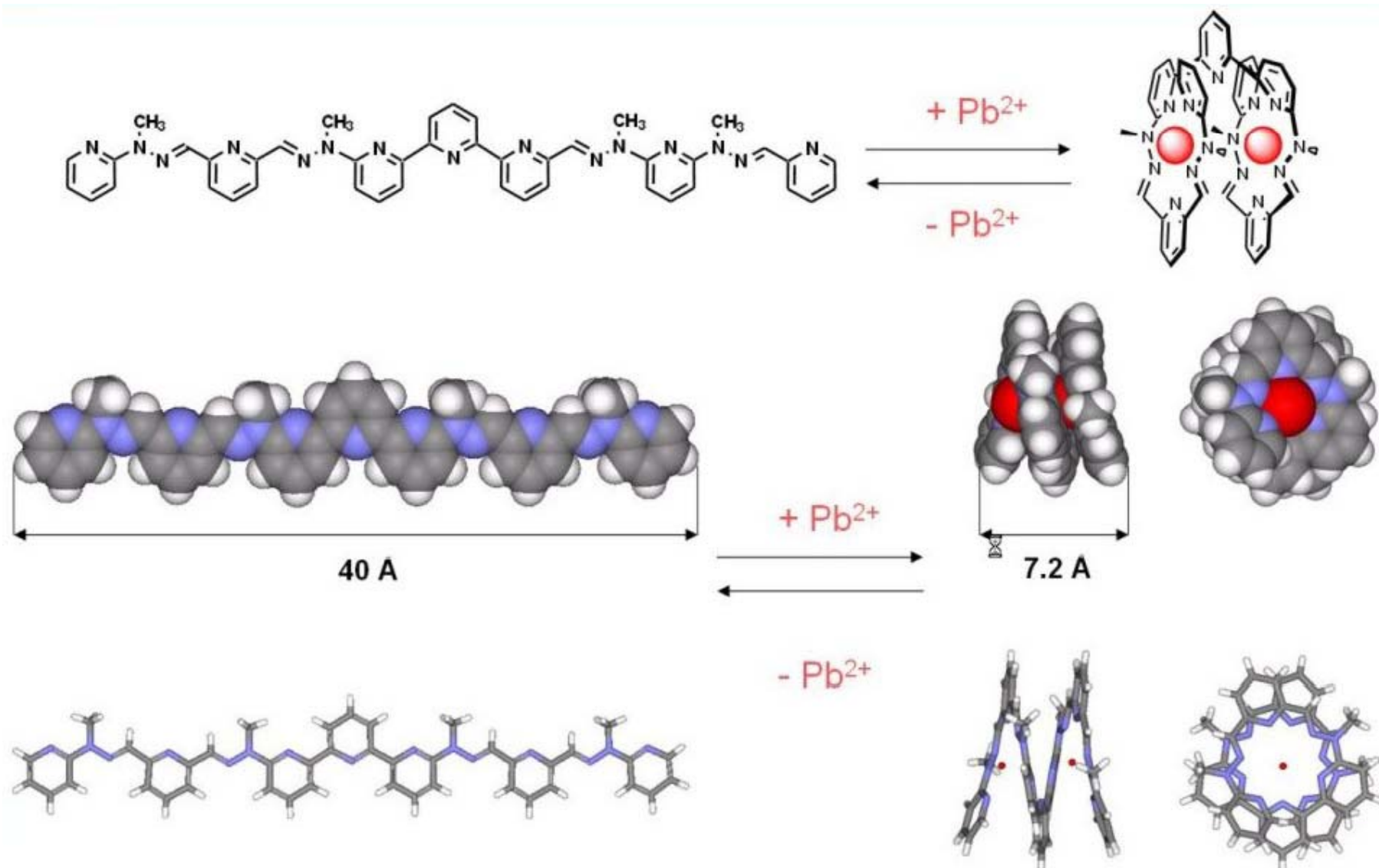




**Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.**

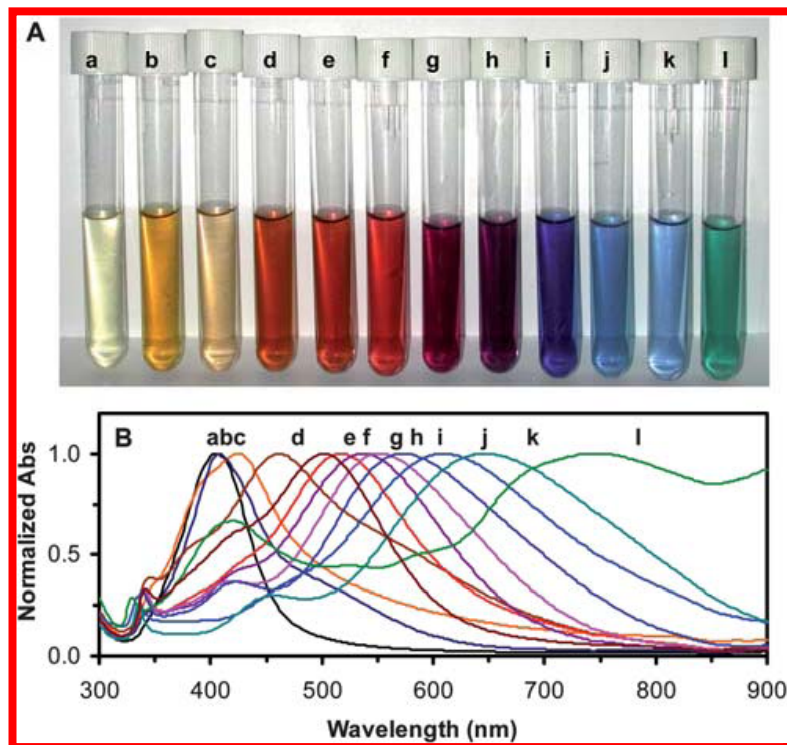
**Энергия меняется в широких пределах - от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентных связей. В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер - от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).**

# Химический «наномускул»



Жан – Мари Лен, супрамолекулярные соединения

# Металлическая связь

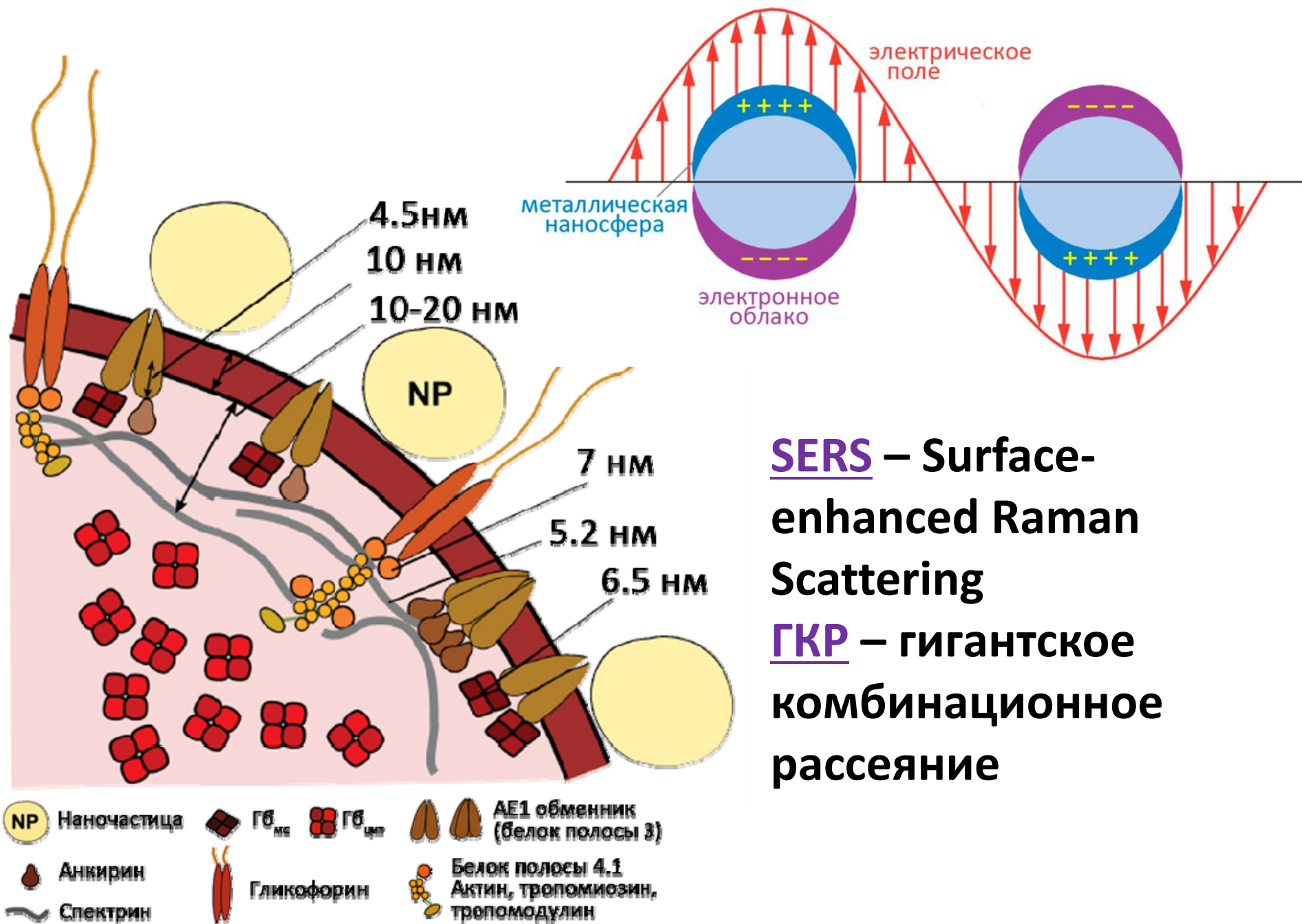


IA																			VIIIA
H	IIA																		He
Li	Be																		
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB		VIII		IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VI	VIIA			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

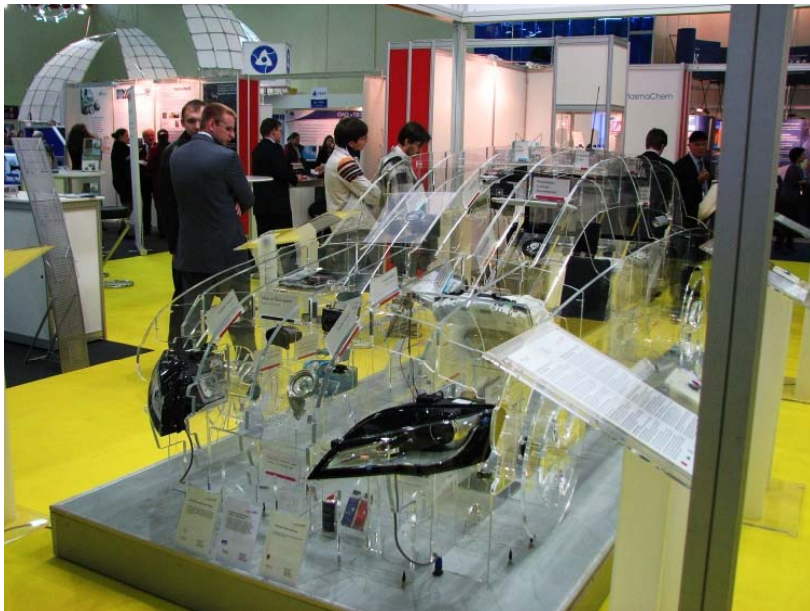
R. Dornhaus. Festkörperprobleme. 1982. XXII. 201–228.  
 R. Alvarez-Puebla, et al. Small. 2010. 6 (5). 604–610.

T. Huang, et al. J. Mater. Chem. 2010. 20. 9867–9876.





# Изобретаем (заново) велосипед



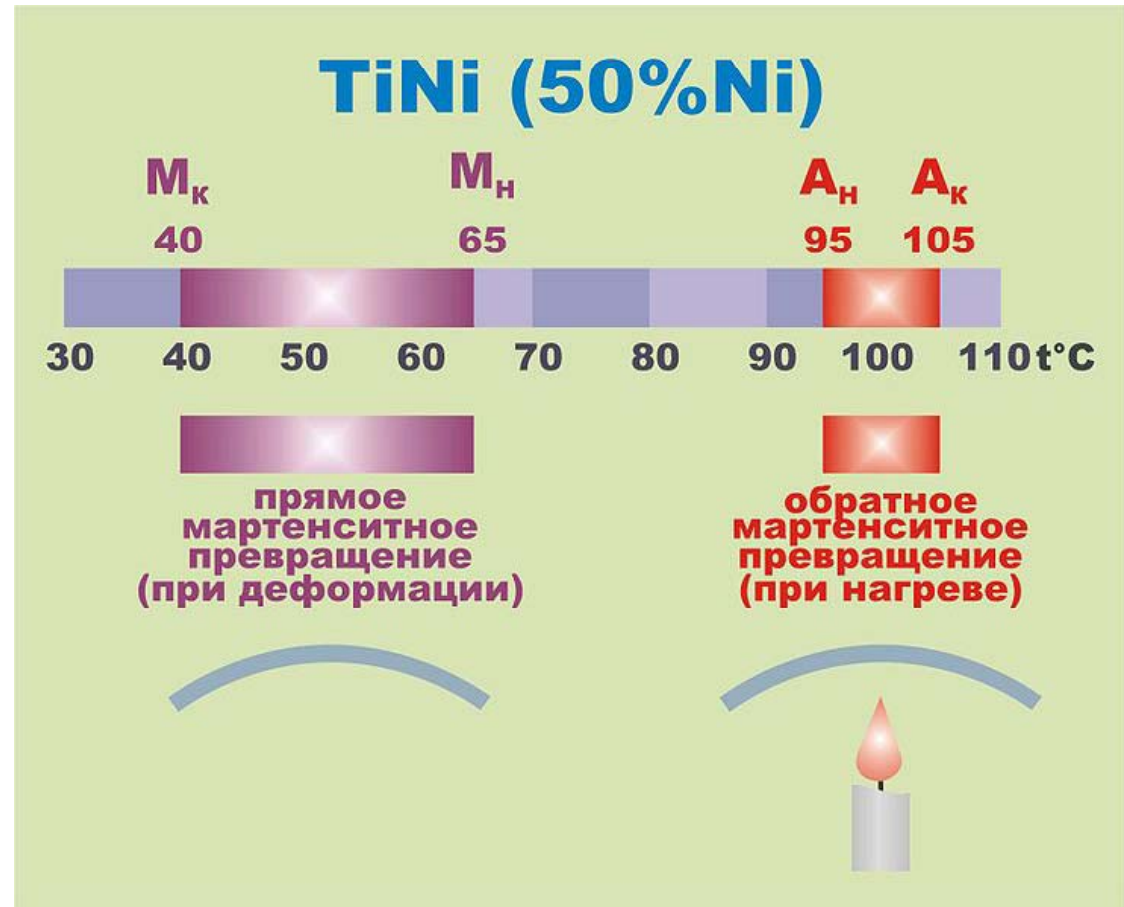
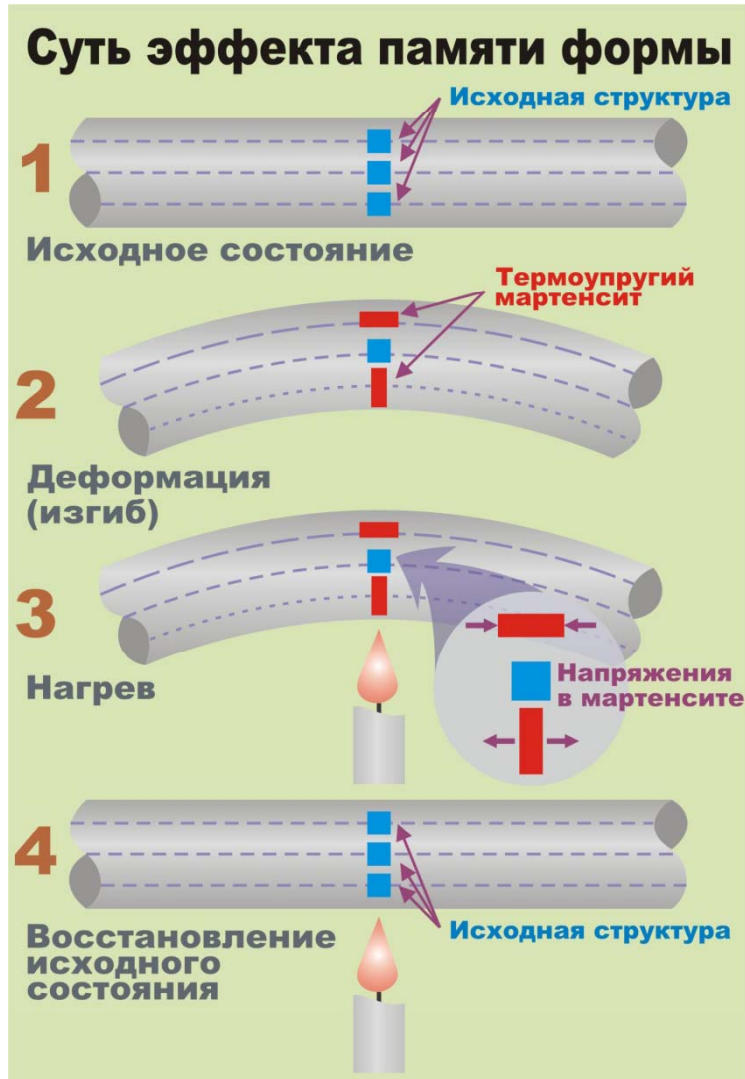
(ВИАМ, академик Е.Н.Каблов)

# Применение металлического титана и его сплавов.



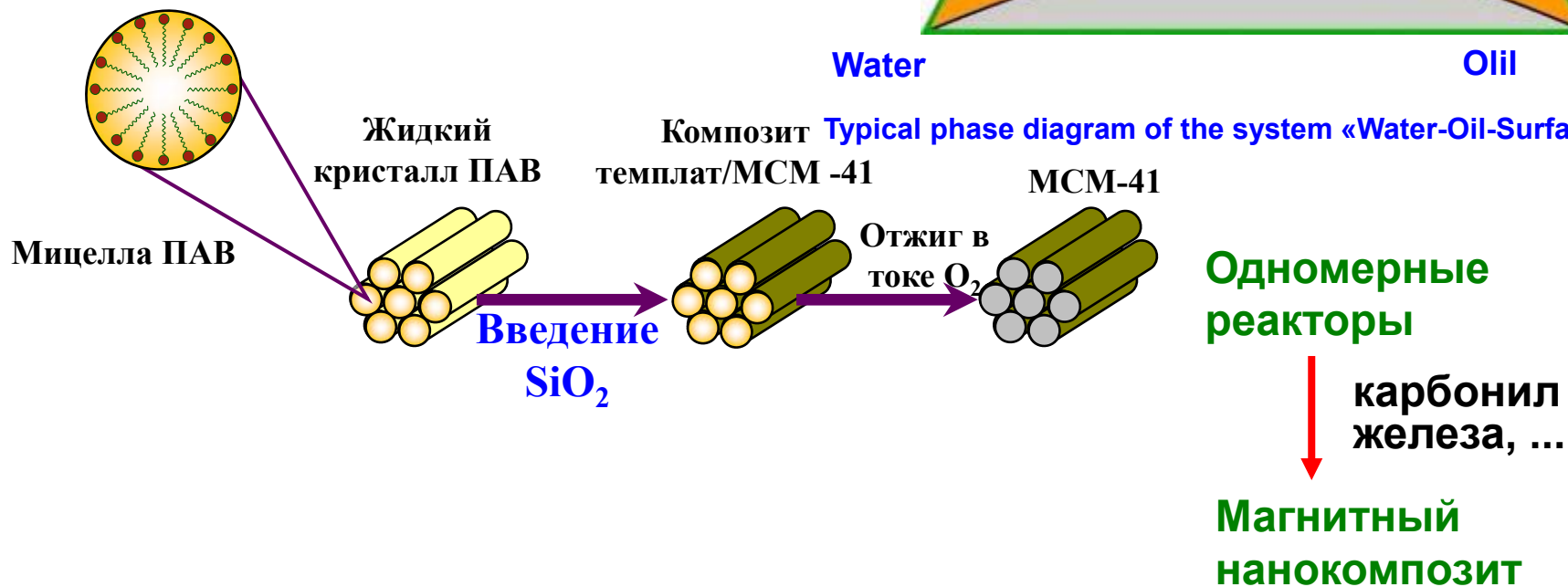
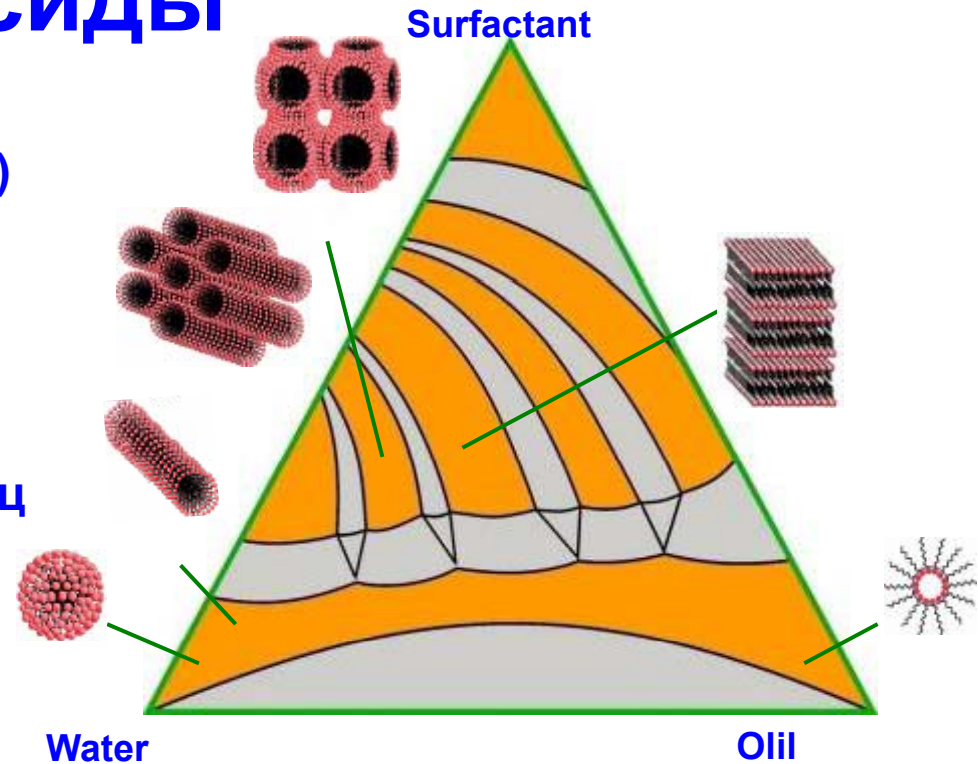


# Эффект памяти формы



# Мезопористые оксиды

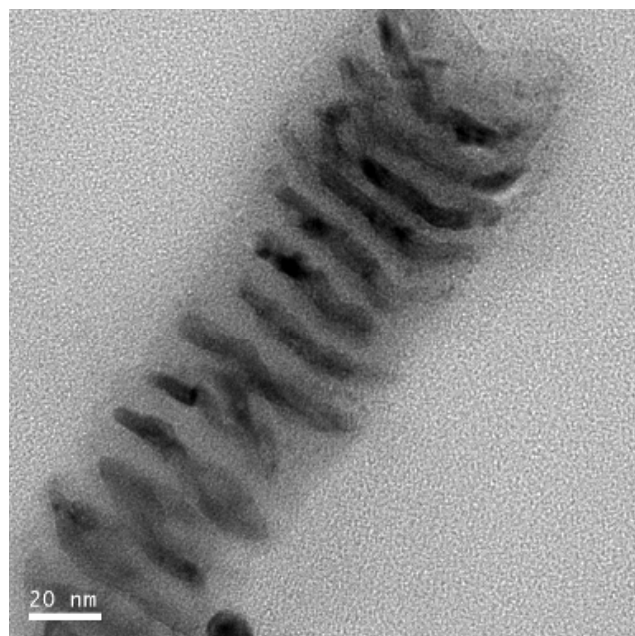
- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц



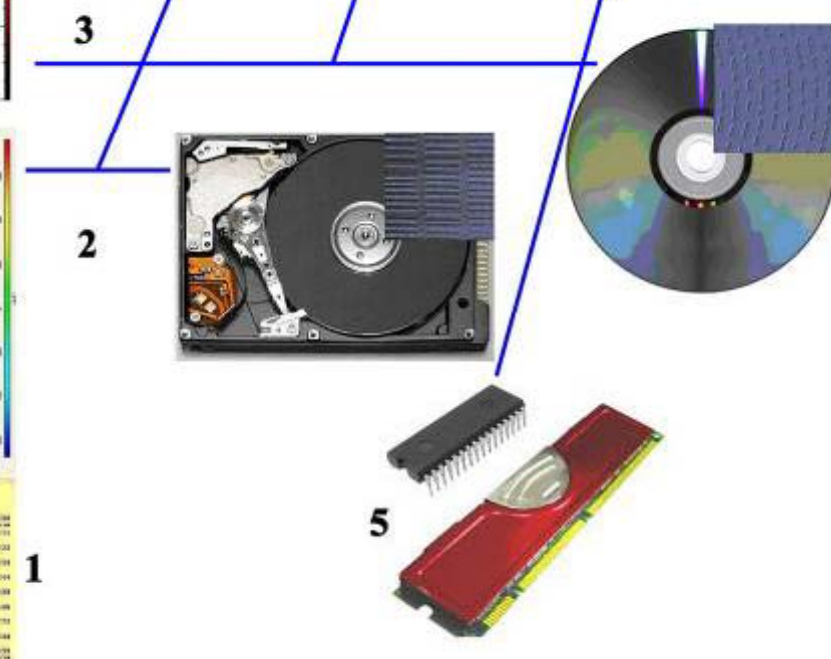
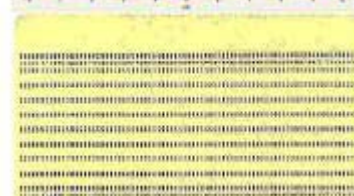
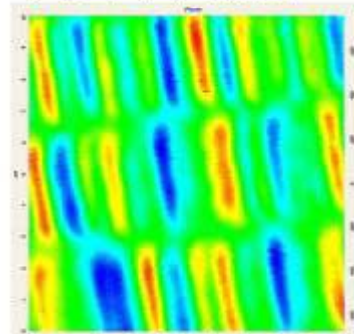
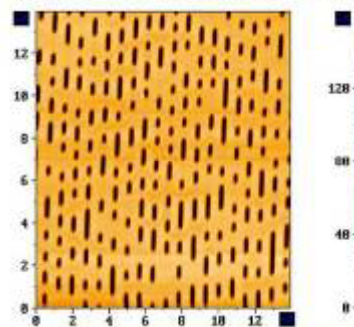
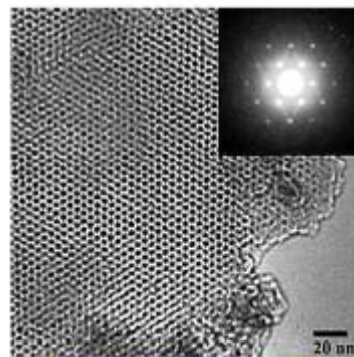
# Информационные технологии и наноэлектроника

Нанопроволока Fe в мезопористом SiO<sub>2</sub>

Сверхвысокая плотность записи информации (1-10 Тбит/кв.дюйм)



Композитная магнитная нанопроволока (электроосаждение в порах анодированного алюминия)



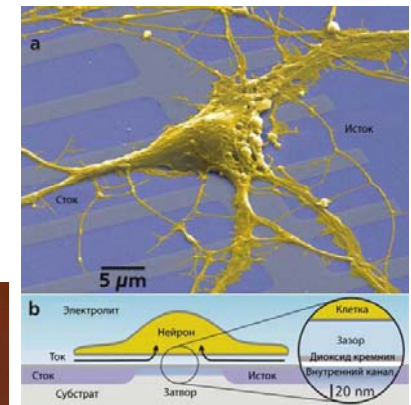
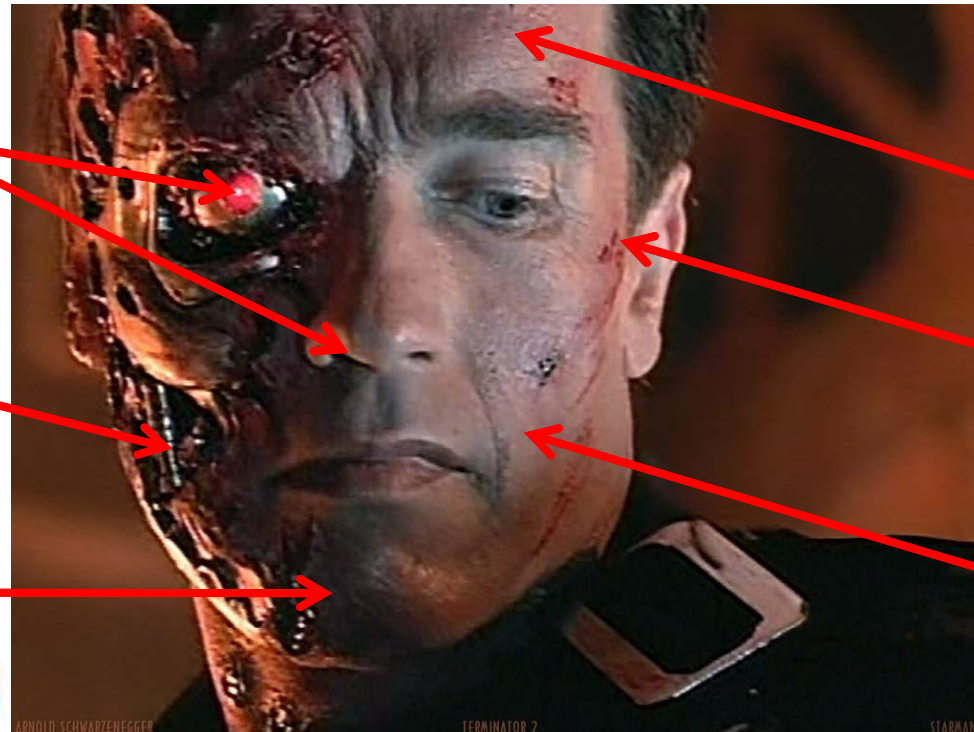
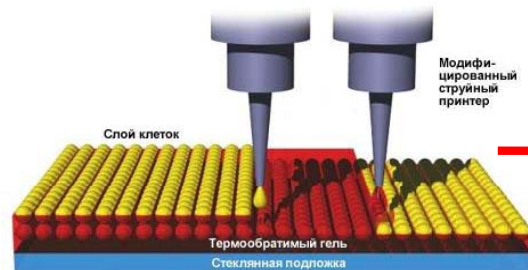


# Материалы для биологии



Сенсоры

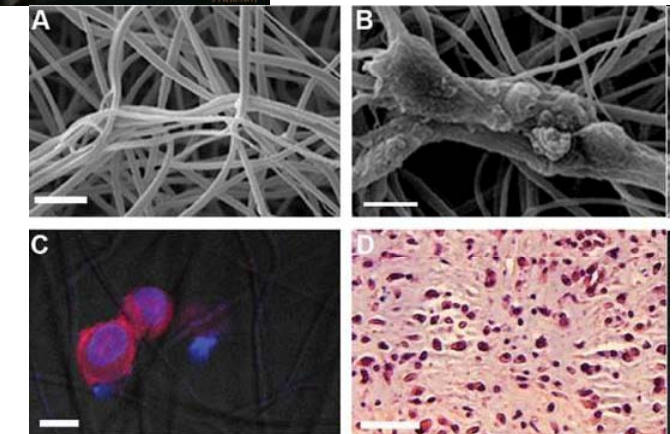
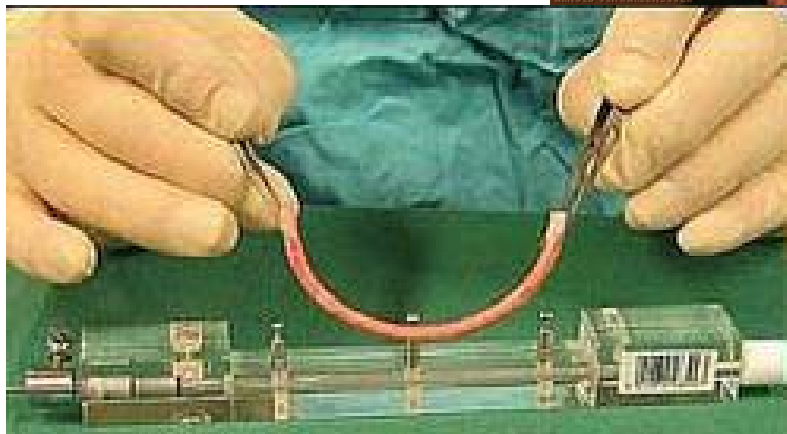
Нанокерамика и сплавы



Гибридные материалы

Терапевтические диагностические наночастицы

Полимеры, нанокompозиты





*С мамой!!!*

# Благодарности

- Проф. А.В.Шевельков, проф. В.В.Еремин, доц. В.И.Путляев - за иллюстративные материалы
- К.х.н. А.В.Григорьева, к.х.н. А.Е.Гольдт, доц. Е.А.Еремина, к.х.н. А.А.Семенова – за экспериментальные образцы и плодотворную научную работу