

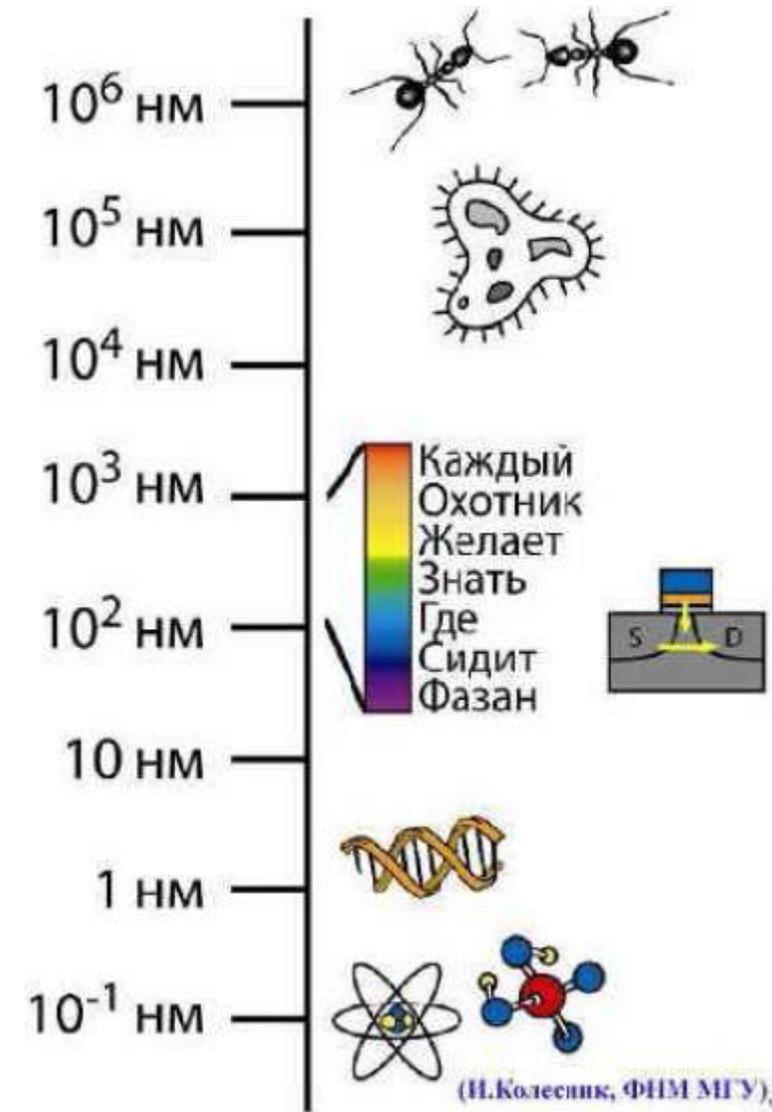
Органические наноматериалы и проводники

Лекция 1

Что такое (органические) наноматериалы?

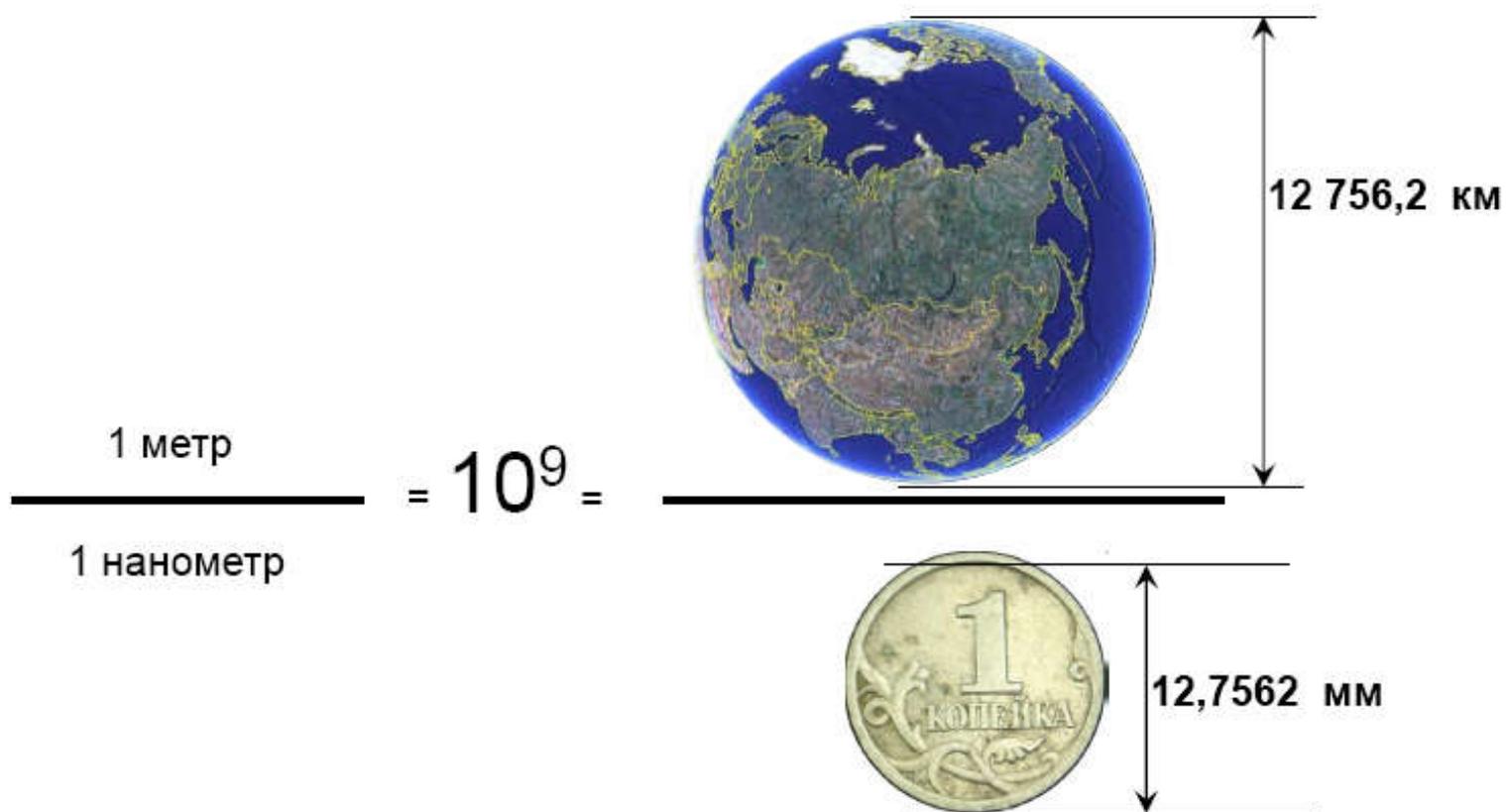
«нано» -
гном, карлик

1 нм = 10^{-9} м



«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям.»

Ж.И. Алферов. «Микросистемная техника» №8, 2003, стр. 3 – 13



Что такое (органические) наноматериалы?

Материал — вещество или смесь веществ, из которых изготавливается продукция, которые способствуют процессу труда, либо придают изготовленной продукции определенные свойства.

Материаловедение — междисциплинарный раздел науки, изучающий изменения свойств материалов как в твёрдом, так и в жидком состоянии в зависимости от некоторых факторов. К изучаемым свойствам относятся: структура веществ, электронные, термические, химические, магнитные, оптические свойства этих веществ. ... При изготовлении наукоёмких изделий в промышленности, особенно при работе с объектами микро- и наноразмеров необходимо детально знать характеристику, свойства и строение материалов.

Молекулы и вещества

- Длины связей, углы
- Потенциал ионизации, Сродство к электрону, Граничные орбитали
- Хиральность
- Вид, плотность
- Проводимость,
- Электронные спектры, цвет
- Опт. активность

Один, два, три, ... **“очень много”**.

Есть ли что-то между этими двумя предельными случаями, что отличается и от того, и от другого?

Другими словами:

Существует ли “много”
но не “очень много”?

И если да, то сколько это?

Вопросы:

- Какие свойства вещества зависят от размера?
- Какова граница (число молекул), ниже которой появляется эта зависимость?
- Есть ли разница между свойствами вещества в объеме или пленке?
- Что такое монослой:
 - Слой толщиной в одну молекулу?
 - Слой толщиной в несколько молекул?
 - Что-то еще?

Свойства материалов, которые зависят от размера

- Механические свойства
- Температура плавления
- Магнитные свойства
- Проводимость
- Адсорбция/испускание; окраска
- Теплопроводность
- *другие*

Механические свойства

- Механическая прочность кристаллов зависит от диаметра d :

$$\sigma = k d^{-0.5} + \sigma^0$$

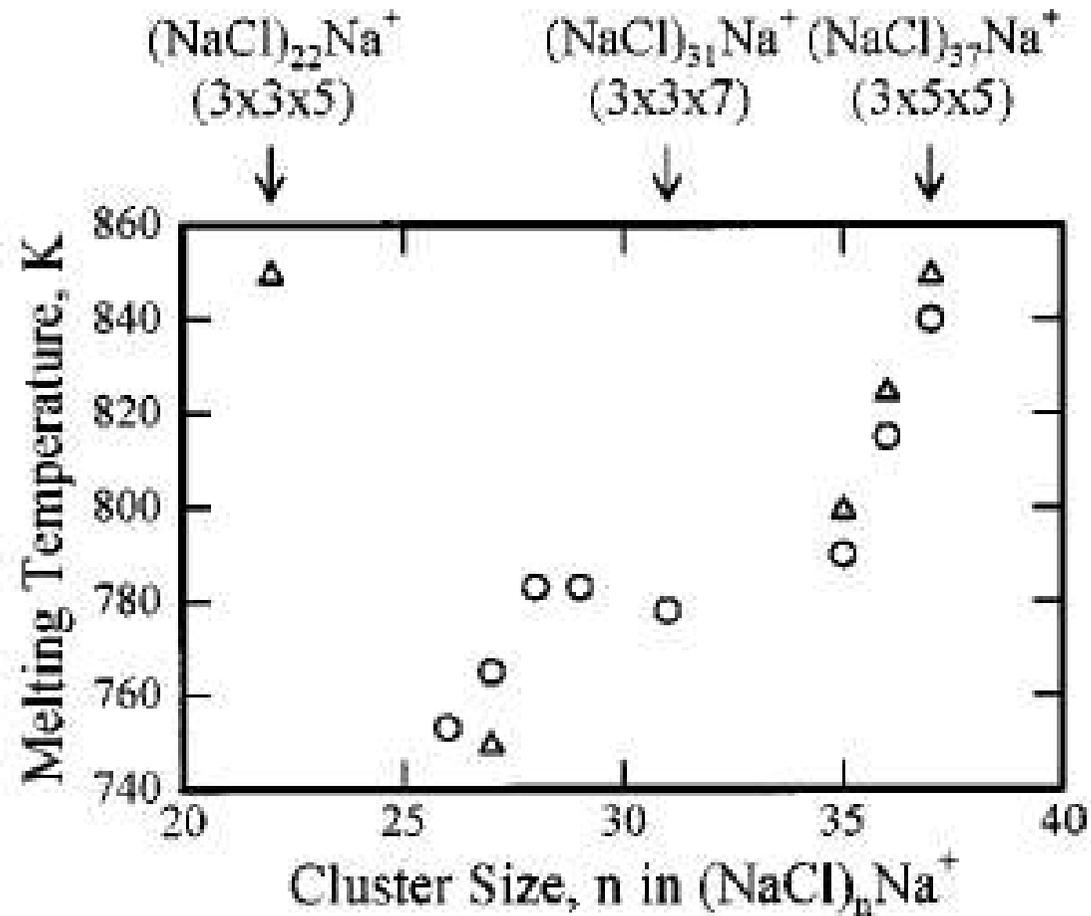
То есть, чем мельче кристаллы, тем они механически прочнее.

Причины:

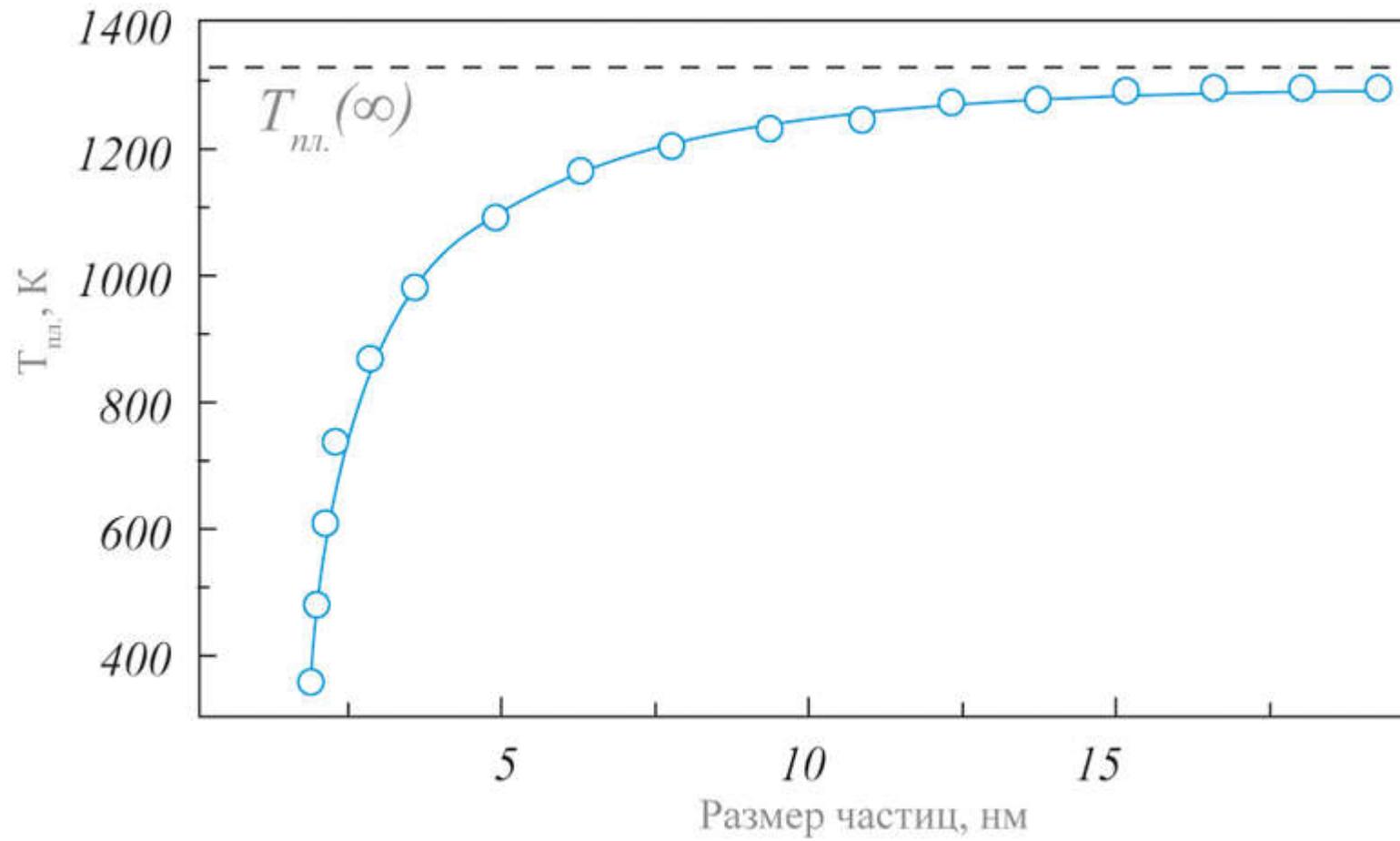
Меньше дефектов;

(дефект быстро распространяется внутри домена, но останавливается на границах доменов. Таким образом, чем больше поверхностей раздела, тем выше как пластичность, так и стабильность)

Температура плавления



Зависимость температуры плавления наночастиц золота от их размера.



Электропроводность/сопротивление

Электрическое сопротивление является результатом рассеяния электронов на колеблющихся атомах вещества или примесей или на неоднородностях решетки.

Когда длина свободного пробега электрона сравнима с размером частицы, сопротивление велико.

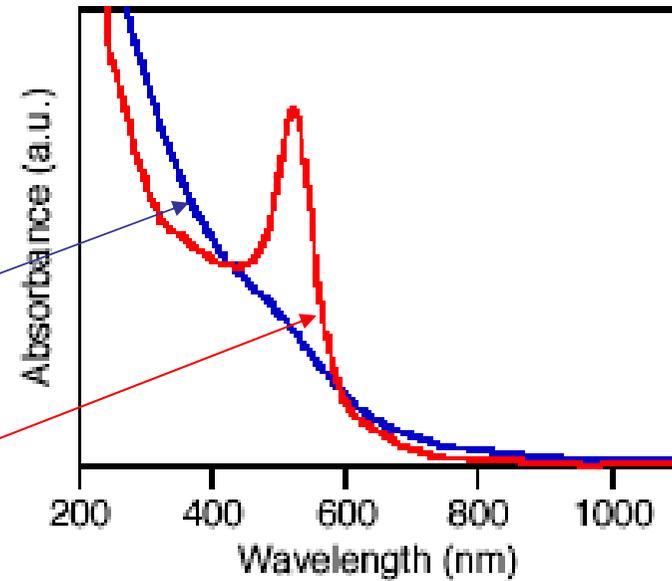
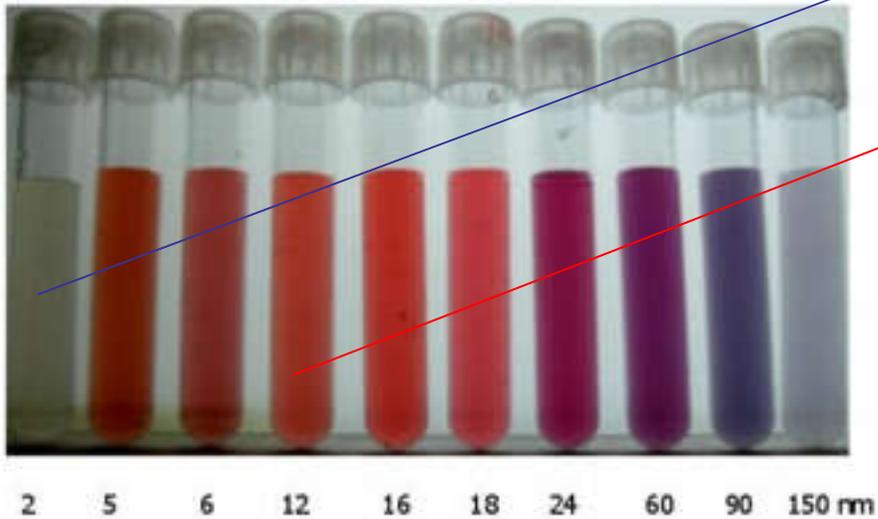
Когда частицы достаточно малы, проводники превращаются в полупроводники, а полупроводники в изоляторы

Наиболее заметные изменения физико-химических свойств наблюдаются в интервале от 1 до 10 нм.

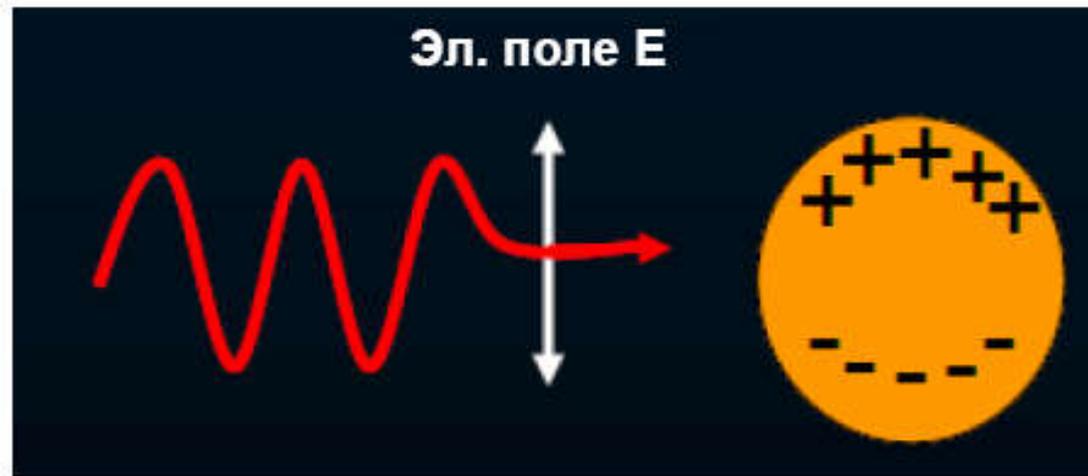
Для металлов важно появление металлических свойств в зависимости от размера частицы. Так, для кластеров ртути постепенный переход металл—изолятор имеет место при $N = 20$ и $N = 102$ атомов.

Спектры поглощения (цвет)

Different sizes of colloidal gold particles

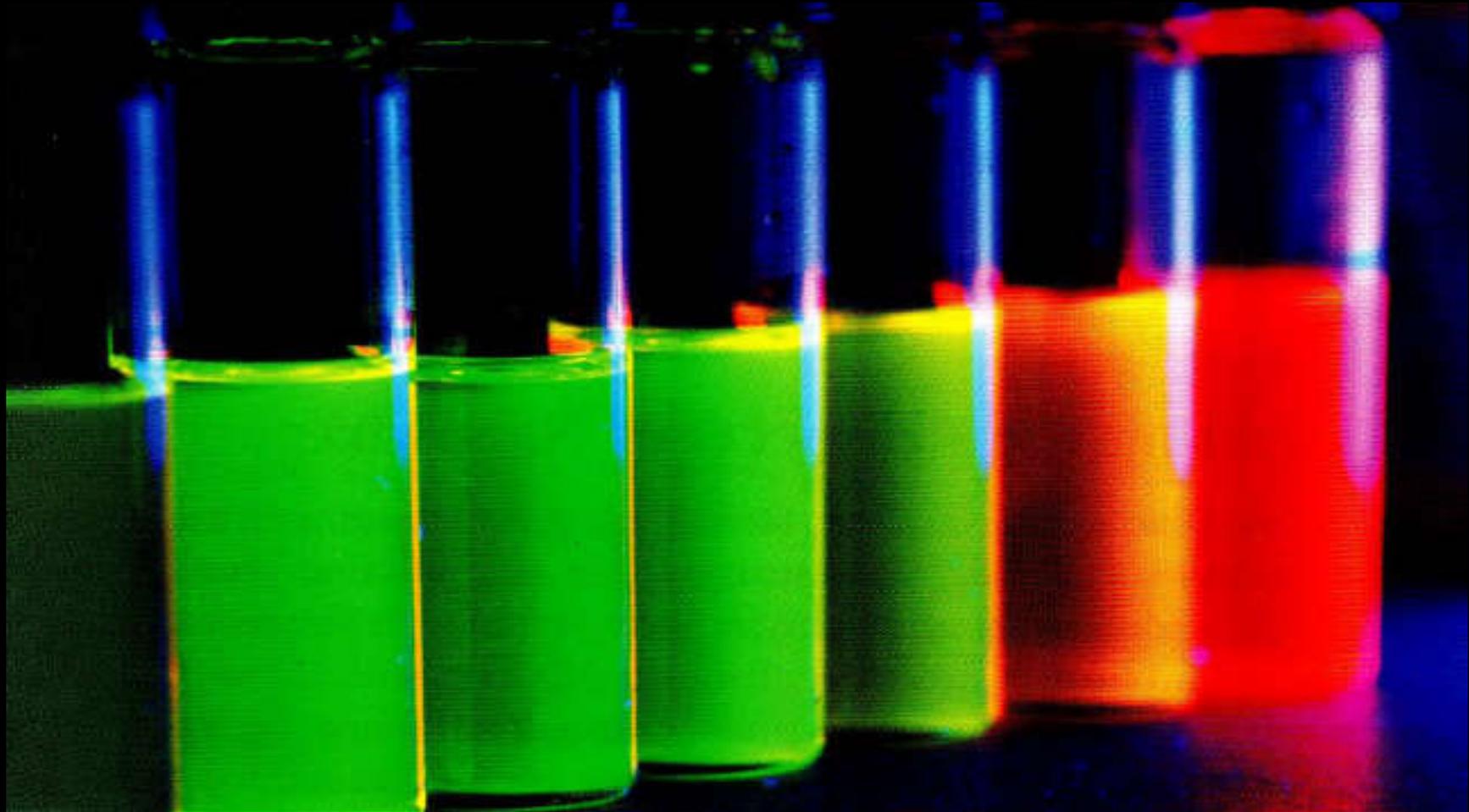


Взаимодействие света с наночастицами



Поглощение увеличивается, для длин волн соизмерных с величиной наночастиц

Size-dependent Fluorescence



CdSe nanocrystals with different size under UV irradiation

- Отклонения свойств вещества от свойств того же вещества «в объеме» проявляются, когда размер частиц составляет несколько нанометров.
- В большинстве случаев от 1 **до 100** нм.

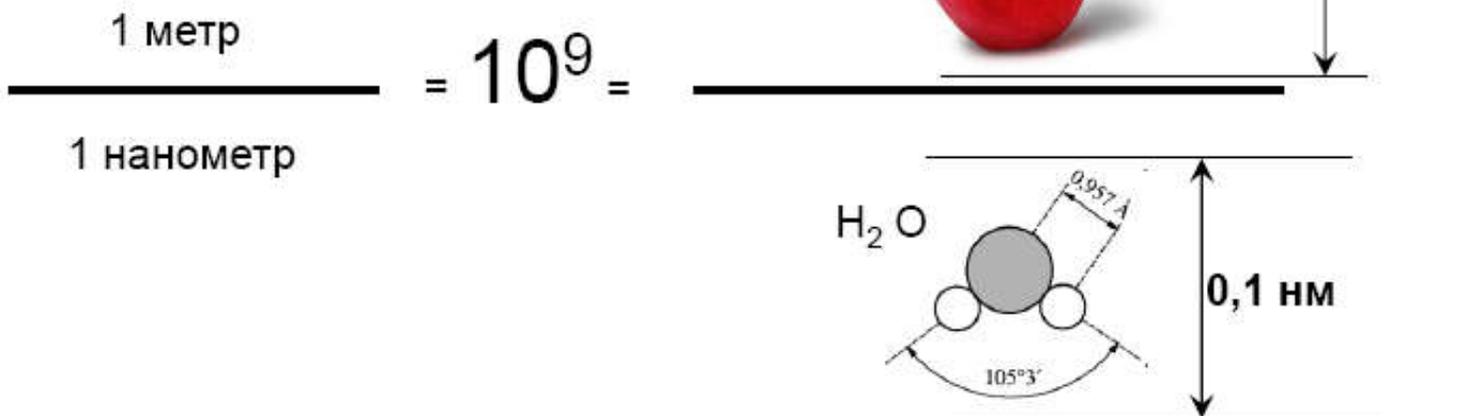
Особенность поведения таких объектов и есть предмет нанофизики и нанохимии

«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям.»

Ж.И. Алферов. «Микросистемная техника» №8, 2003, стр. 3 – 13

Линейный размер структурных единиц наноматериалов изменяется в пределах примерно от 1 до 1000 атомных (молекулярных) слоев.

Объем – от 10 до 10^6 атомов (молекул).



Размерный эффект

(изменение физико-химических свойств вещества в нано-диапазоне

связан с:

- 1) непосредственным уменьшением размера частиц (зерен, кристаллитов);
- 2) вкладом границ раздела в свойства системы;
- 3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины и определяющими свойства системы (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, и т.д.).

Что такое нанохимия?

Определение 1: Нанохимия – это химия структур с размером от 1 до 100 нм **хотя бы в одном измерении**.

Определение 2: Нанохимия – химия, связанная с **квантовым** характером объектов.

Определение 3: Нанохимия – это понимание и контроль свойств (органических) материалов с размером объектов примерно от 1 до 100 нм, с **использованием их уникальных свойств** для полезных дел.

Что дают нанотехнологии?

Использование новых свойств вещества – это новые возможности для развития электроники, энергетики, химии, информационных технологий, фармацевтики и многих других областей науки и индустрии.



Примеры применения нанотехнологий сегодня:

- В энергетике – солнечные батареи, аккумуляторы, топливные элементы, экономичные источники света.
- В медицине - экспресс-диагностика, нанолекарства и нановакцины
- В электронике - уменьшение размеров микропроцессоров
- В автомобилестроении – добавки в топливо и масло, покрытия для деталей двигателя и новые лакокрасочные покрытия

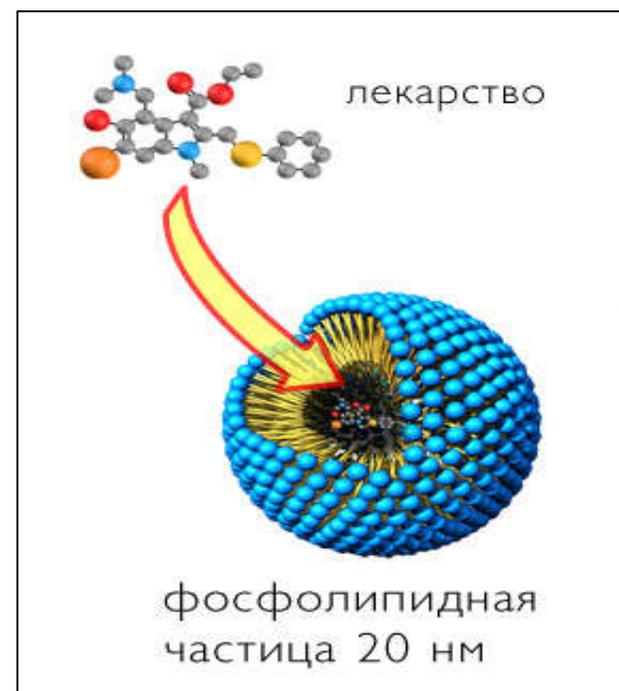
Идеи, которые сегодня находятся на стадии исследований — квантовые компьютеры, недорогая генетическая диагностика — через 10-15 лет будут реализованы в коммерческих продуктах

Нанотехнологии в медицине

Развитие нанотехнологий в медицине позволяет успешно реализовать качественно новый уровень диагностики и лечения заболеваний.

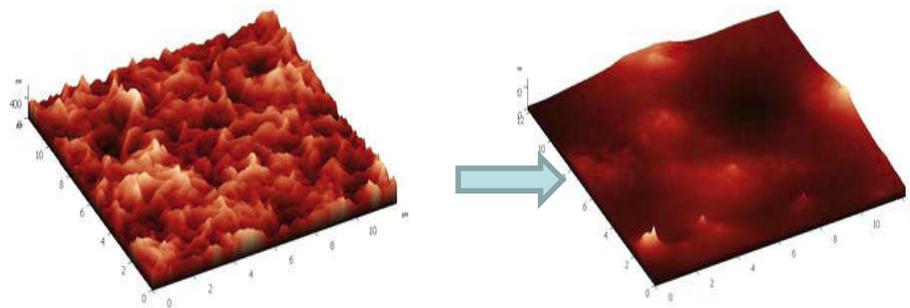
Доставка лекарственных соединений

- Нанокapsулы с помещенным в них препаратом могут осуществлять его адресную доставку, «настраиваясь» на определенные виды клеток, не задевая остальные.
- При наноразмере частиц серьезно возрастает биодоступность препаратов в их составе, качественно изменяется их всасывание и распределение в организме, что способствует повышению эффективности их действия и снижению побочных проявлений.



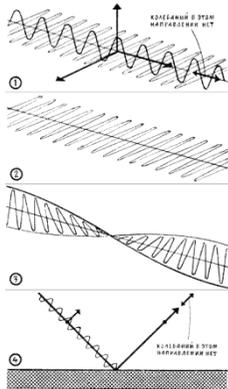
Нанотехнологии в медицине

- **Протезирование**
- Нанотехнологии в протезировании включают в себя наноструктурирование поверхности, наномодифицированные покрытия и объемное наноструктурирование материала.
- Применение данных технологий позволяет улучшить физико-механические свойства протезов, включая износостойкость, био- и гемосовместимость.

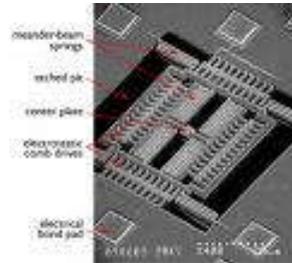


Наноструктурирование поверхности биополимера

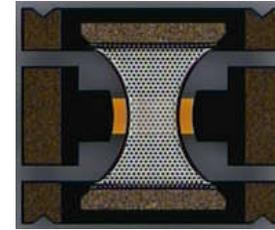
Нанотехнологии в автомобилестроении



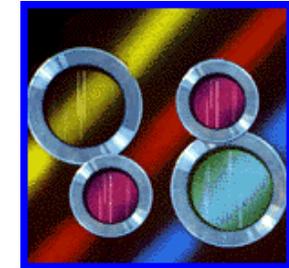
лобовое
стекло -
поляририд



датчики
ускорения



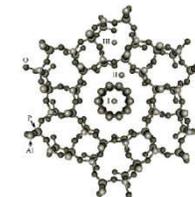
микрорелеклячатели



газовые
датчики



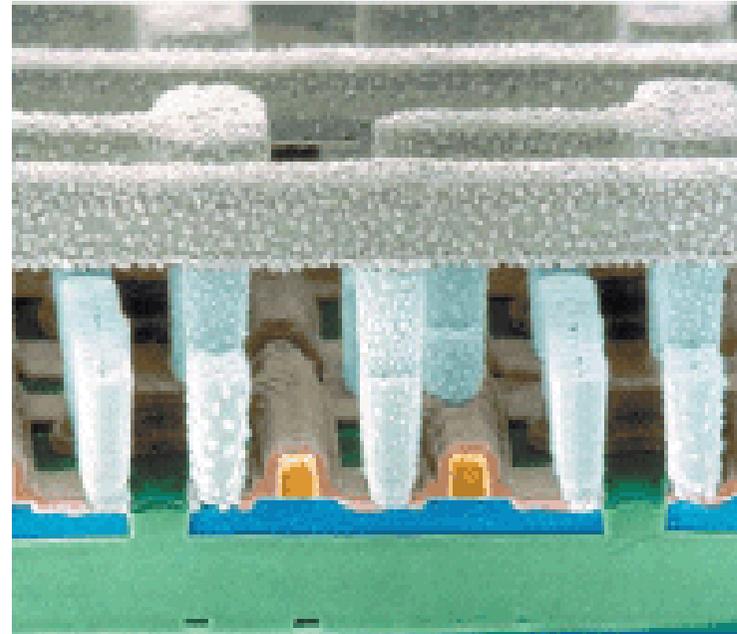
БМВ пятой серии



самозатягивающееся
покрытие

Нанотехнологии в электронике

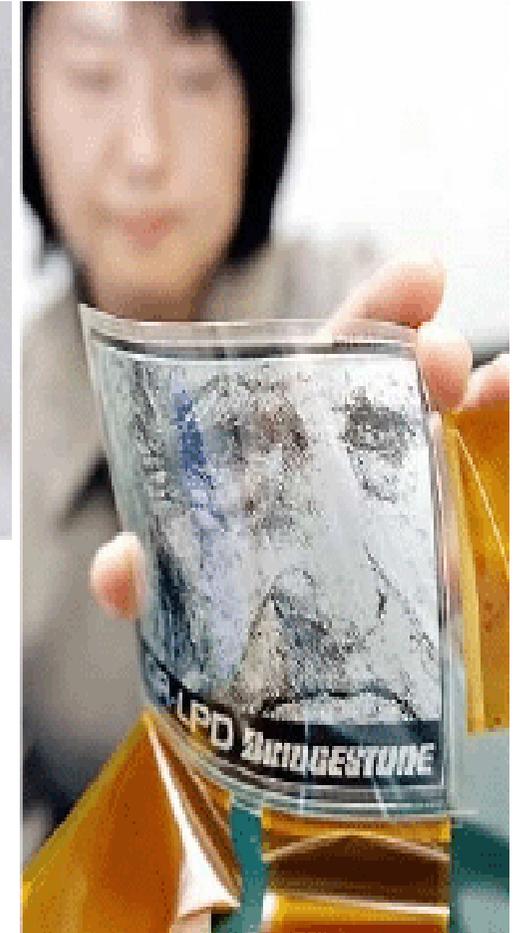
- Современная микроэлектроника уже не «микро», а давно «нано», т.к. производимые сегодня транзисторы, основа всех электронных схем, имеют размеры порядка 100 нм. Только сделав их размеры такими малыми, можно разместить в процессоре компьютера около 100 млн транзисторов.



- Внутреннее устройство современной электронной схемы. Увеличено в 50 000 раз. Транзисторы образованы кристаллами кремния (голубые столбики). Зелёный слой – оксид кремния.

Гибкий дисплей из нанотрубок

- Расположив матрицу нанотрубок внутри плёнки из гибкого пластика, учёным удалось сделать гибкую электронную матрицу. Гибкие сверхчёткие цветные экраны, сделанные на основе плёнок с нанотрубками, могут стать логичной заменой современных газет, а может быть, даже и книг.



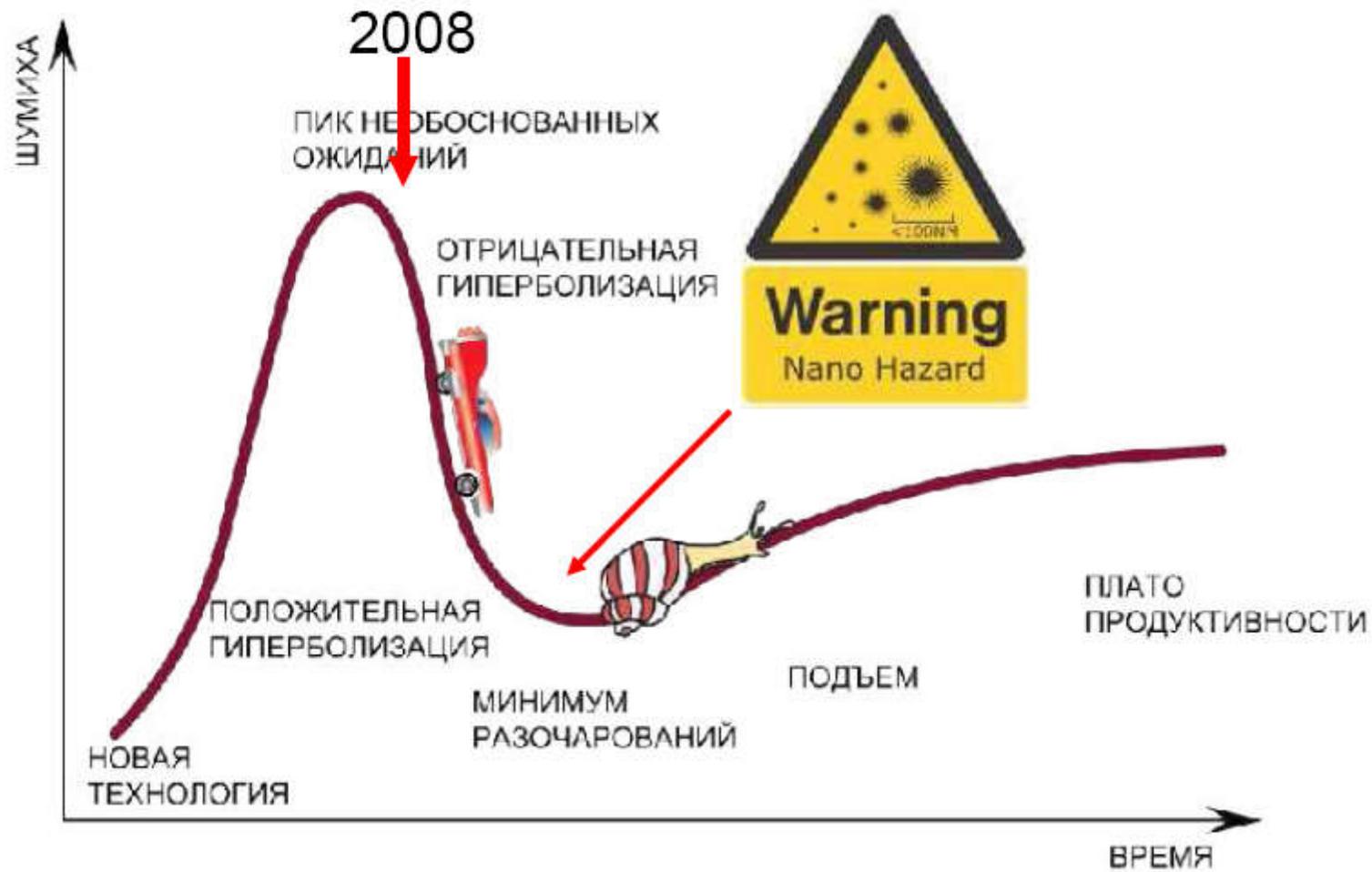
- Слева – матрица гибкого дисплея на основе нанотрубок, пронизывающих тонкую полимерную плёнку; справа – гибкий дисплей с изображением Леонардо де Винчи

Безопасность нанотехнологий ?



В США на конец июля 2007 г. по крайней мере 300 видов потребительских товаров, включая солнцезащитные кремы, зубные пасты и шампуни, делаются с использованием нанотехнологий. FDA пока разрешает продавать их, не снабжая специальной наклейкой «Содержит наночастицы». В то же время многие исследователи утверждают, что проникая внутрь такие наночастицы могут вызывать воспалительные или иммунологические реакции. Поэтому в какой-то мере, вступая в эру нанотехнологий мы ставим себя на место подопытных морских свинок.

Нанотехнологии и общество



История развития нанотехнологий

- **Р. Фейнман - 1959 г.** Лекция “There’s Plenty of Room at the Bottom” о манипуляции отдельными атомами для создания нанобъектов
- **Н. Танигучи - 1974 г.** Впервые использован термин «нанотехнология» применительно к обработке с высокой точностью хрупких материалов.
- **Г. Глейтер - 1981 г.** Был введен термин «нанокристаллические» материалы, предложен метод получения наноматериалов компактированием НП *in situ*.
- **Э. Дрекслер - 1986 г.** Выходит его книга «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии». Основываясь на биологических моделях, автор ввел представления о молекулярных робототехнических машинах.
- **IBM - 1990 г.** С помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 атомов ксенона на плоскости (110) никелевого монокристалла.

История

For the first time term “nanotechnology” has been used in 1974 by N. Taniguchi but concept of manipulations with substance at nano-level was announced in 1959 by R. Feynman in his lecture “There is plenty of room at the bottom”.

“Принципы физики, насколько я могу видеть, не говорят против возможности манипулирования предметами атом за атомом. Это не попытка нарушить законы; в принципе, это может быть сделано; но на практике это не было сделано, потому что мы слишком большие.”

History

- Monolayer formation and properties – Langmuir, 1909 (Langmuir-Blodgett films)
- Colloidal chemistry. Hydrosols are studied from 1802. Colloidal gold – Faraday, 1857
- Photography – 1835, silver nanospecies
1851, colloidal species
- Catalysis. This term has been used for the first time in 1835. Thus, size of metal oxide species after precipitation is *ca.* 4-5 nm

История



Кубок Ликурга - «нанотехнология» из IV века н.э.

Даты важнейших открытий

Наиболее выдающиеся достижения в области нанотехнологий отмечены Нобелевскими премиями по **физике:**

1985 – за открытие квантового эффекта Холла;

1986 – за создание методов электронной и туннельной микроскопии высокого разрешения;

1998 – за открытие дробного квантового эффекта Холла;

2000 – за создание полупроводниковых гетероструктур и разработку полупроводниковых интегральных схем.

2010 – за исследования графена.

ХИМИИ:

1996 - за открытие фуллеренов;

1998 - за развитие теории функционала плотности и разработку вычислительных методов квантовой химии;

2000 - за открытие проводимости в полимерах;

2008 - за открытие и разработку методов использования зеленого флуоресцентного белка.

2016 – за проектирование и синтез молекулярных машин

По рекомендациям 7 Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие **виды наноматериалов:**

- нанопористые структуры
- наночастицы
- нанотрубки и нановолокна
- нанодисперсии (коллоиды)
- наноструктурированные поверхности и пленки
- нанокристаллы и нанокластеры

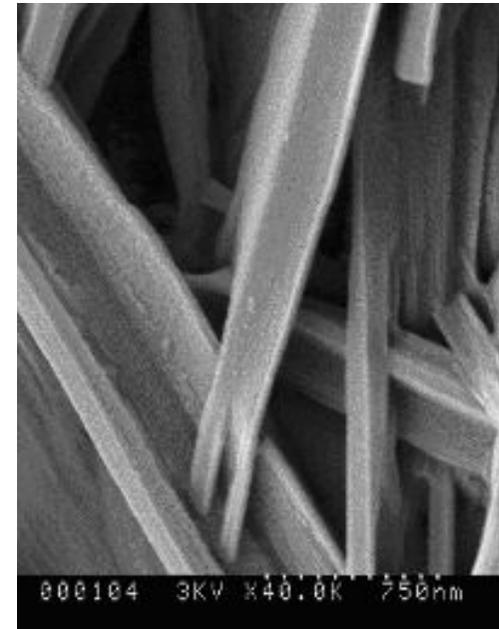
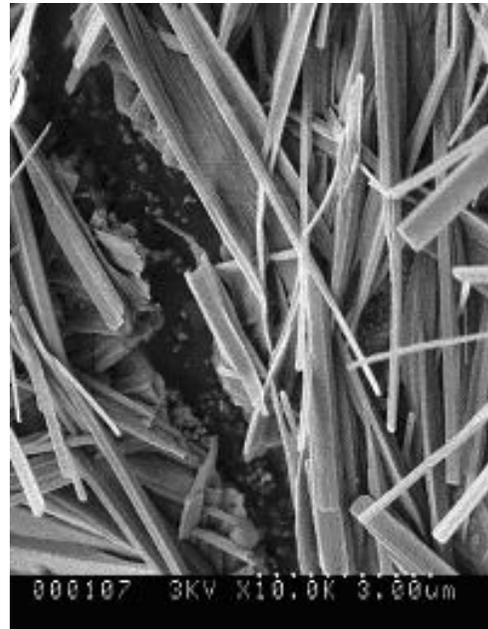
Определения

- **Нанопленки** – *частицы*, имеющие размер 1-100 нм в одном измерении и “нормальные” размеры в 2-х других направлениях (1D)
- **Наностержни (нановискеры, нанопроволоки)** – частицы, имеющие нано-размеры в двух измерениях (2D)
- **Квантовые точки** – частицы, имеющие нано-размеры в трех измерениях (3D)
- **Нанопоры** – “обратные квантовые точки”
- **Наноканалы** – “обратные наностержни”

Quantum dots are also named 0-D species, nanowires are “1-D particles”, nanowells are 2-D objects

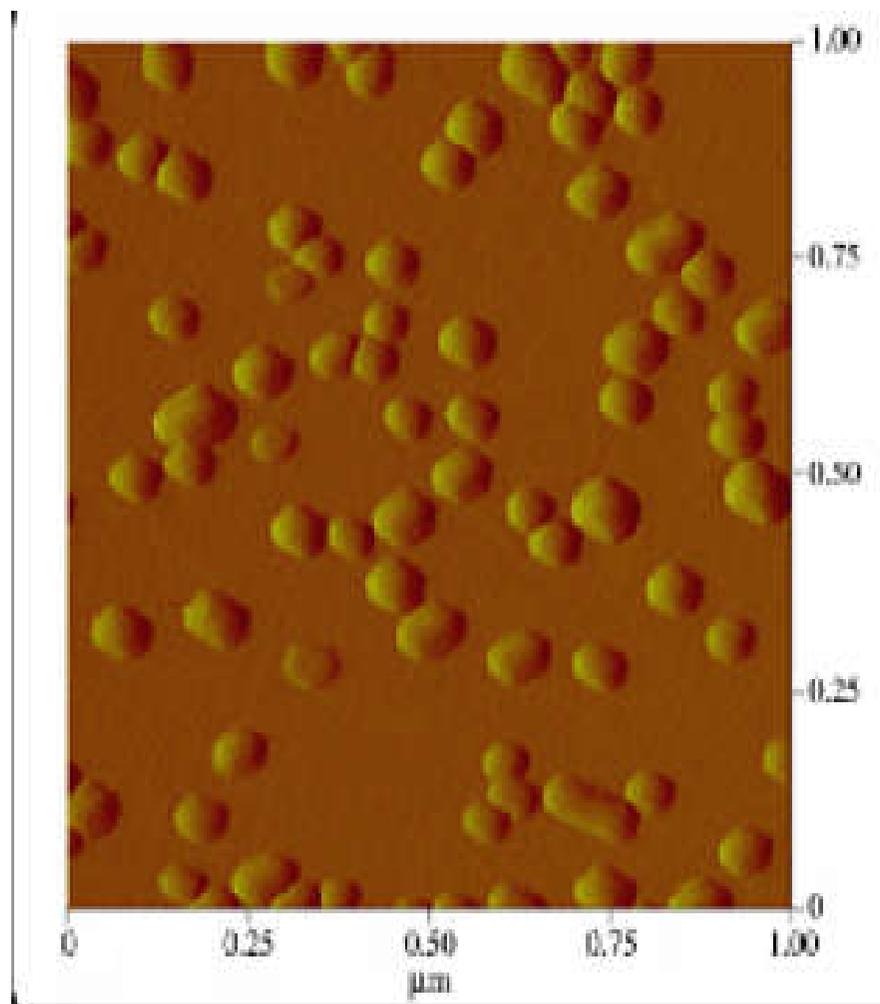
**ПРИМЕРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ
(и неорганических)
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Наностержни



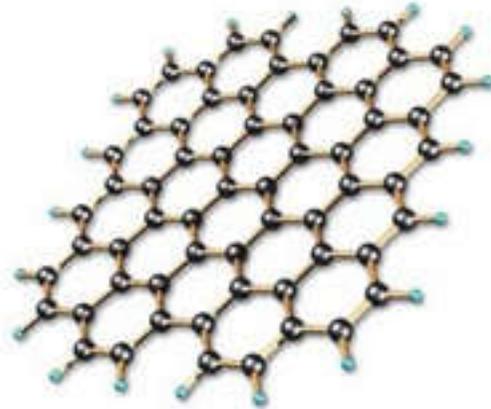
CdSe – полупроводящие стержни

InAs квантовые точки (AFM)

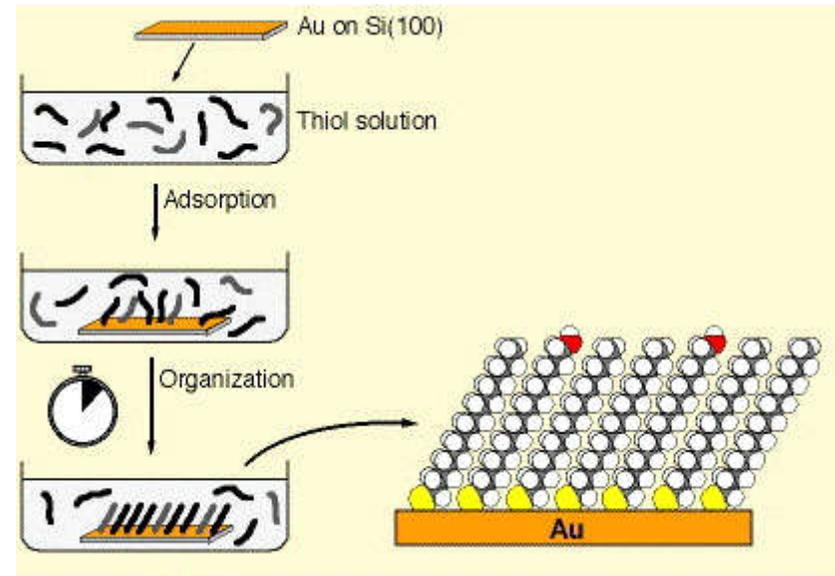
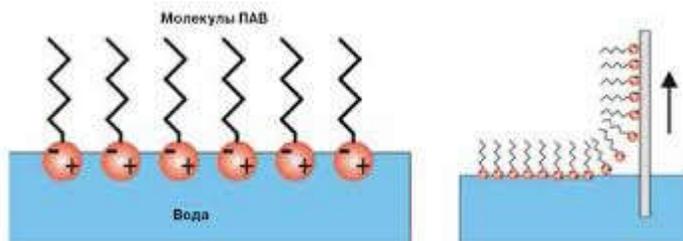


Двумерные наноструктуры

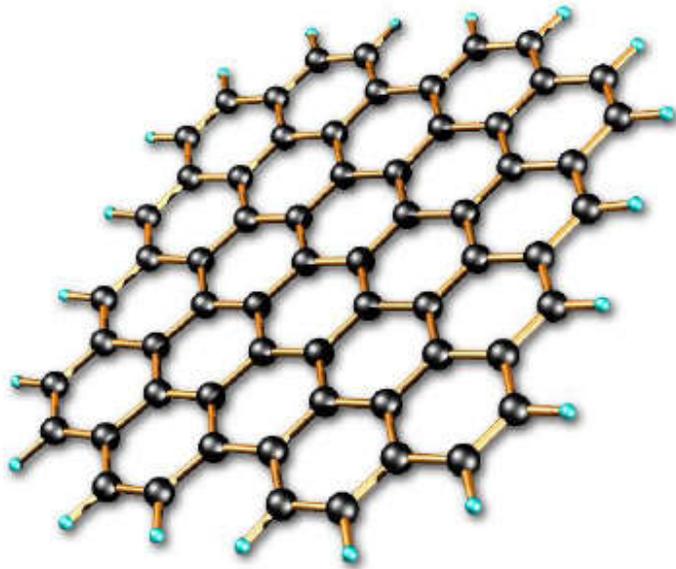
Графен



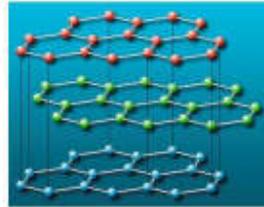
Самоорганизующиеся монослои
(Лэнгмюра-Блоджетт и др.)



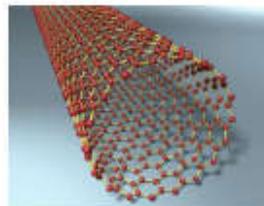
Графен (graphene) – моноатомный слой углерода



Большая поверхностная энергия должна препятствовать существованию графена в виде изолированного моноатомного слоя.



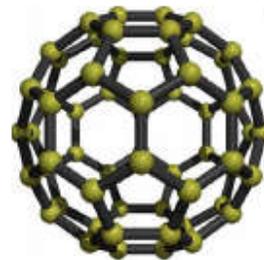
Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слой графена в виде цилиндров.

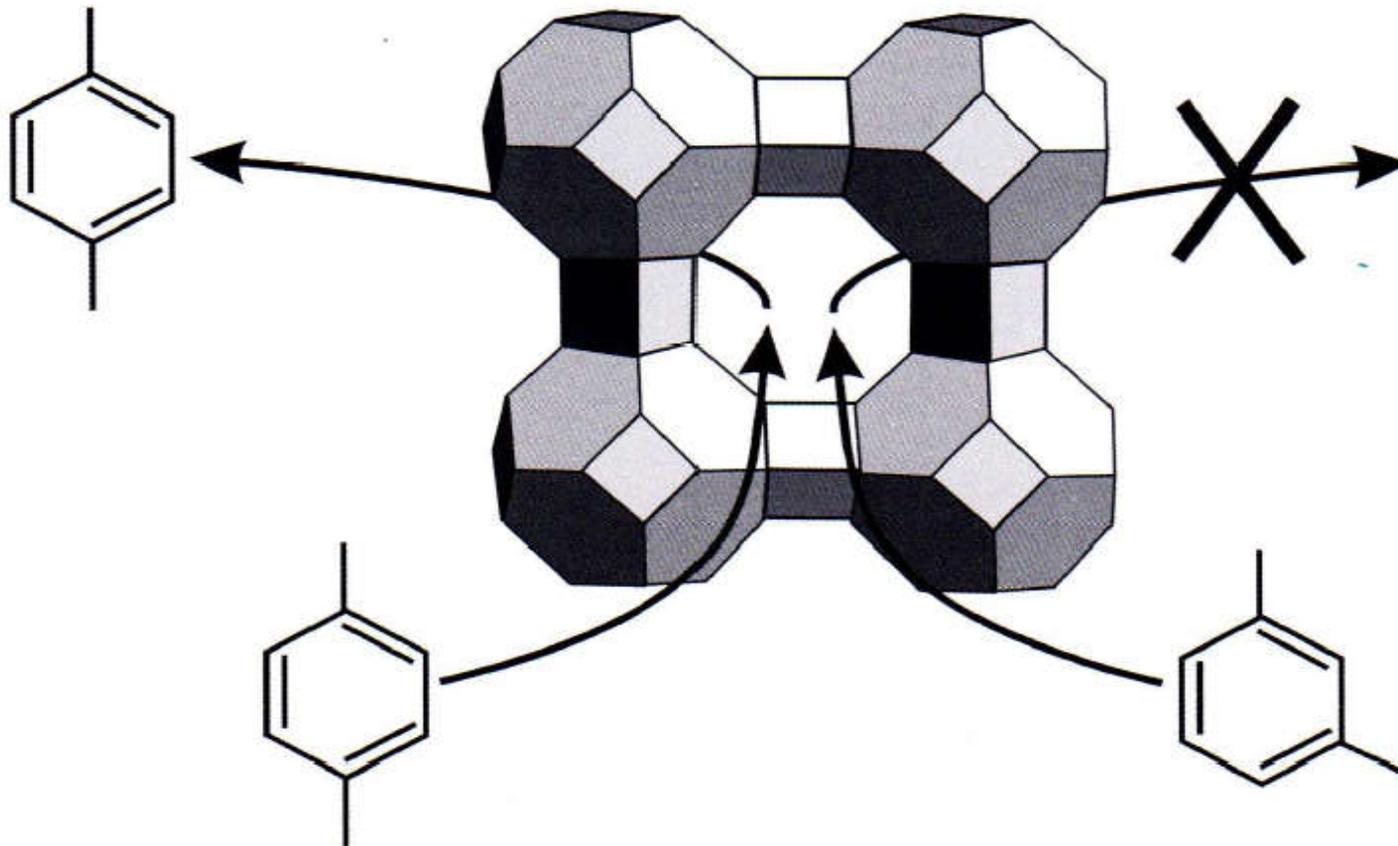


Углеродные наноконусы – слой графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

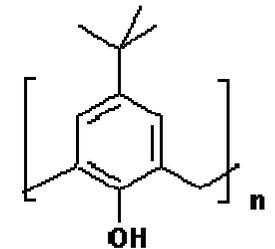
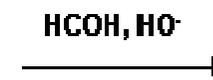
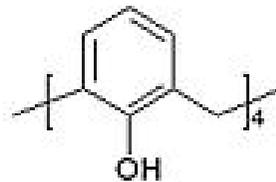
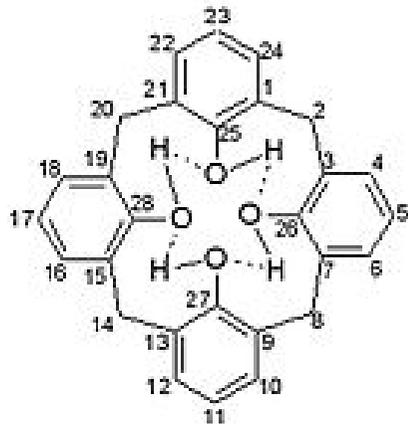
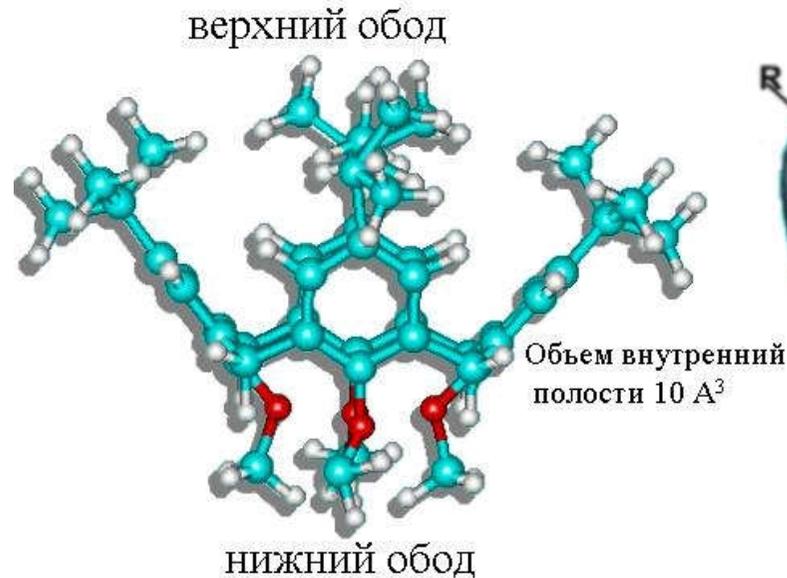
Нанопоры

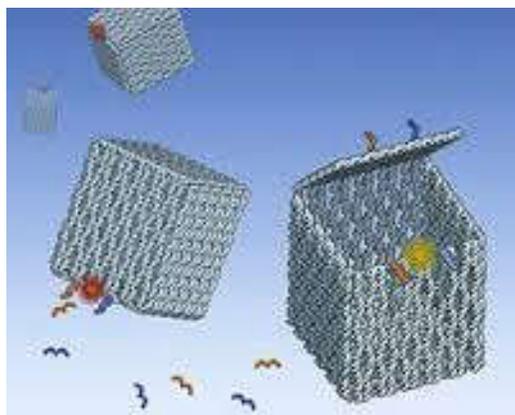


Очистка воды

выделение молекул, подходящих по размеру к размеру пор

Примеры нанопор - каликсарены

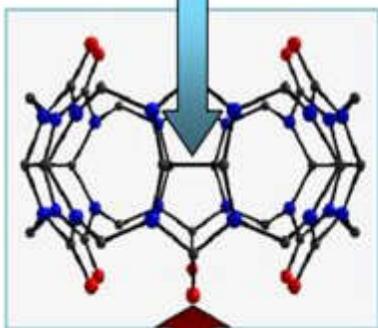




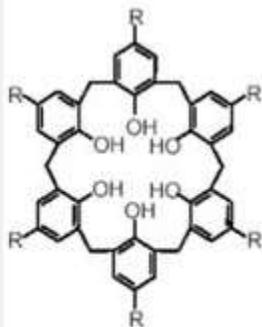
Наноконтейнеры

молекулярные контейнеры (кавитанды)

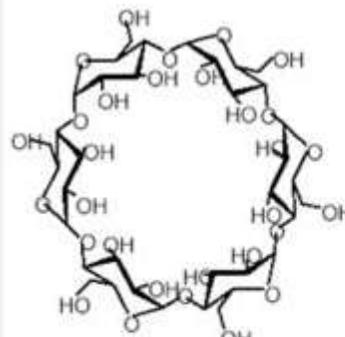
Внутренняя полость



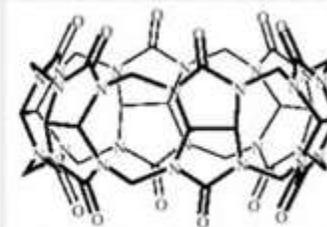
Порталы



каликсарены

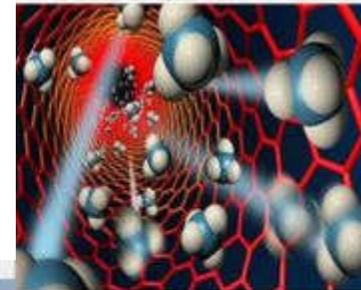


циклодекстрины

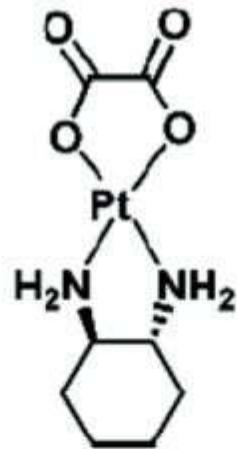


кукурбит[6]урил

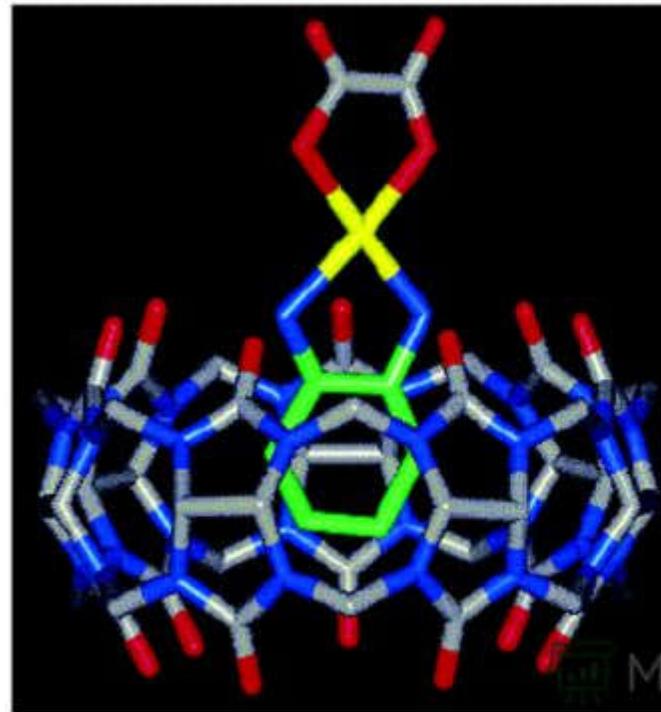




наноконтейнеры для доставки лекарств



oxaliplatin



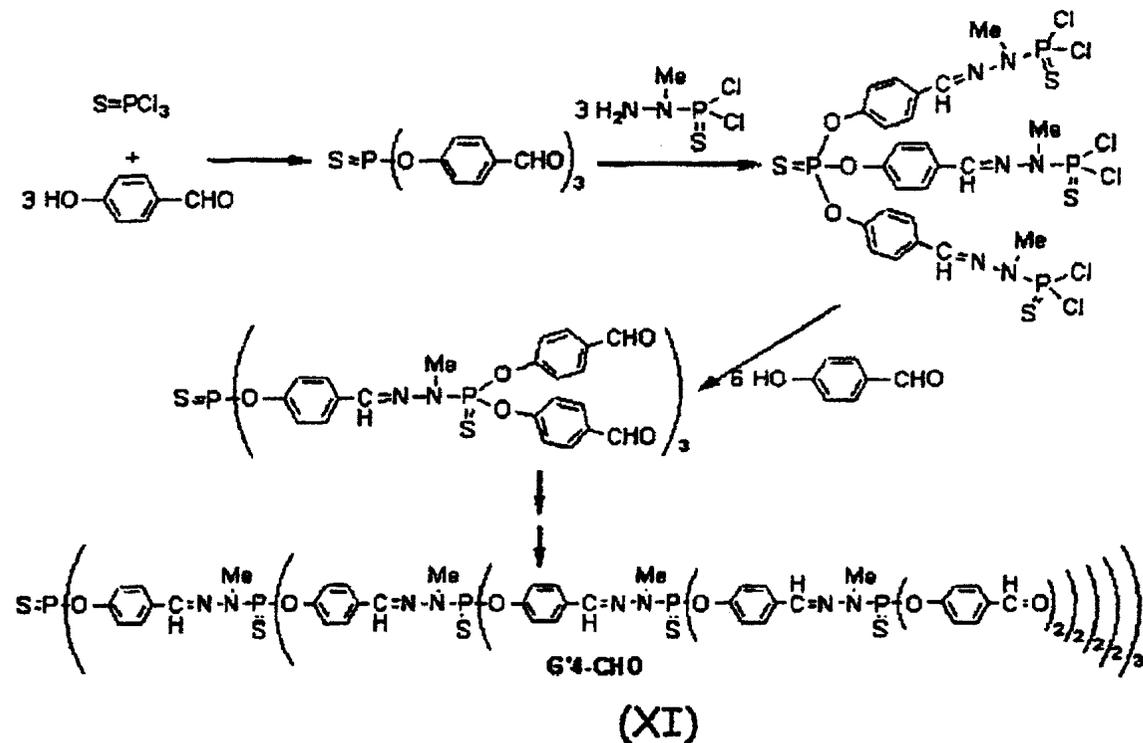
MyShared

Дендримеры



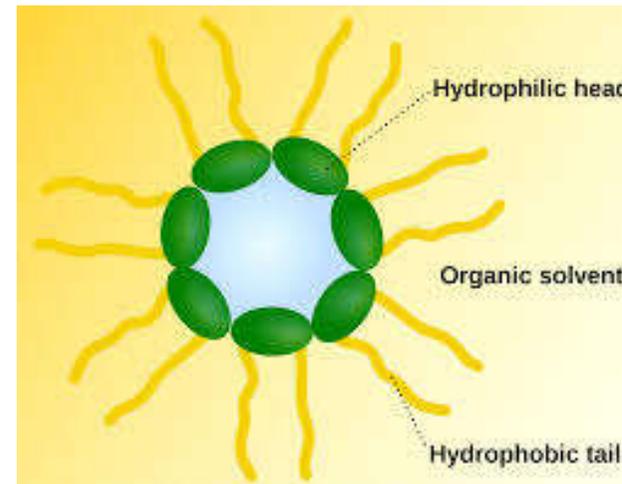
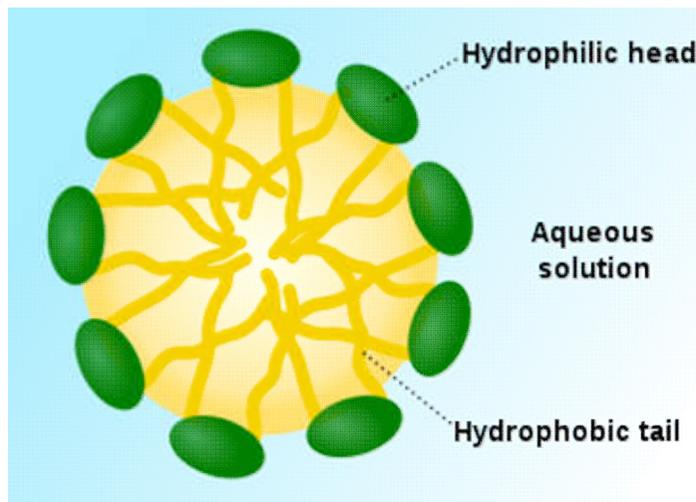
Генерация	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
N_x :	6	12	24	48
$N_x = 3 \cdot 2^n$ – количество концевых групп				

Древообразные полимеры, молекулы которых имеют большое число разветвлений.

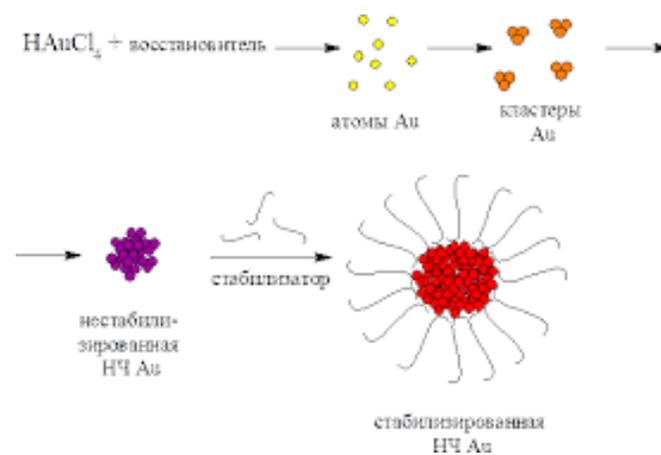
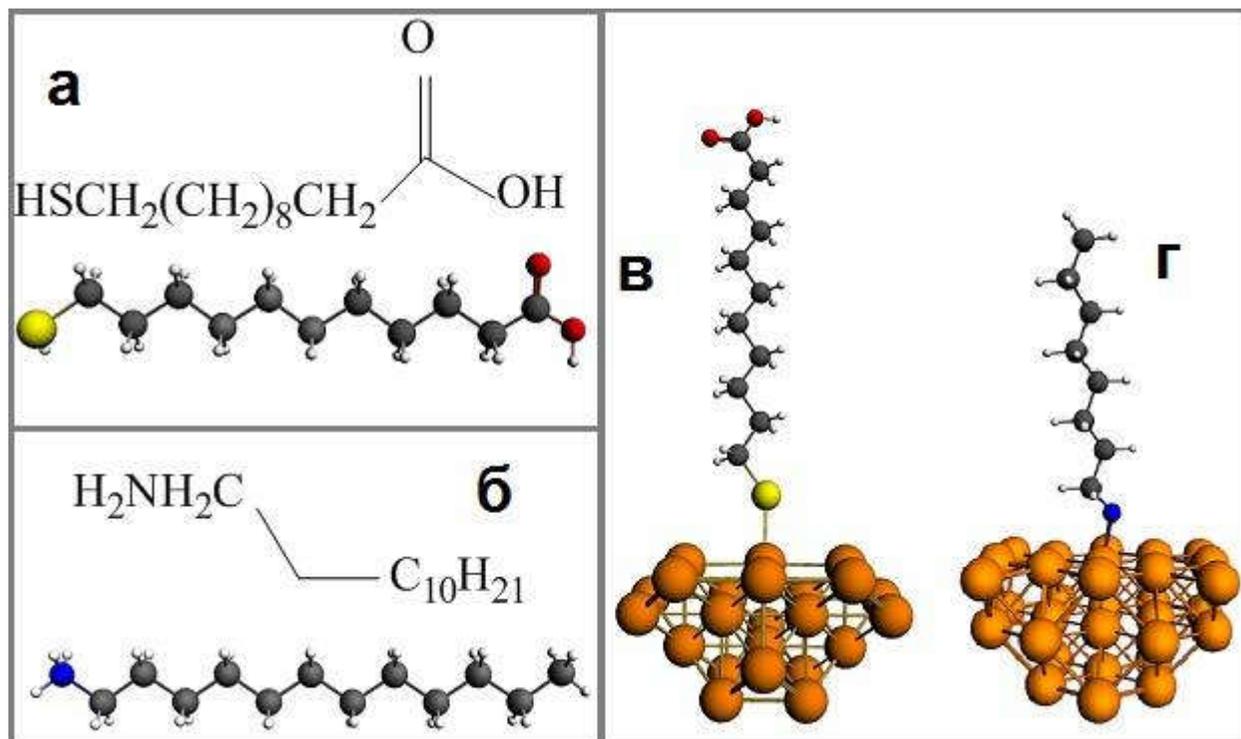


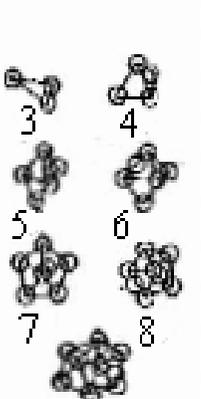
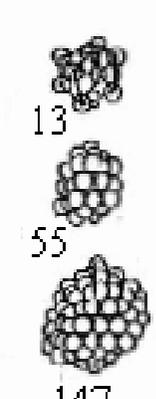
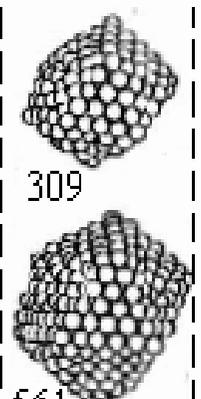
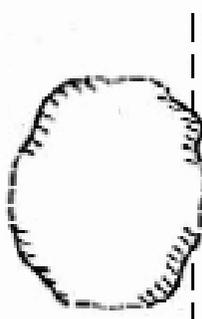
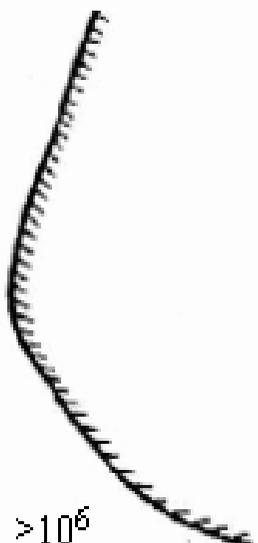
Мицеллы

Отдельные частицы высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой, состоящая из ядра и поверхностной стабилизирующей оболочки. Средний размер от 1 до 100 нм.



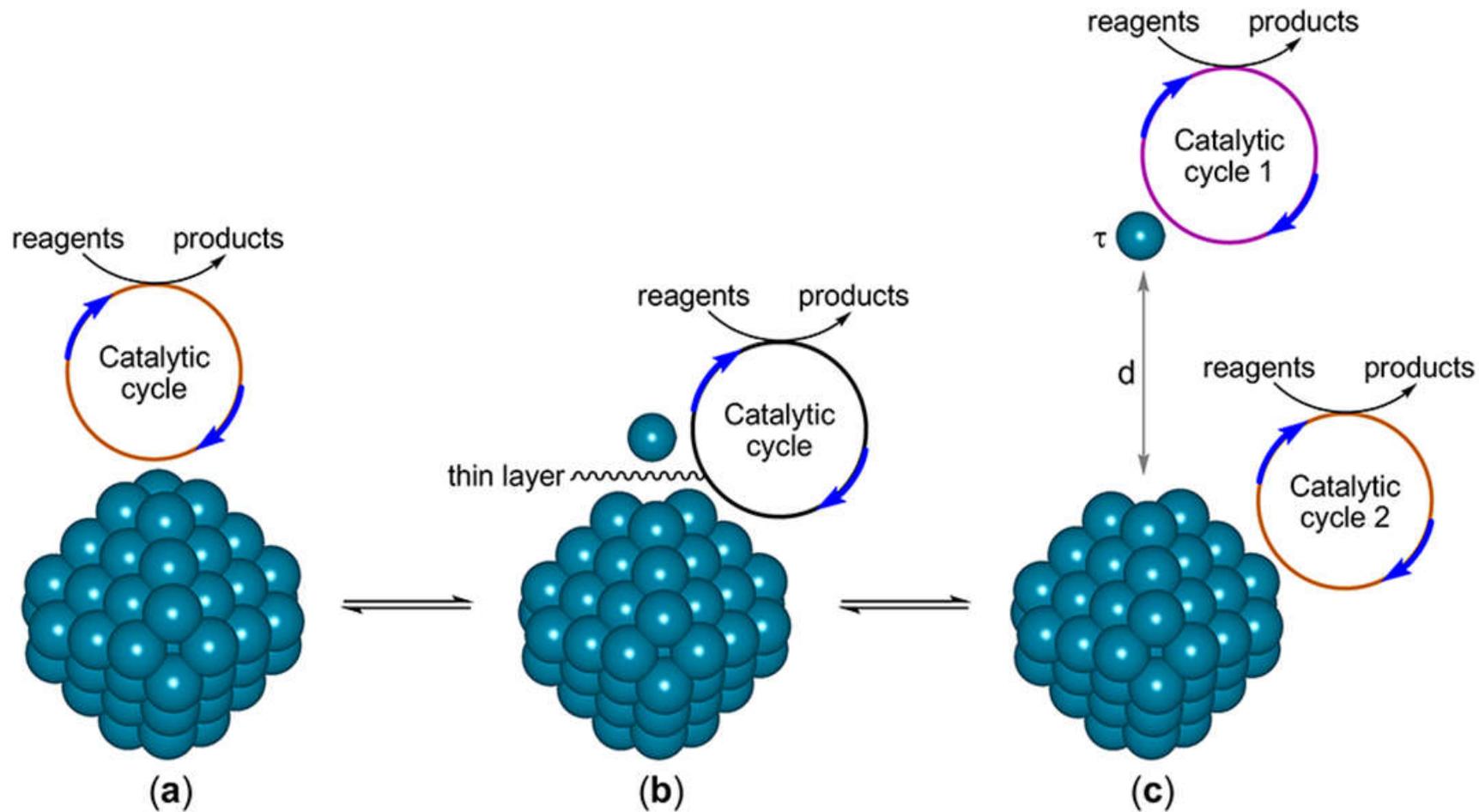
Наночастицы

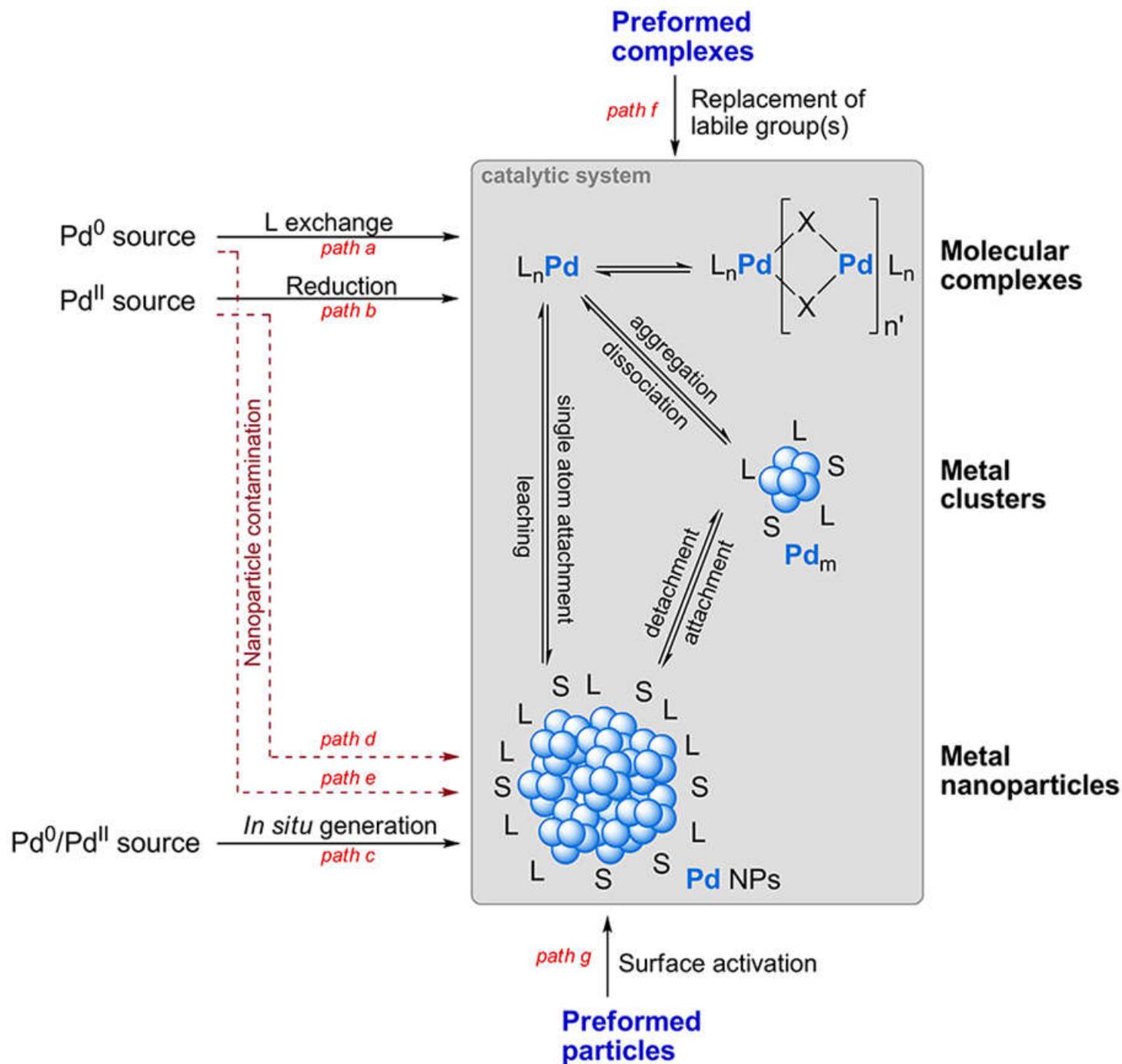


	I	II	III	IV	V	VI	
Типы металлических частиц							
Количество атомов, q	1	2	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
Средний диаметр, d, Å	2,4-3,4	4,5-6	3,5-8	8-20	20-100	100-300	> 300
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	< 2
Количество внутренних слоев в частице	0	0	0	1-3	4-18	> 18	много
Соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	ML_n	L_nM $-ML_n$	$q/n < 1$	M_nL_q $q/n = 1$	$q/n > 1$	$q > n$	M_nL_q $q >> n$
	Моноядерные соединения металлов	Биядерные соединения со связями "металл-металл"	Кластерные соединения металлов	Коллоидные металлы	Коллоидные металлы	Ультрадисперсные металлические частицы	

Шкала размеров металлических структур

Граница между гомогенным и гетерогенным катализом - ?



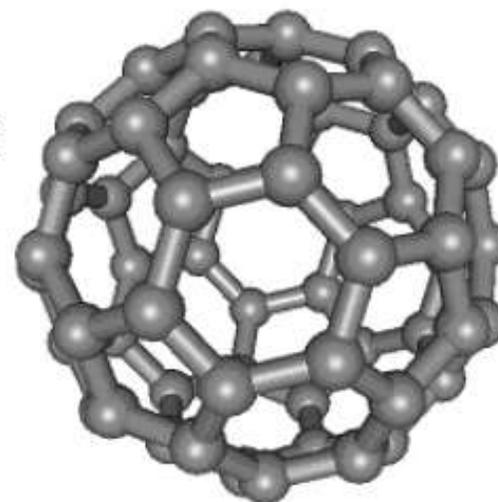


**Молекулярный,
наноразмерный
и кластерный
катализ**
(источник:
*J. Org.
Chem.*, **2013**, 78
(22), pp 11117–
11125)

Распространенные типы наночастиц и их применение

Объем производства наночастиц

- ❖ Фуллерены C_{60} – 500 тонн/год
- ❖ Одностенные и многостенные углеродные нанотрубки
100 тонн/год
- ❖ Наночастицы кремния
и диоксида кремния
100 000 тонн/год
- ❖ Наночастицы оксида цинка – 20 тонн/год
- ❖ Наночастицы диоксида титана – 5000 тонн/год
- ❖ Наночастицы серебра 500 – тонн/год

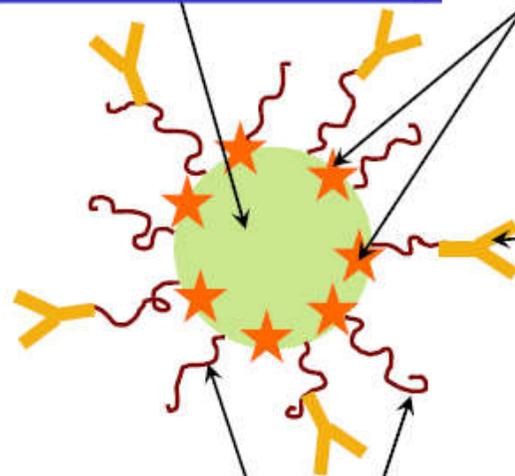


Наночастицы – новые векторы для адресной доставки лекарств (объем рынка уже 3,4 млрд.долл.)

функционализированная наночастица-носитель

доставляемый агент

лекарственное вещество,
ДНК, олигонуклеотиды,
«пептидно-нуклеиновые»
кислоты



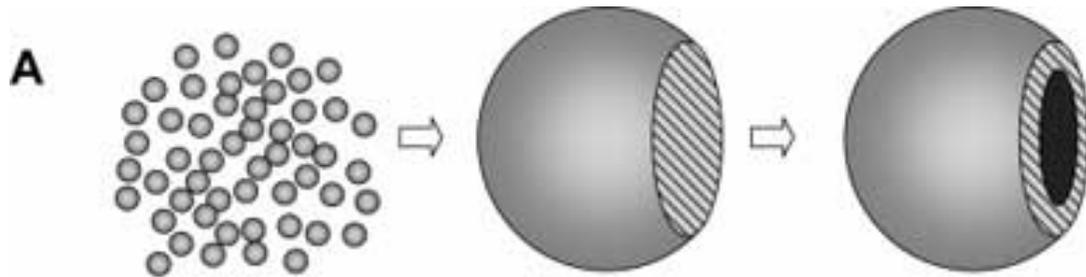
«молекулярный адрес»

иммуноглобулины, аптамеры,
лиганды к клеточным
рецепторам

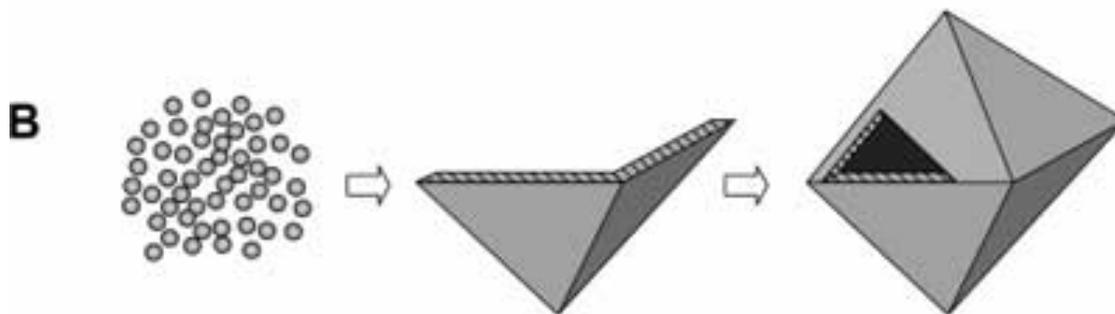
полимер для стерической
защиты

- увеличение биодоступности веществ, плохо растворимых в физиологических средах организма
- пролонгированное действие за счет постепенного высвобождения целевого агента из носителя
- защита целевого агента от ферментативной деструкции в крови и тканях

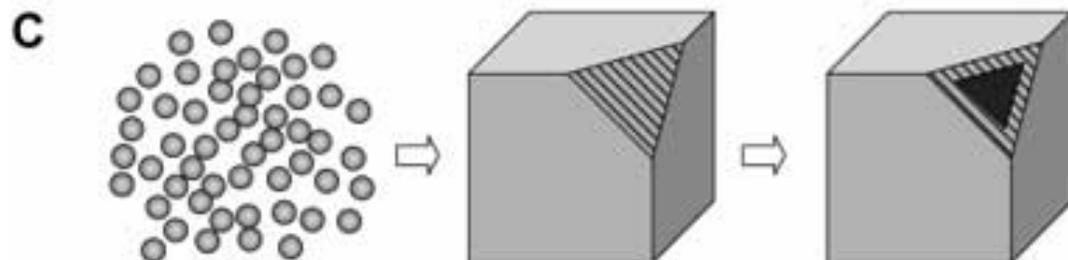
Hollow Nanomaterials



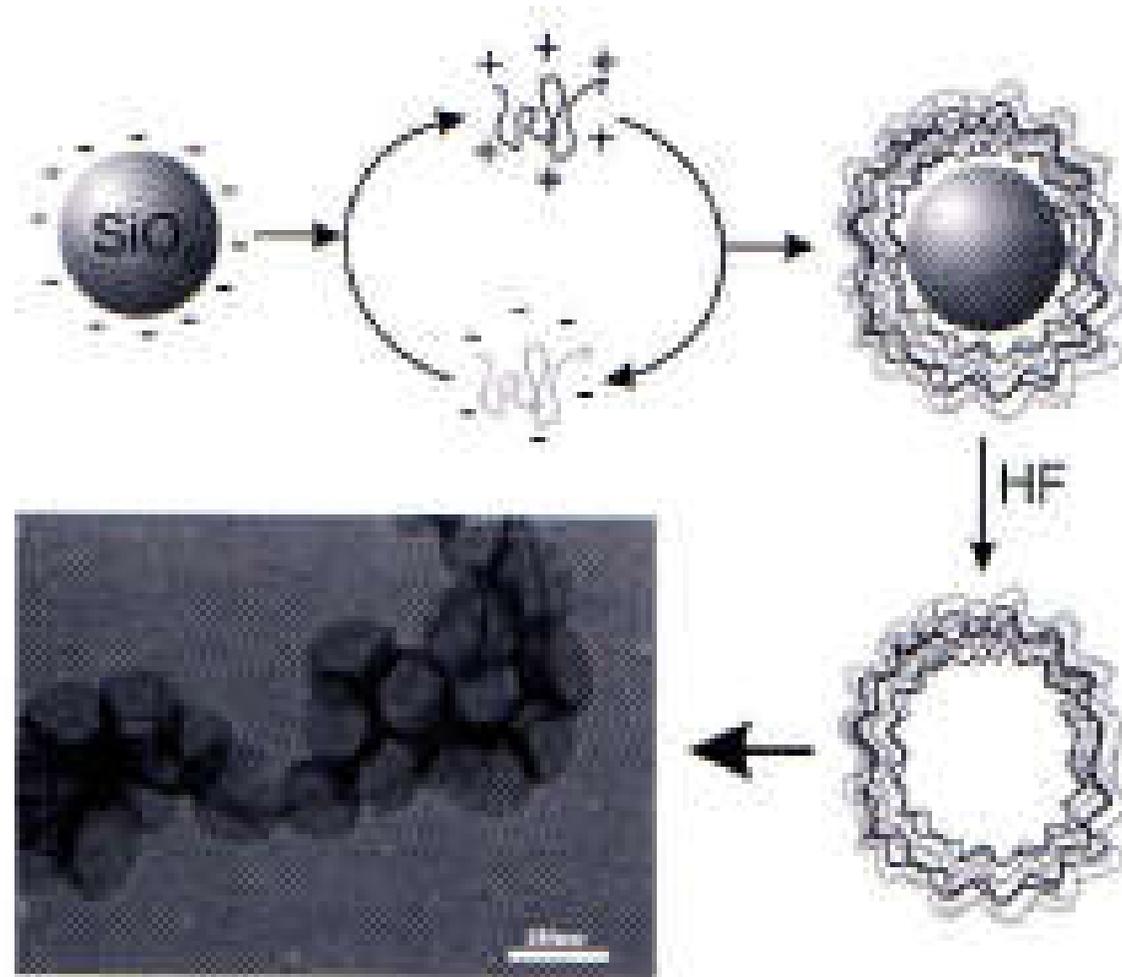
Potential applications:
photonic crystals; drug-delivery carriers;
chemical reactors;
sensors, *etc.*



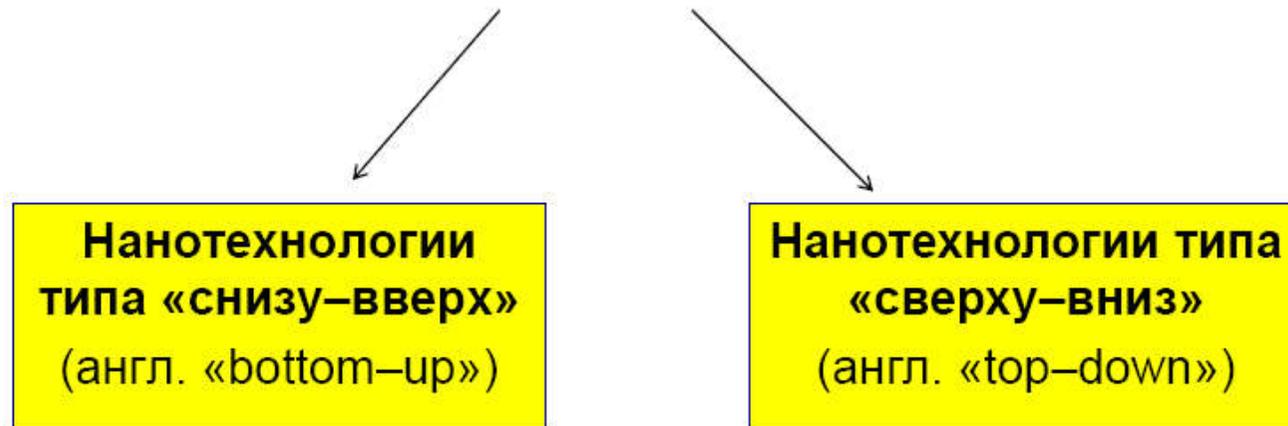
a) Random aggregation of nanocrystallites and core hollowing via Ostwald ripening
b) 2-D oriented formation of thin films followed by construction of hollow form 2-D fragments
c) 3-D self-assembly; creation of hollow by Ostwald ripening



Получение полых капсул



Принципы (типы) нанотехнологий



Наносинтез – “снизу вверх”

- Газофазный синтез
- Осаждение из раствора
- Теплотный синтез
- Сканирующая туннельная микроскопия
- Самоорганизация

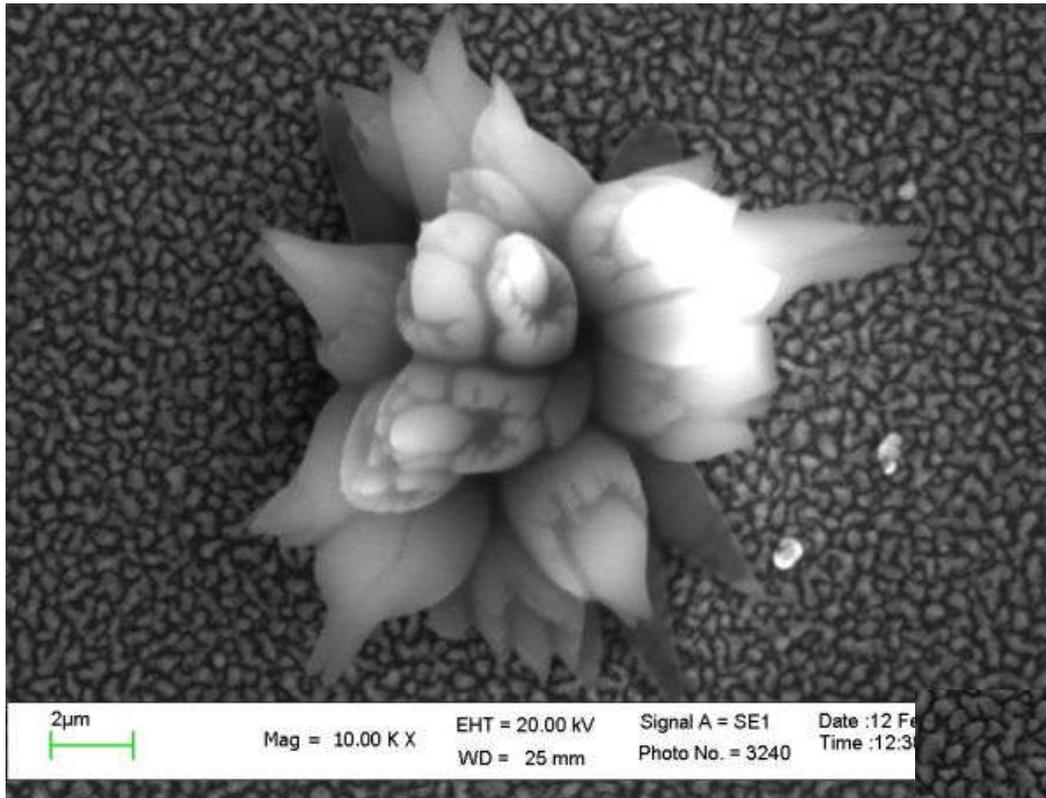
Газофазный синтез

- Термическое испарение
- Магнитное распыление
- Пиролиз

И т.п.

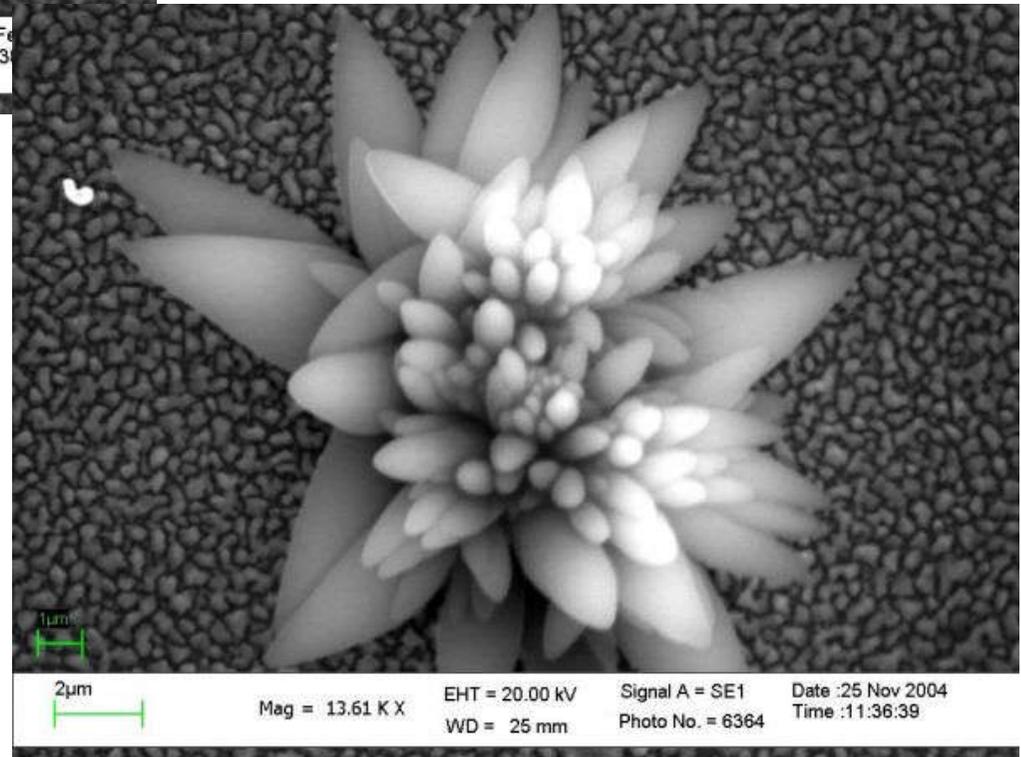
C₆₀ flowers

Two-layered films C₆₀-Sn were prepared by vacuum thermal evaporation and kept under air.

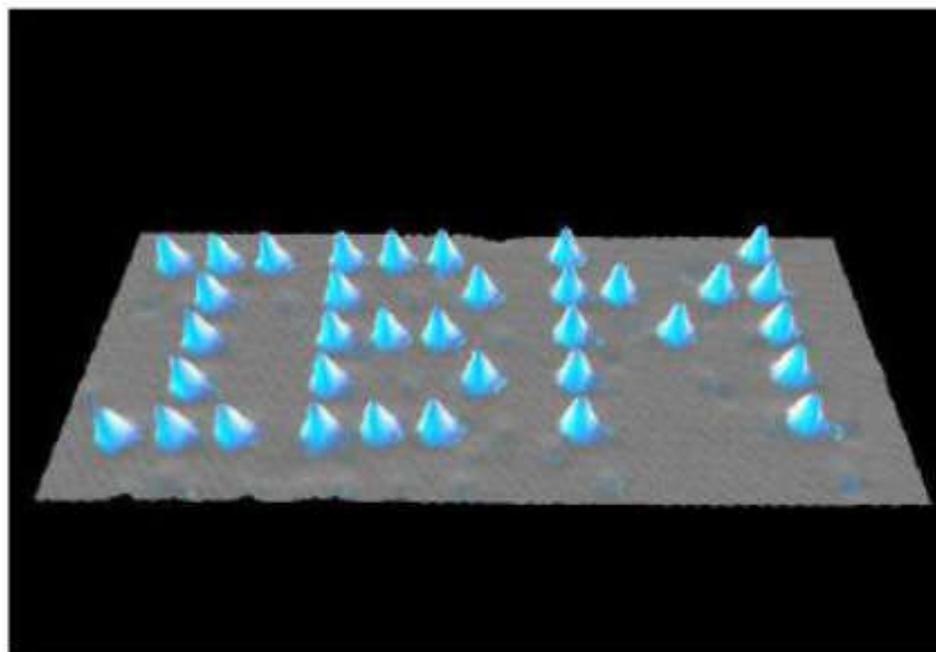
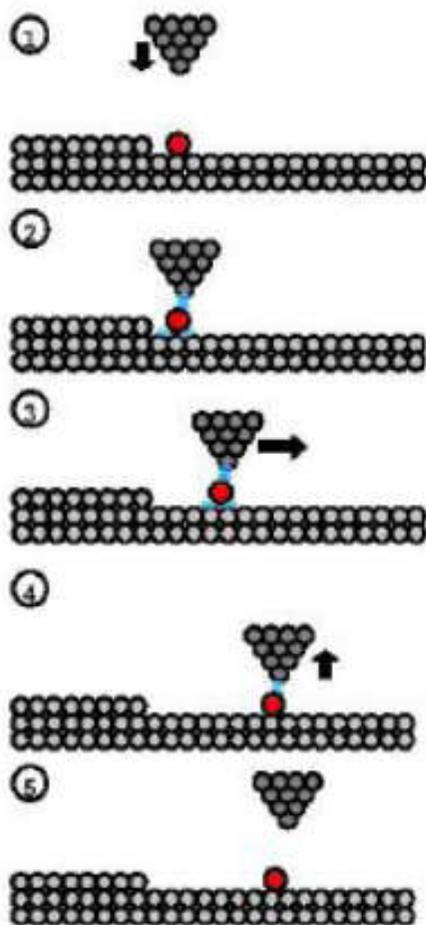


“Fullerite” phase was grown at these conditions yielding these “flowers”. Pictures were obtained by scanning electron microscopy.

Lengths of petals are up to 10 μm.
Thickness of petals is 20-40 nm



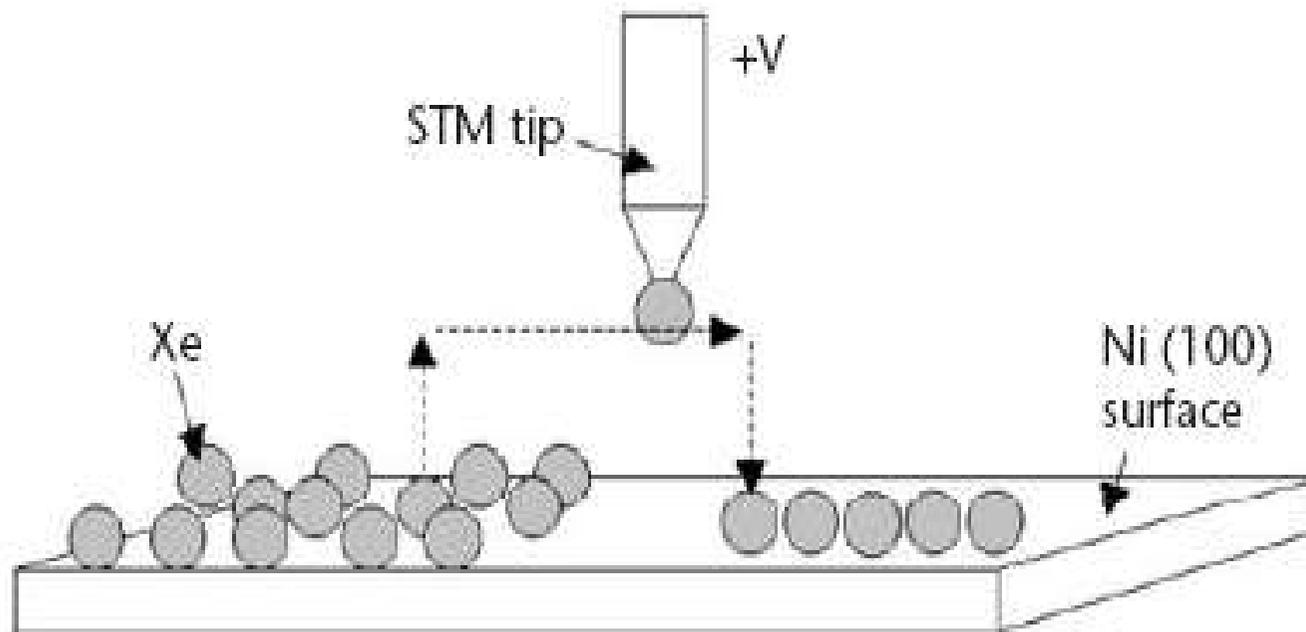
Как манипулировать атомами ?



Атомы ксенона на никеле в форме букв IBM, локализованные с помощью иглы СТМ.

Этот пример наноманипулирования был продемонстрирован сотрудником IBM Д.Айглером в 1989 г.

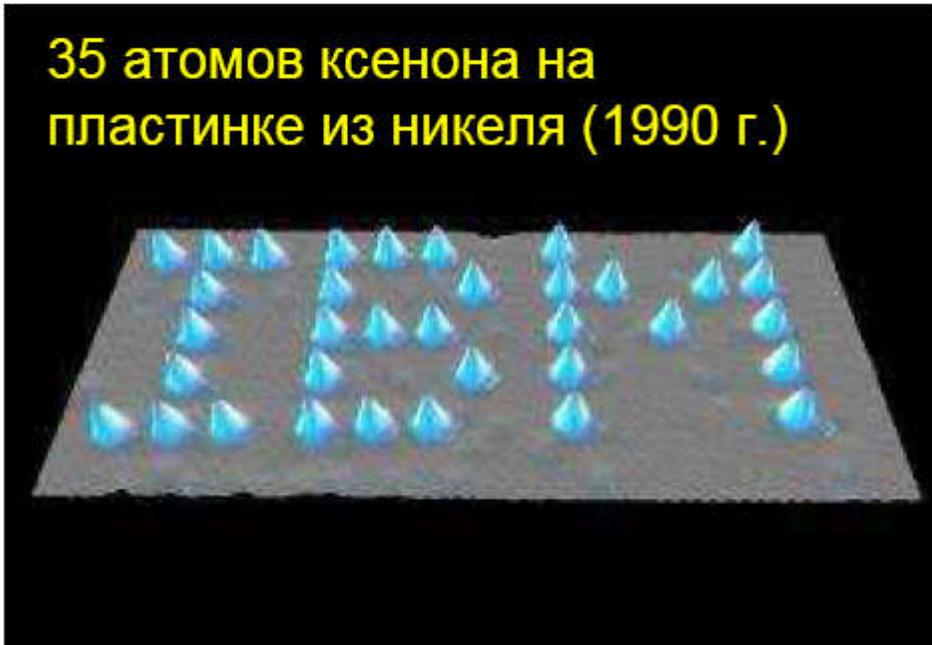
Как это делается (СТМ)?



При подаче напряжения атом «прилипает» к наконечнику и отделяется от поверхности. Если напряжение ниже критического значения, атом отрывается от наконечника. Меняя напряжения при различных положениях «иглы» над поверхностью, можно перемещать атомы.

Нужно ли механическое оперирование отдельными нанообъектами?

35 атомов ксенона на пластинке из никеля (1990 г.)



Поатомная сборка:
АСМ+220В+много лет
+\$

Сканирующая зондовая микроскопия

Искусственная сборка на молекулярном уровне
практически невозможна

Лучший вариант: самосборка и самоорганизация!

Наносинтез – “снизу вверх”

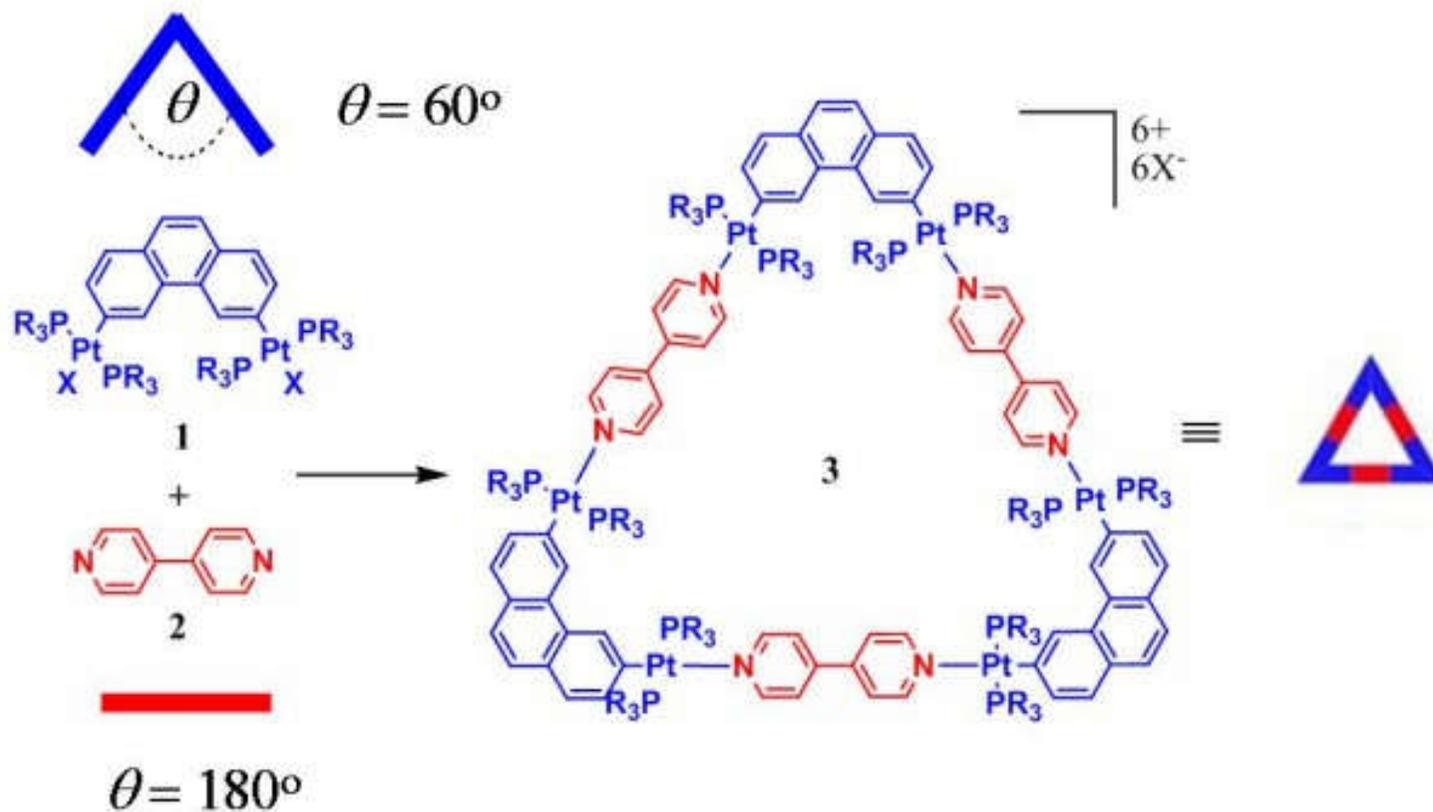
Нанообъекты в основном получают путем целенаправленной **самосборки** атомов, молекул или малых кластеров

Самосборка и самоорганизация

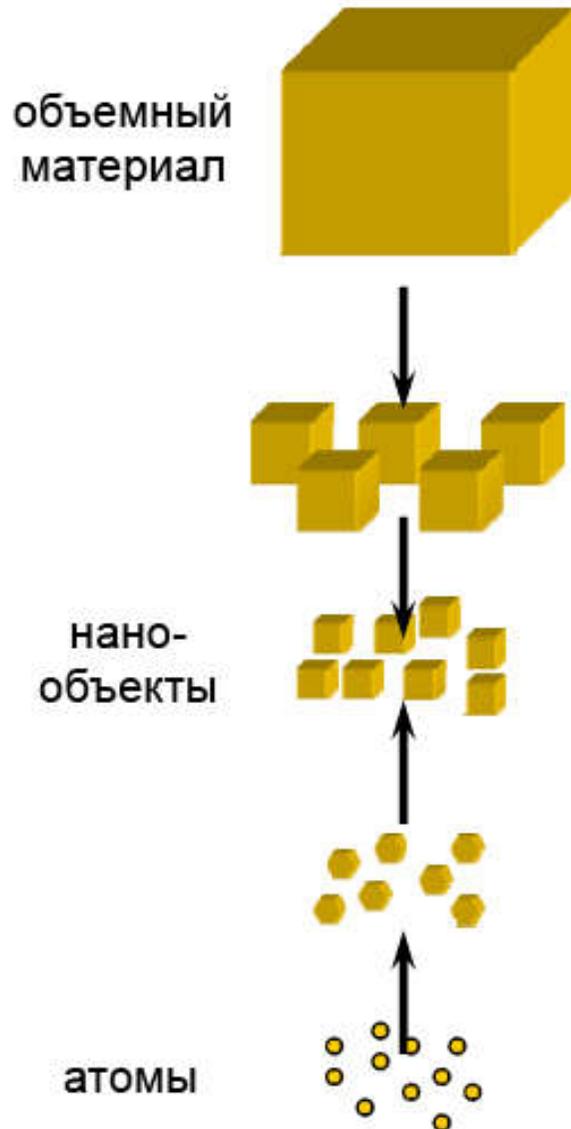


- Простые «строительные блоки» собираются вместе, образуя супермолекулы или ассоциаты с различной морфологией, специфическими функциями, уникальными физико-химическими свойствами.
- В природе существенную роль играет необратимость – основа большинства процессов самоорганизации. Диссипативные структуры.

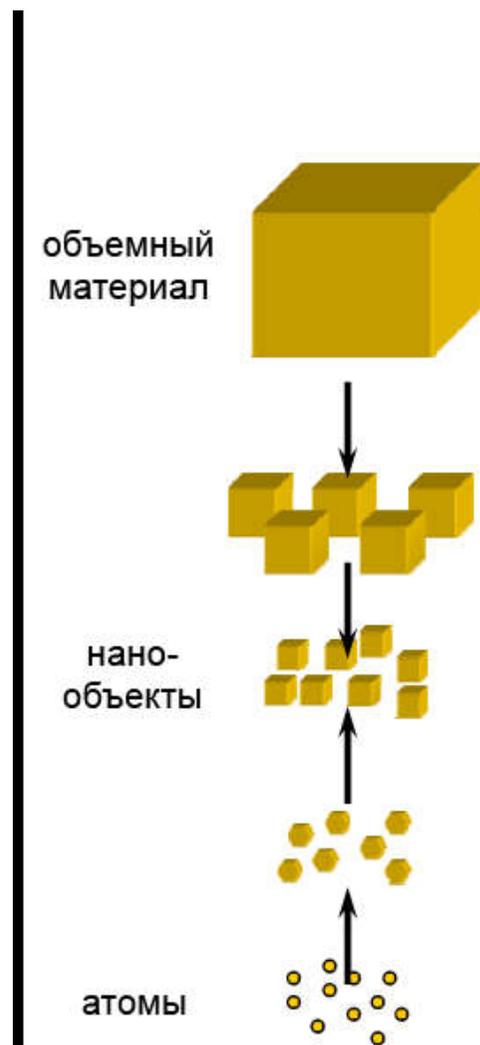
Супрамолекулярные структуры. Пример самосборки!



Самосборка: самоассоциация и образование гетерокомпонентных агрегатов



- Образование структур такого рода должно быть основано на комбинации узнающих модулей, что вытекает из геометрической комплементарности и химического узнавания.
- Самосборка – центральный процесс во всех биологических системах.



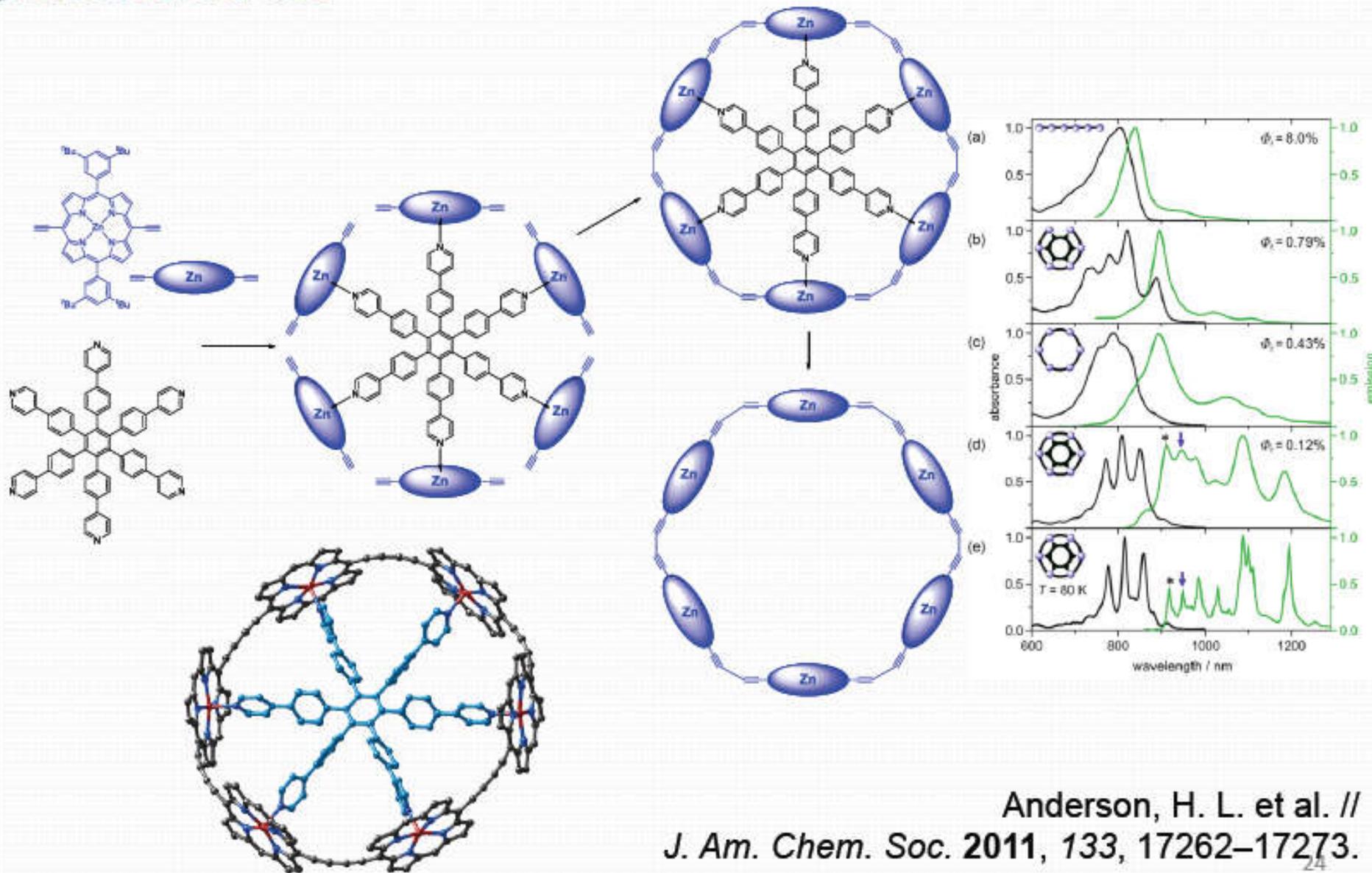
Самосборка



- В большинстве случаев сборка сложных биологических систем идёт **без использования исходных матриц.**
- Самосборка – идёт за счёт **многоточечных нековалентных взаимодействий** «строительных блоков»: водородные связи, электростатические и гидрофобные взаимодействия.

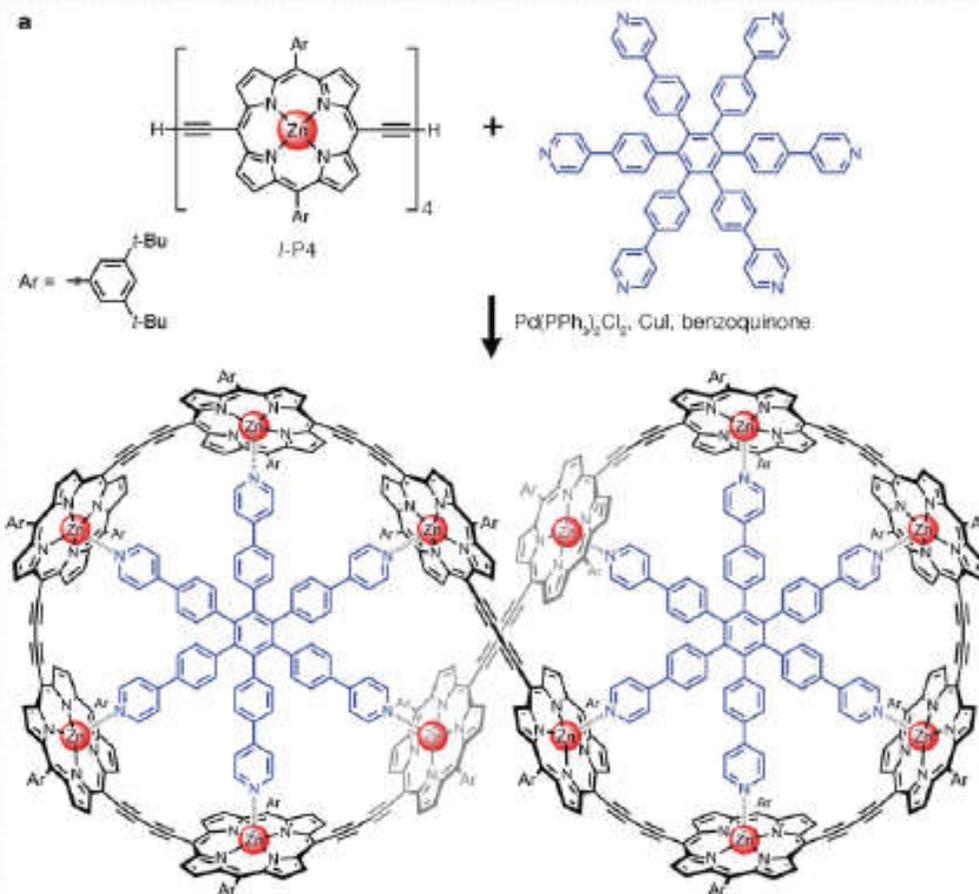
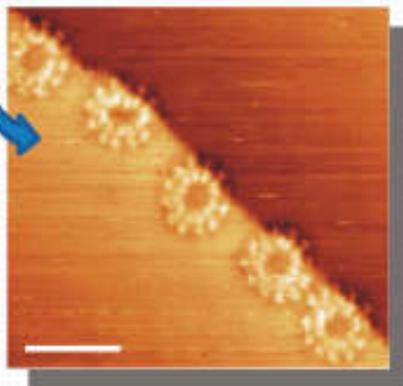
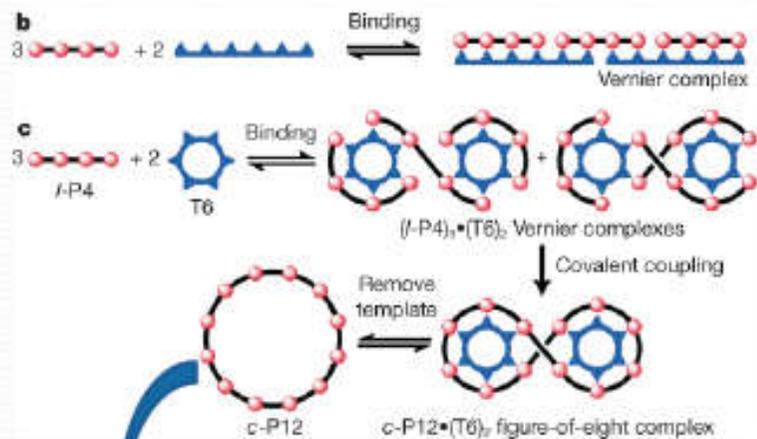
Темплатная сборка мультипорфириновых ансамблей

Сборка на матрице!



Anderson, H. L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17262–17273.

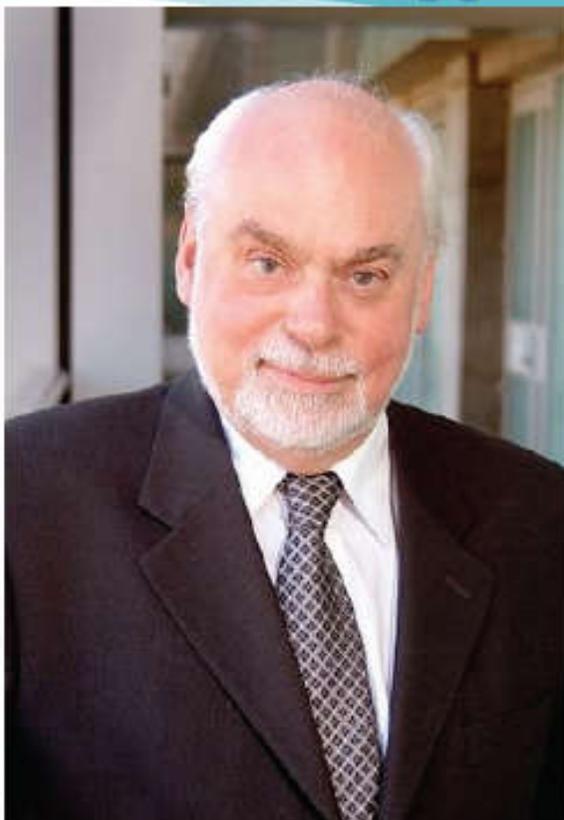
Темплатная сборка мультипорфириновых ансамблей



Anderson, H. L. et al. // *Nature* 2011, 469, 72–75.

27

НОБЕЛЕВСКАЯ ПРЕМИЯ ПО ХИМИИ ЗА 2016 год



Жан Пьер Саваж

Джеймс Стоддарт

Бернард Феринга

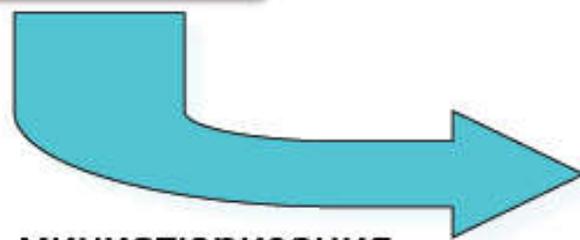
за дизайн и синтез молекулярных машин

Молекулярные машины

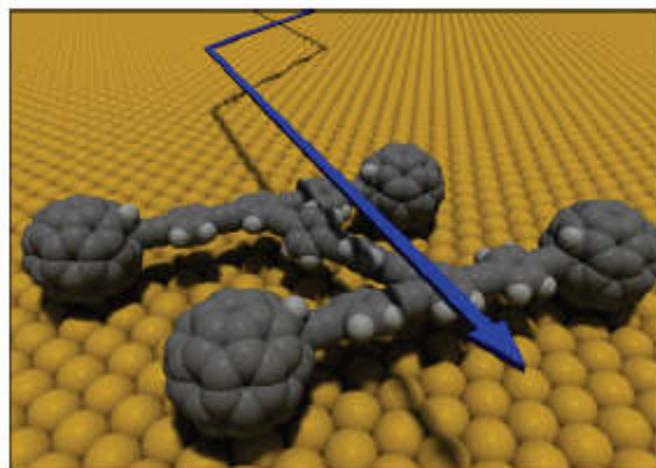
Молекулярная машина: ансамбль дискретных молекулярных компонент, которые могут совершать механическое движение относительно друг друга под воздействием внешних факторов

J.P.Sauvage, *Acc.Chem.Res.*, 1998, 31, 611-619

R. Ballardini et al., *Acc.Chem.Res.*, 2001, 34, 445-455



миниатюризация

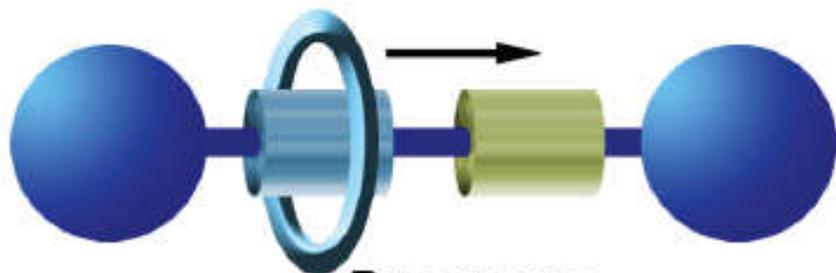


Энергия, заставляющая молекулярную машину работать

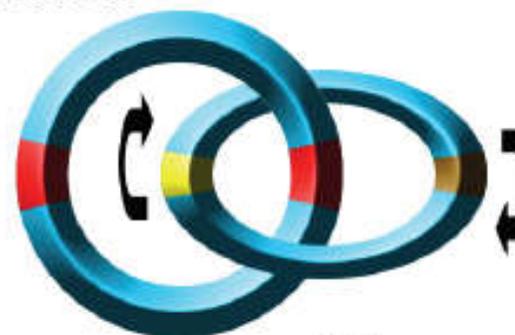
- Химическая
 - полярность растворителя
 - pH
 - ионы металлов
 - Электрохимическая
 - Фотохимическая
- } Нет отходов!
-

Типичные молекулярные машины

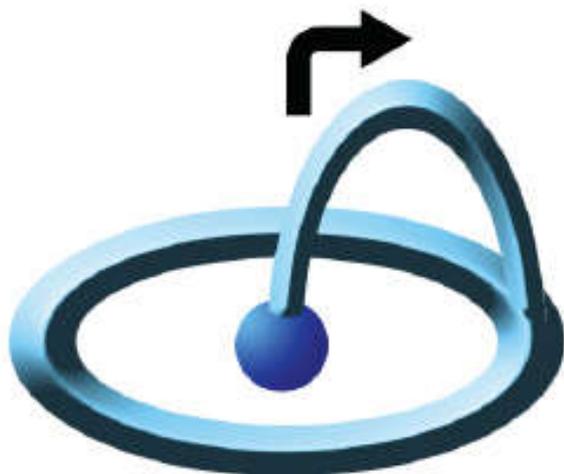
• Движение подразумевает образование и разрыв нековалентных межмолекулярных связей



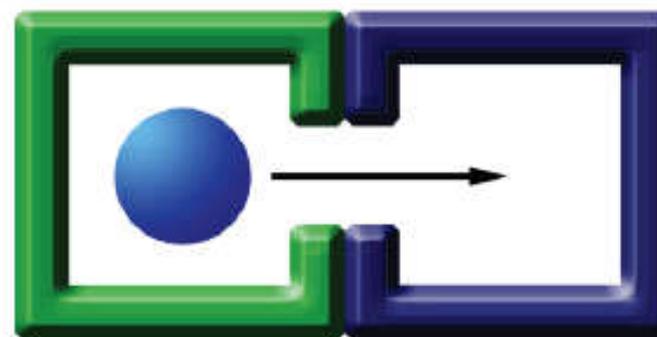
• Ротаксаны



• Несимметричные [2]катенаны



• Лариат-краун-эфиры



• Бифункциональные лиганды

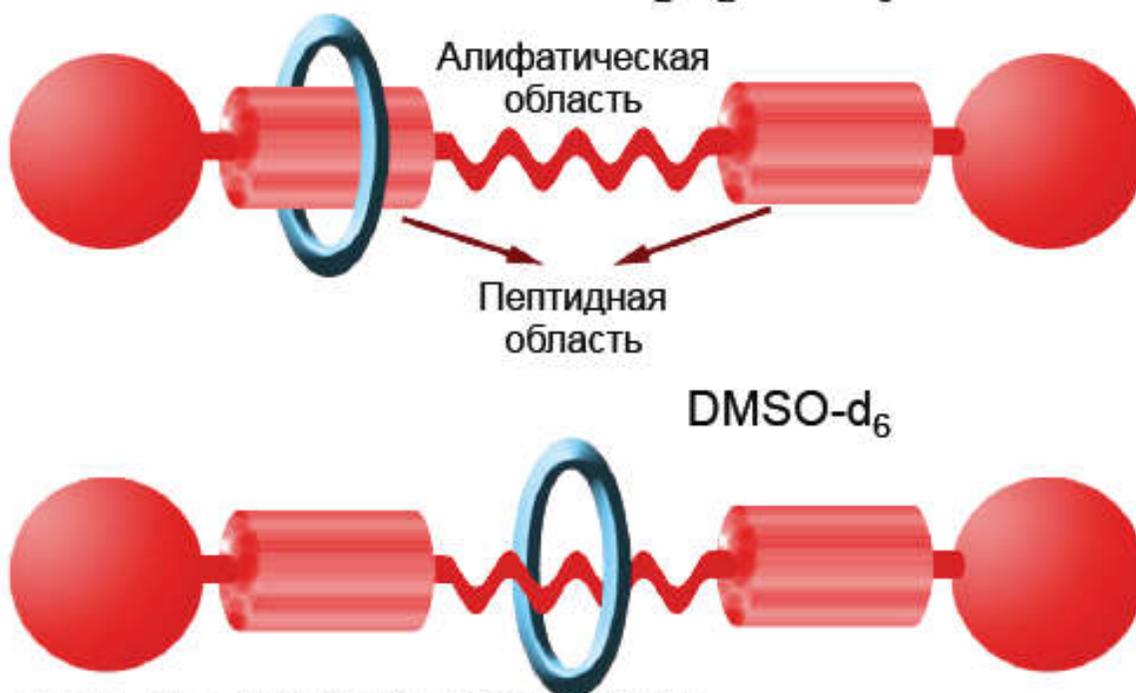
Молекулярный шаттл: влияние полярности среды



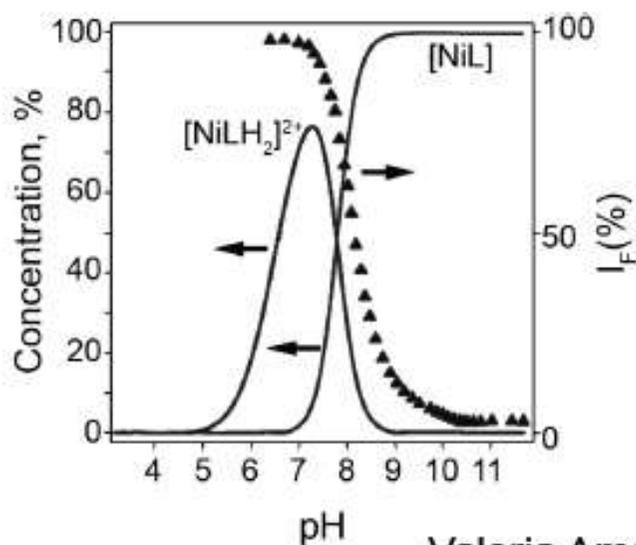
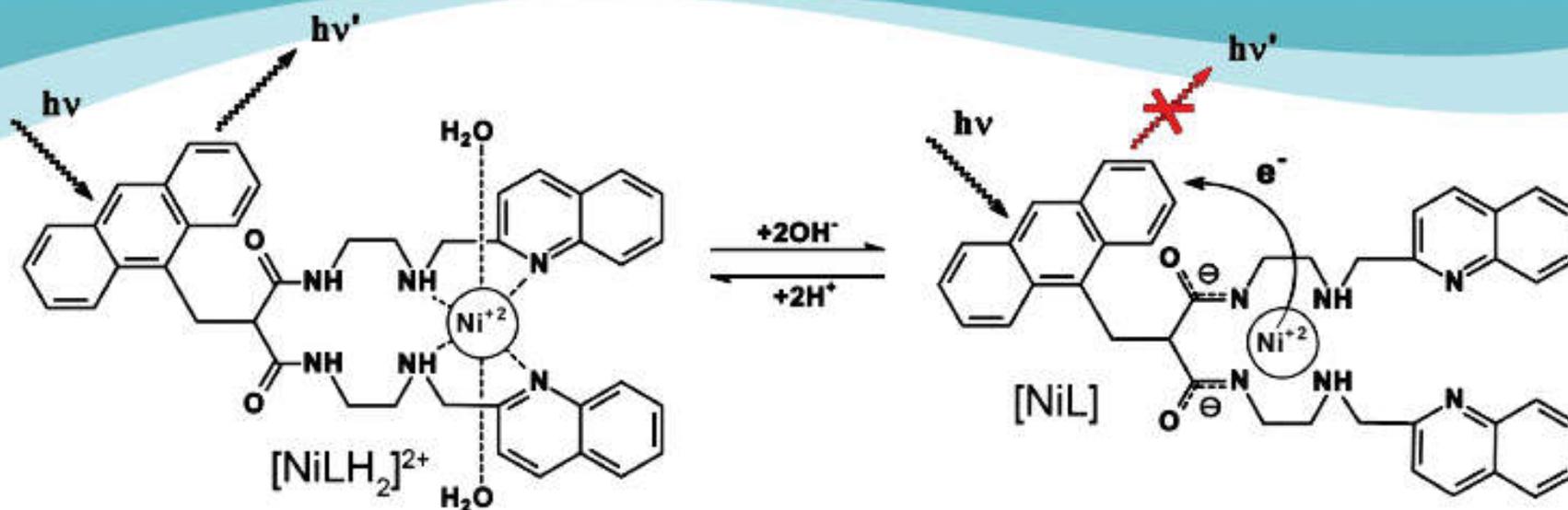
CD_2Cl_2 , CDCl_3

• Увеличение полярности растворителя ослабляет внутримолекулярные водородные связи

⇒ макроцикл перемещается с пептидной области на алифатическую



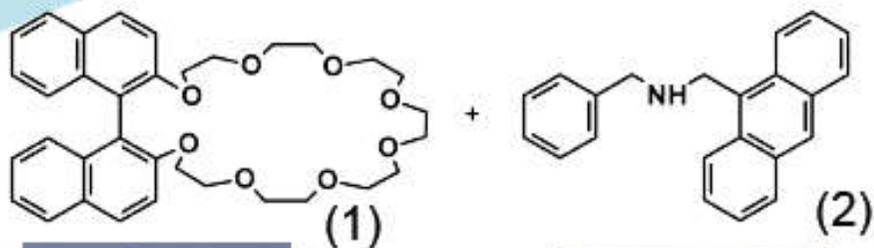
рН-зависимое перемещение Ni^{2+}



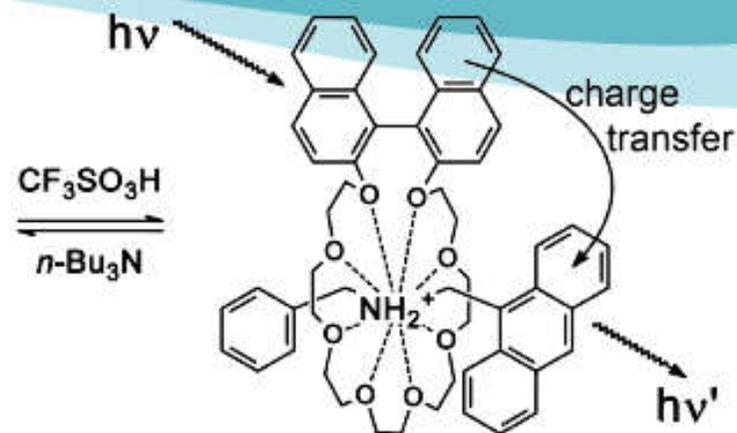
•Изменение рН сдвигает равновесие $[NiLH_2]^{2+} \leftrightarrow [NiL]$ в сторону образования нелюминесцирующего продукта $[NiL]$

⇒ Происходит перемещение Ni^{2+}

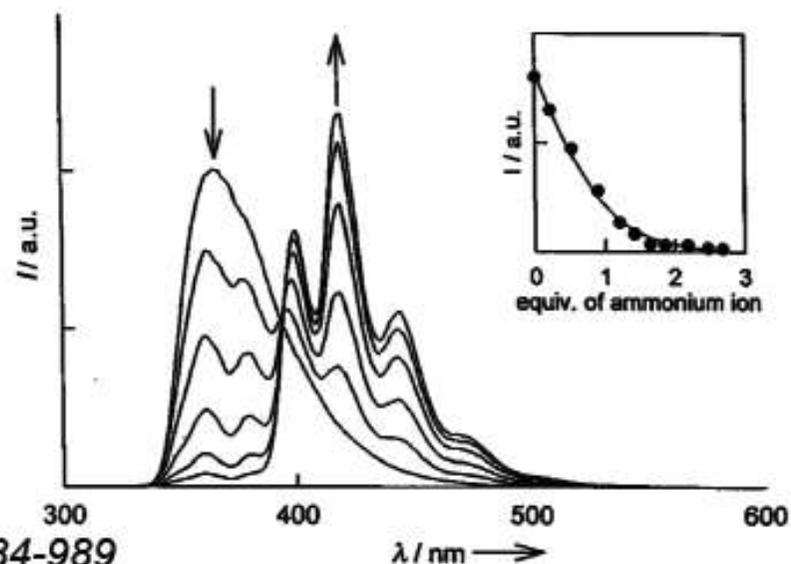
Молекулярные вилка и розетка



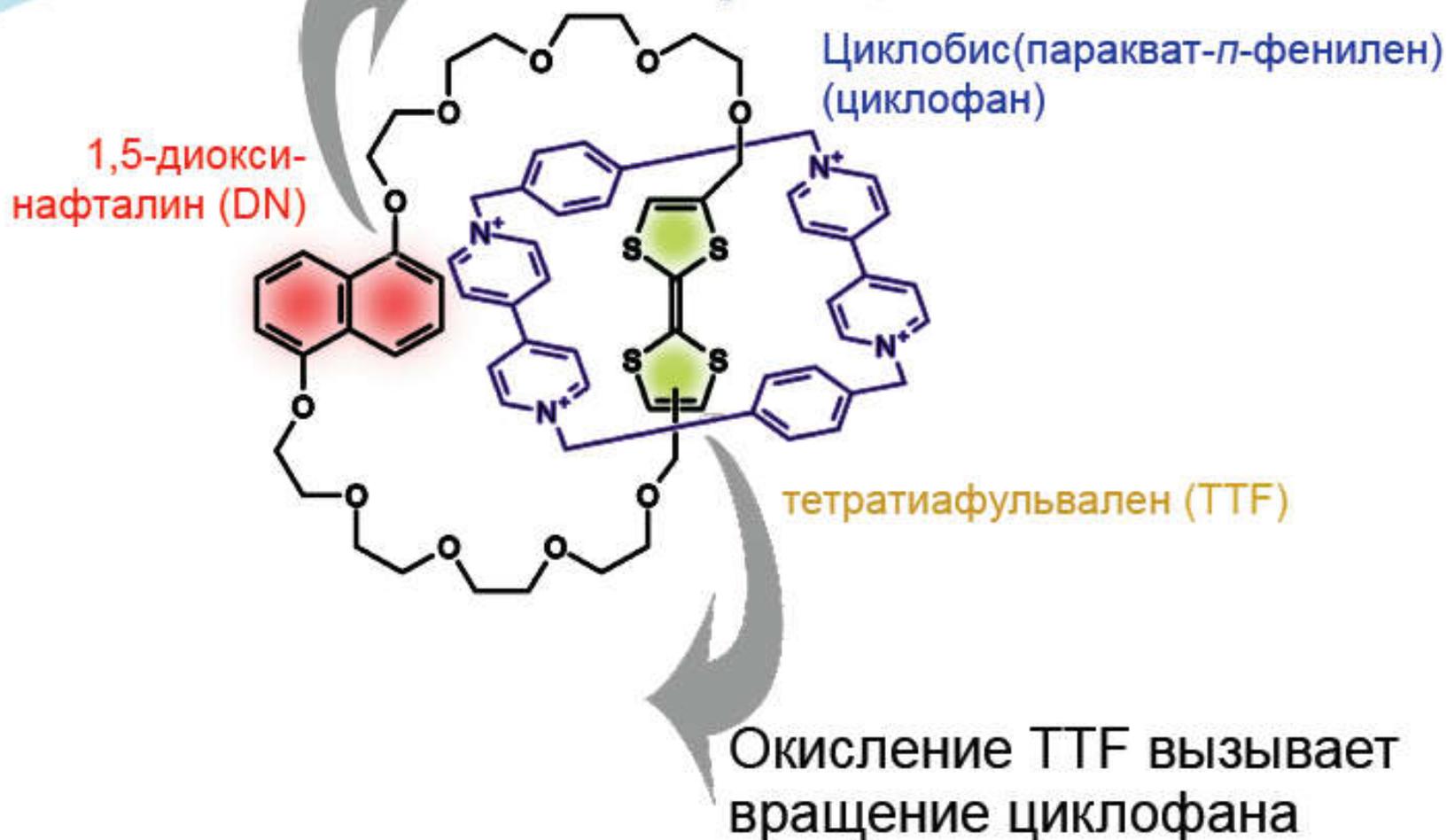
• протонирование амина (2) ведет к подавлению флуоресценции бинафтила (1) за счет образования псевдоротахсана (3)



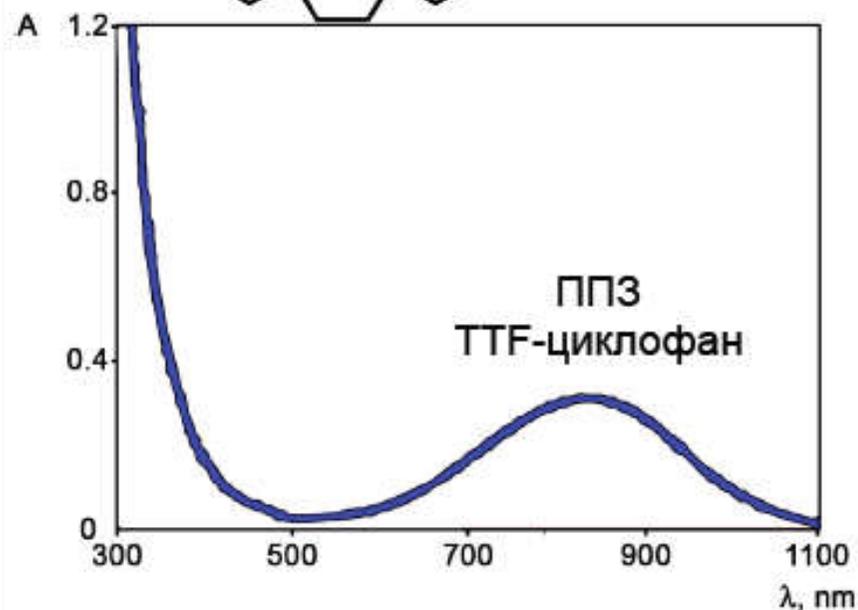
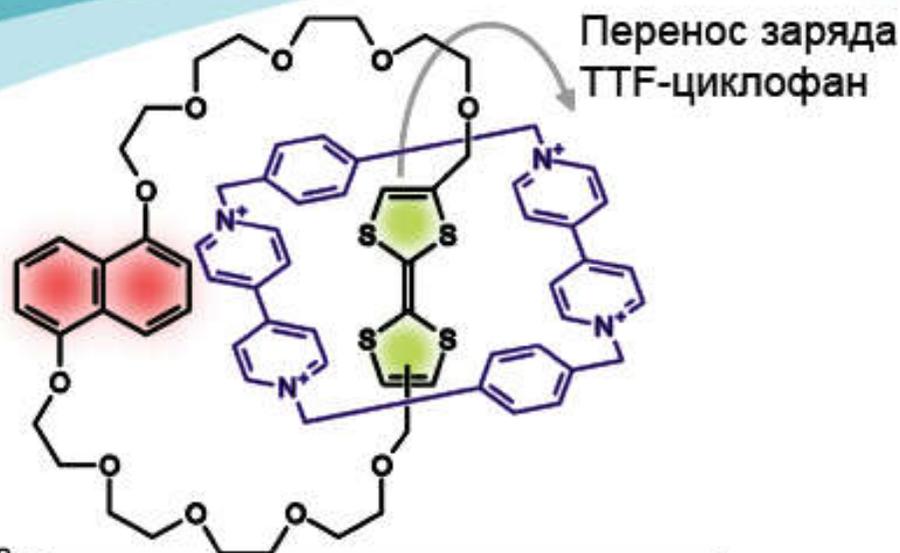
Изменение спектра флуоресценции (1) при протонировании амина (2)



Молекулярный мотор: электрохимический контроль вращения



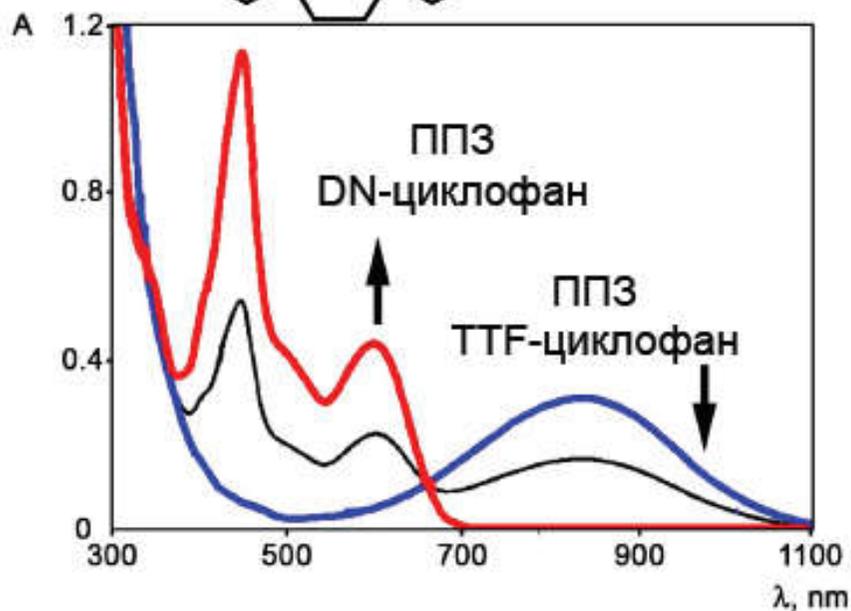
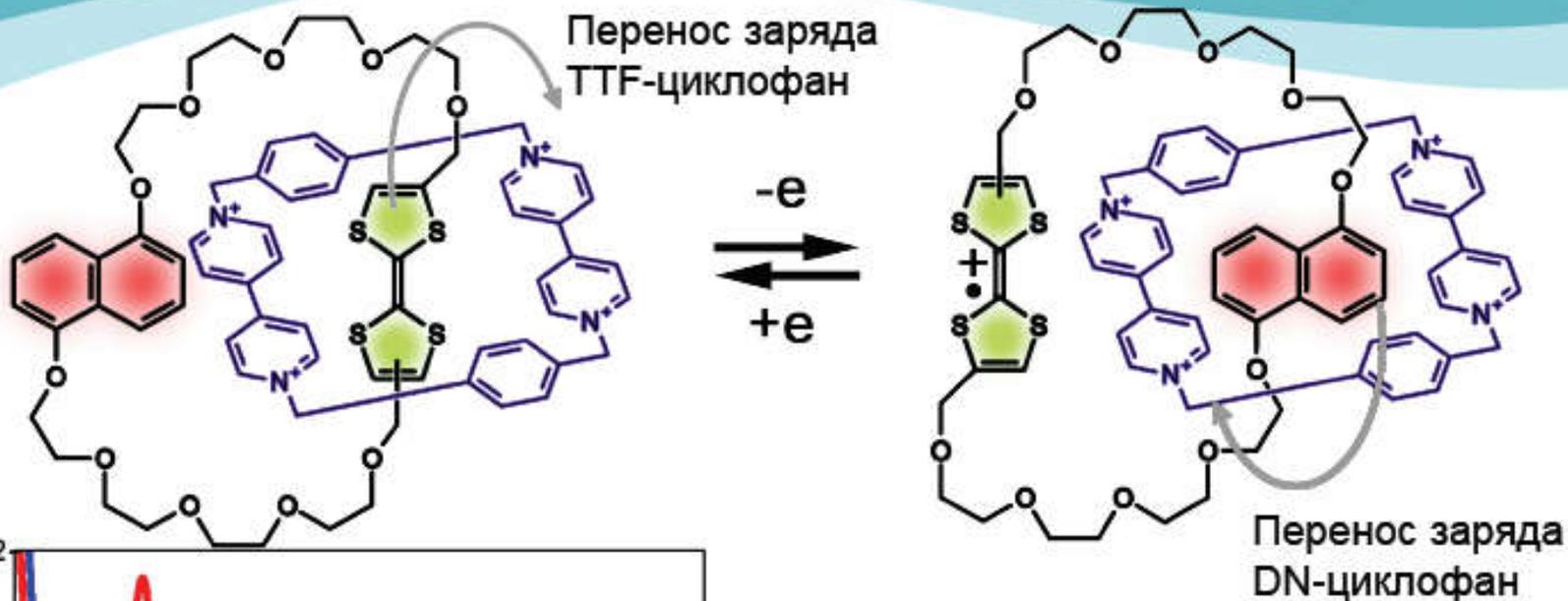
Молекулярный мотор: электрохимический контроль вращения



• Полоса переноса заряда “ТТФ→циклофан” указывает, что в нейтральном состоянии ТТФ локализован в полости циклофана

Masumi Asakawa et al.;
Angew.Chem.Int.Ed. 1998, 37, 333-336

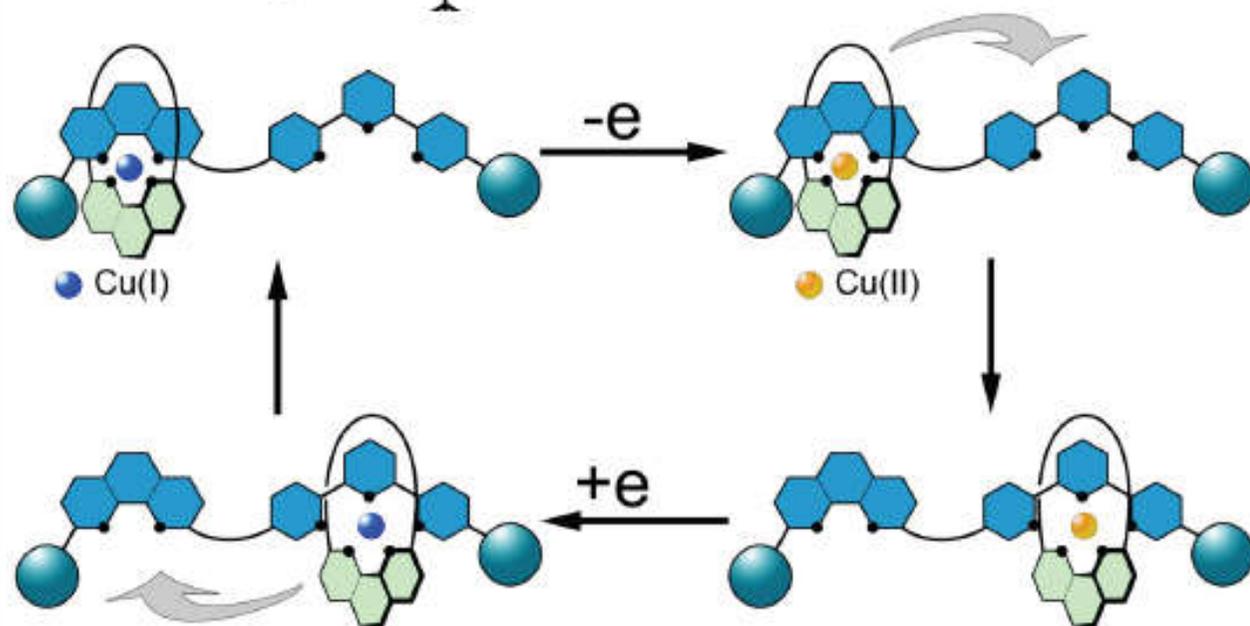
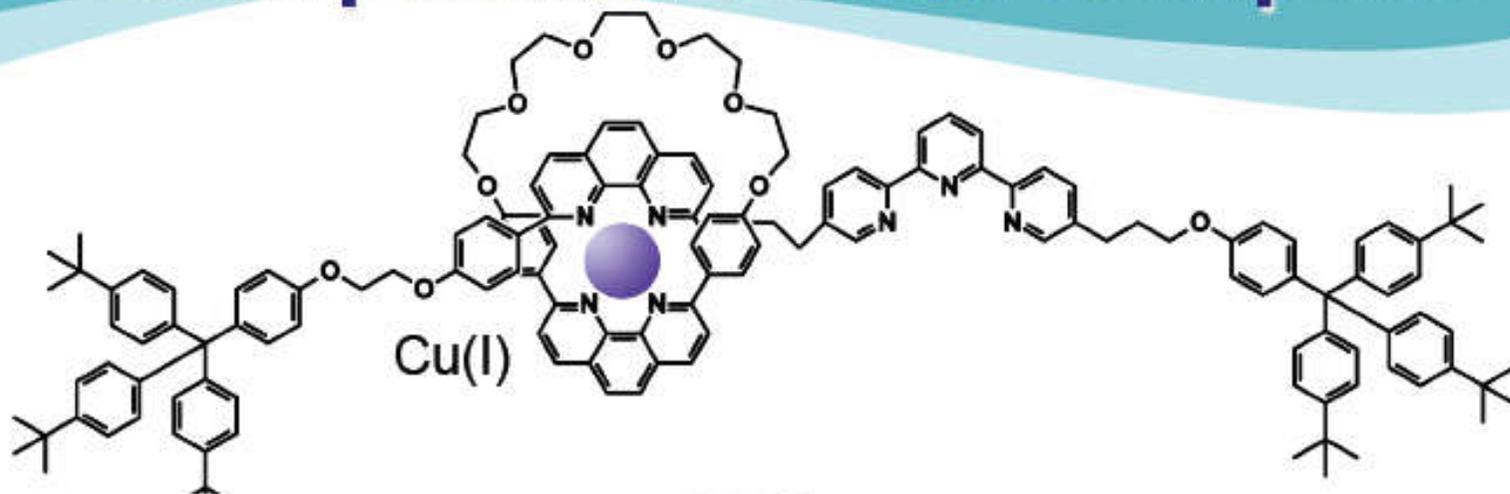
Молекулярный мотор: электрохимический контроль вращения



• По мере окисления появляется полоса переноса заряда “DN → циклофан”, свидетельствующая о том, что в окисленном состоянии в полости циклофана находится диоксинафталин

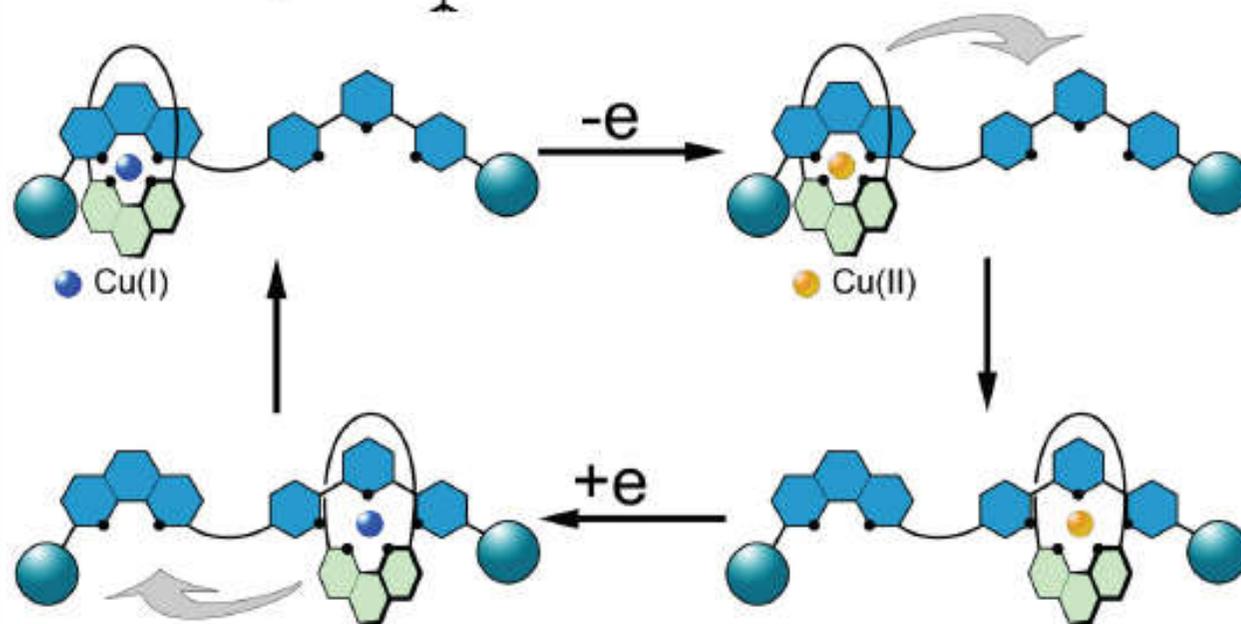
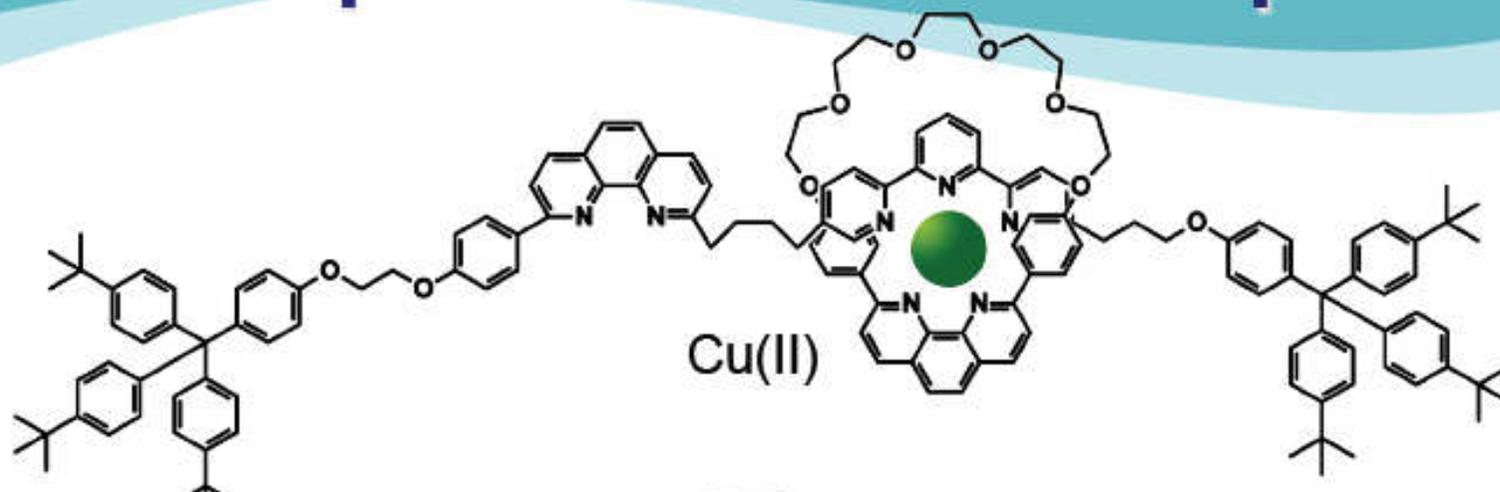
Masumi Asakawa et al.;
Angew.Chem.Int.Ed. 1998, 37, 333-336

Молекулярный челнок: электрохимический контроль



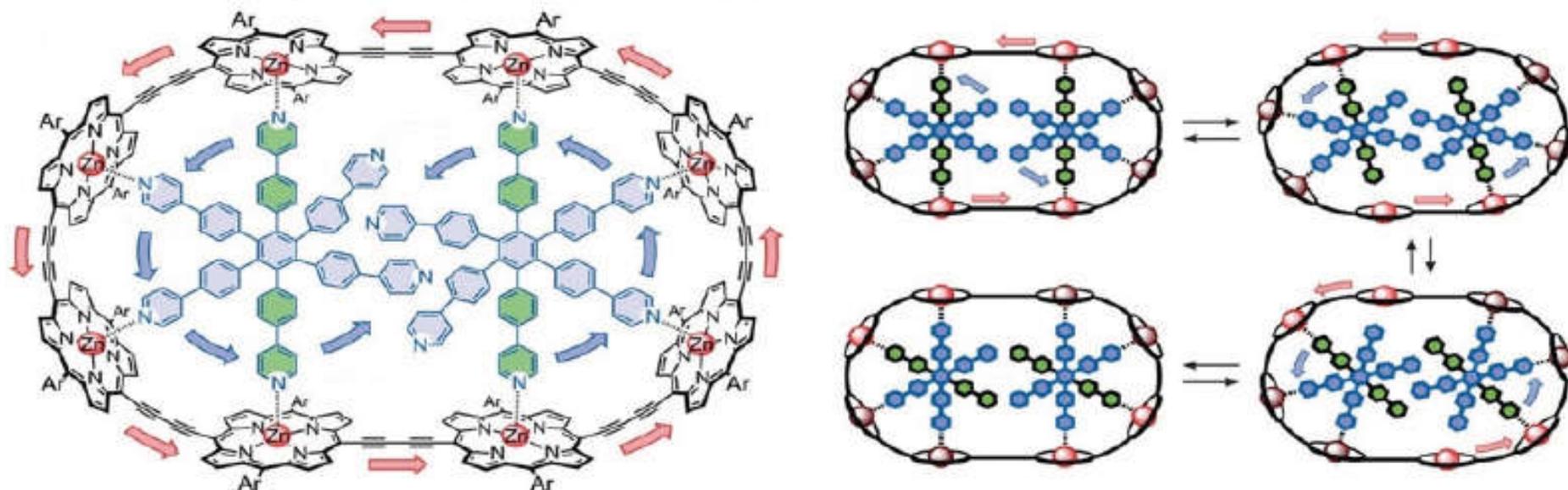
•Комплекс Cu(I) с КЧ=4 окисляется с образованием нестабильного тетраэдрического интермедиата

Молекулярный челнок: электрохимический контроль



• Происходит перегруппировка тетраэдрического комплекса Cu(II) с образованием стабильного комплекса с КЧ=5

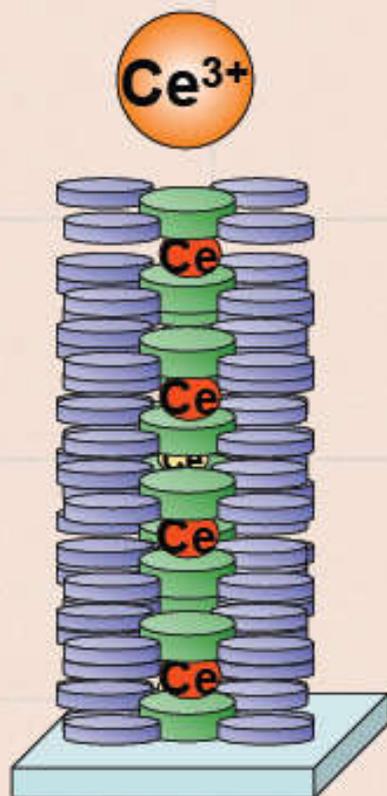
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГУСЕНИЦА



Исследовано с помощью обменной ЯМР спектроскопии (EXSY). В случае гусеницы, состоящей из 10 порфириновых макроциклов, это упорядоченное движение может быть остановлено с помощью PdCl_2 , инкорпорированному между двумя колёсами.

Anderson H.L. et al. // *Angew. Chemie*.
2015. Vol. 54. P. 5355–5359.

Молекулярный мускул,



1. Эффективное превращение химической энергии в механическую

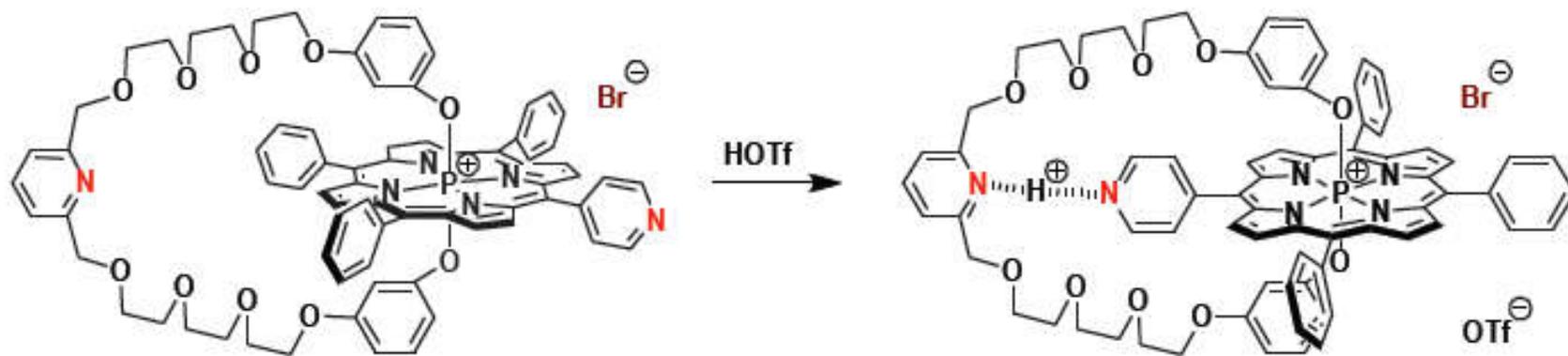
2. Логические операции

3. Высокая обратимость

S. Selektor et al.//J. Phys. Chem. C. , 2014, V. 118, № 8, p. 4250–4258.

Молекулярный переключатель («турникет»)

Протонный «замок»

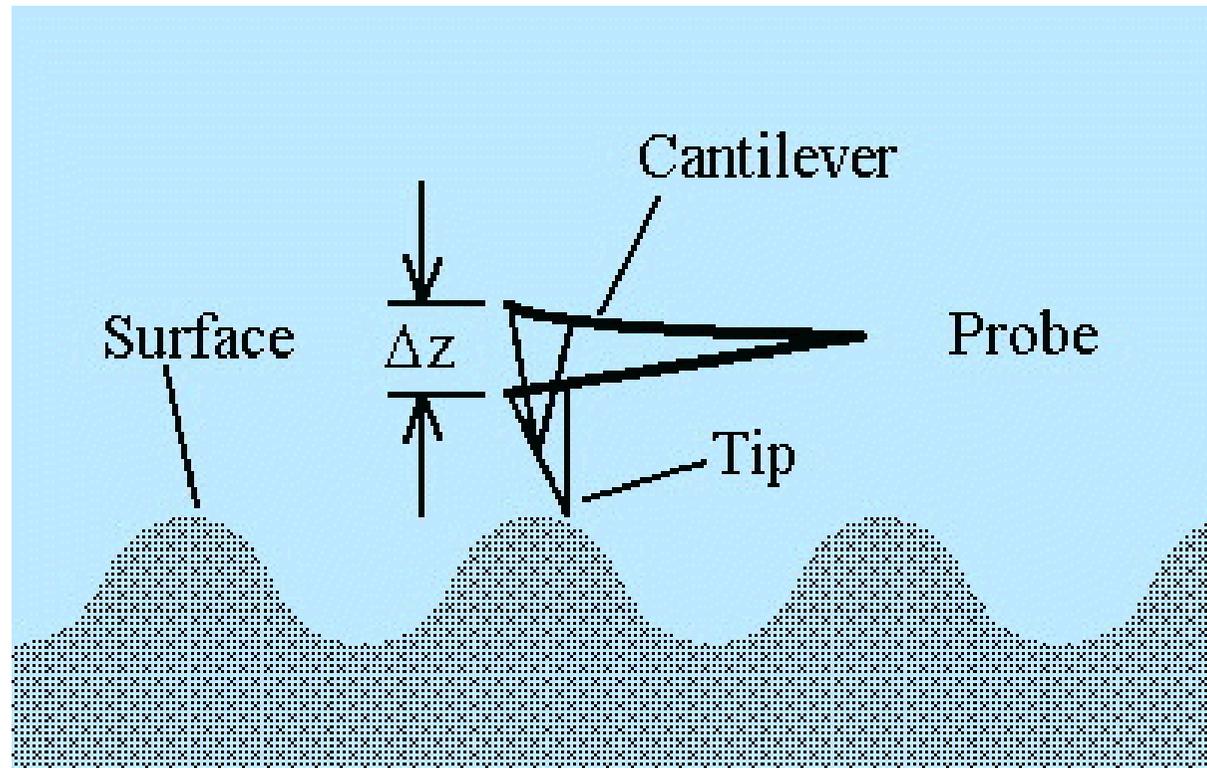


Реальные исследования в области нанотехнологий были начаты, когда появились **инструментальные методы** исследования нанообъектов, и были разработаны **методы** их химических и биохимических **модификаций**.

Методы исследования нанообъектов

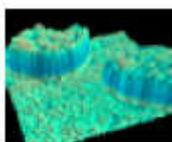
- Сканирующая зондовая
микроскопия
 - Атомная силовая микроскопия
 - Сканирующая туннельная
микроскопия
- Сканирующая электронная
микроскопия
- Просвечивающая электронная
микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия – основные принципы

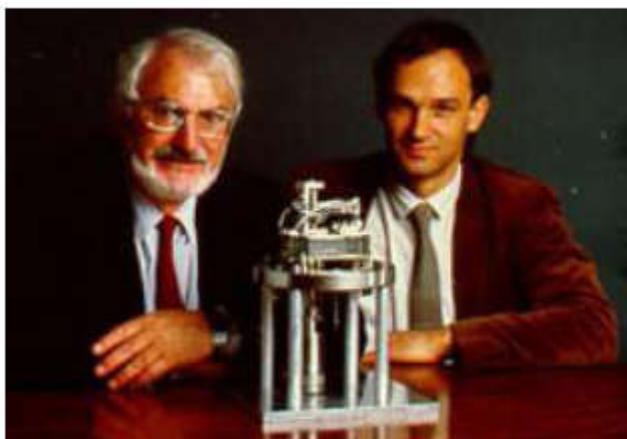
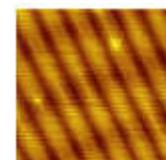


В **СТМ** измеряют квантовый туннельный ток между зондом и поверхностью объекта. Электронная система обратной связи поддерживает постоянный ток позиционированием иглы точно в контакте с поверхностью.

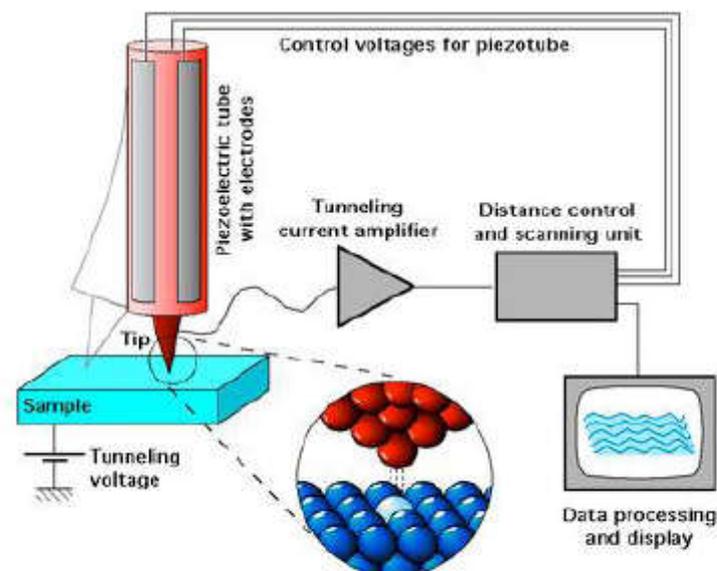
В **АСМ** измеряют отклонение кантилевера посредством отражения лазерного пучка, сфокусированного на верхней поверхности кантилевера. Система обратной связи поддерживает постоянной силу взаимодействия между микрозондом и поверхностью образца .



Как наблюдать нанобъекты сканирующий туннельный микроскоп

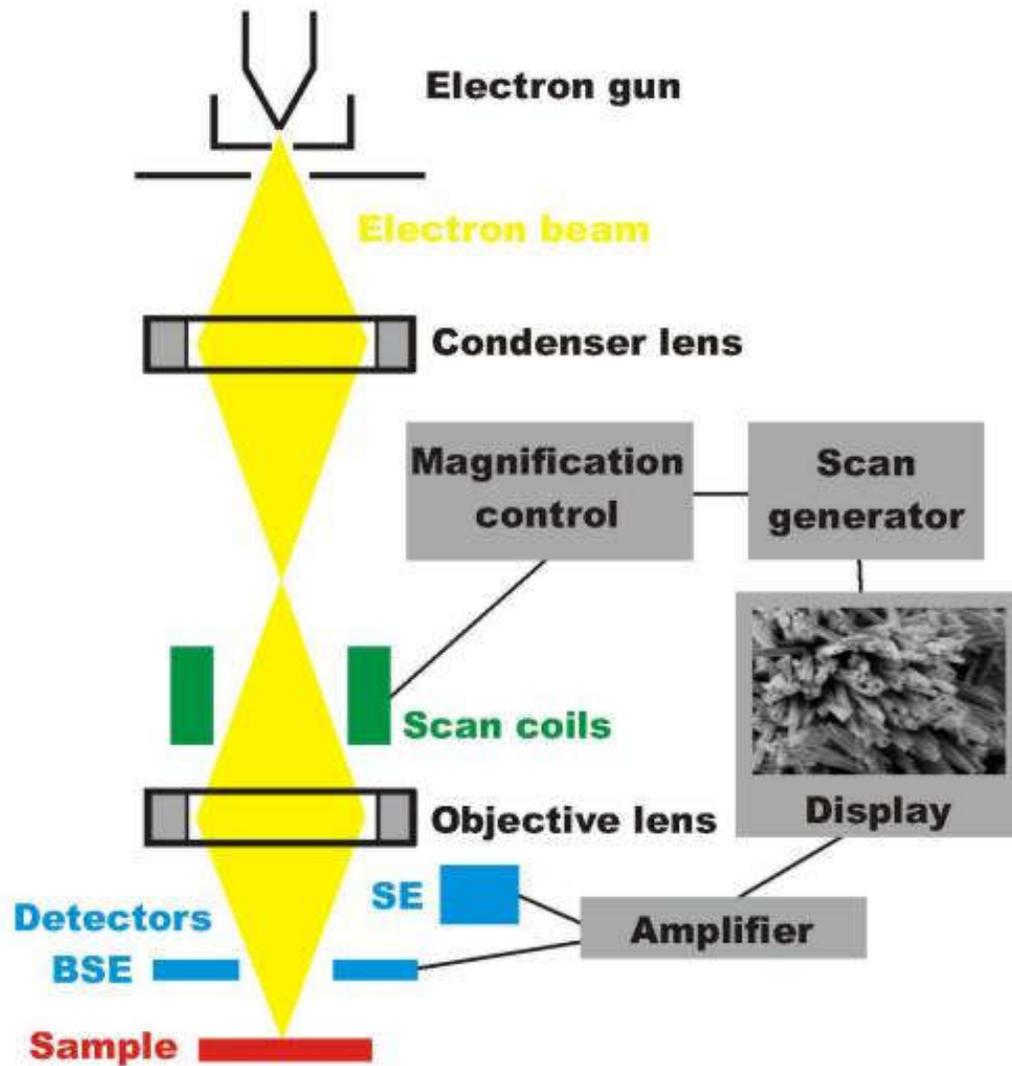


Герд Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории IBM в Цюрихе в 1981 г. (Нобелевская премия 1986 г. , которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа **Э.Руска**.



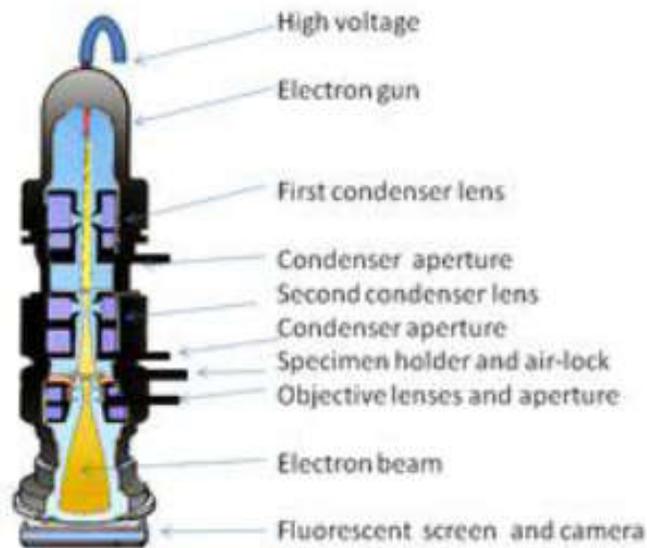
Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, англ. STM — scanning tunneling microscope) — вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением.

Сканирующая электронная микроскопия



- Образец сканируют тонким пучком электронов. Изображение формируется пиксель за пикселем.
- Разрешение лимитирует диаметр луча
- Можно определить химический состав поверхности, морфологию, топологию **очень тонких пленок** с разрешением < 1 нм.

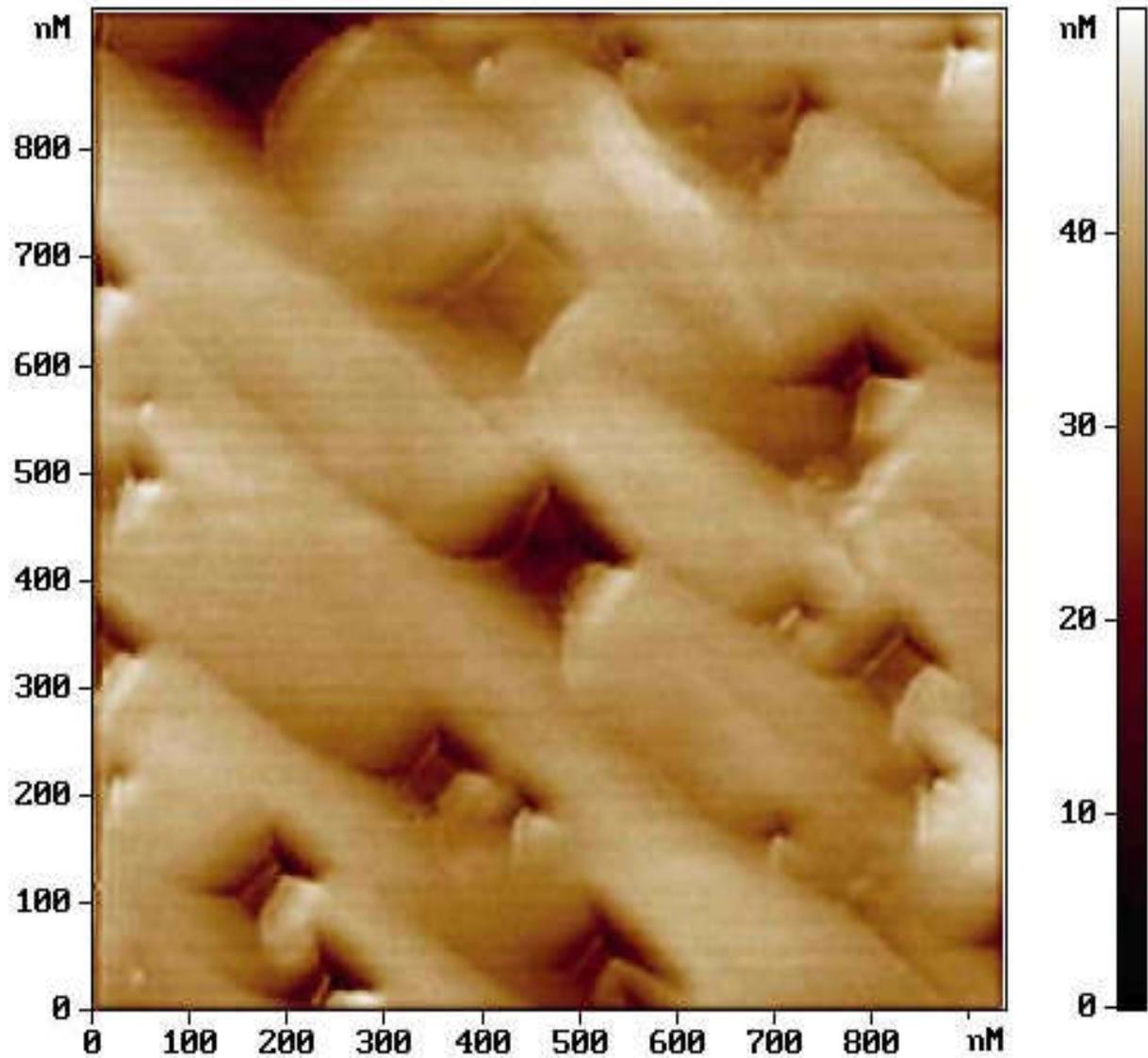
Как наблюдать нанообъекты просвечивающий электронный микроскоп



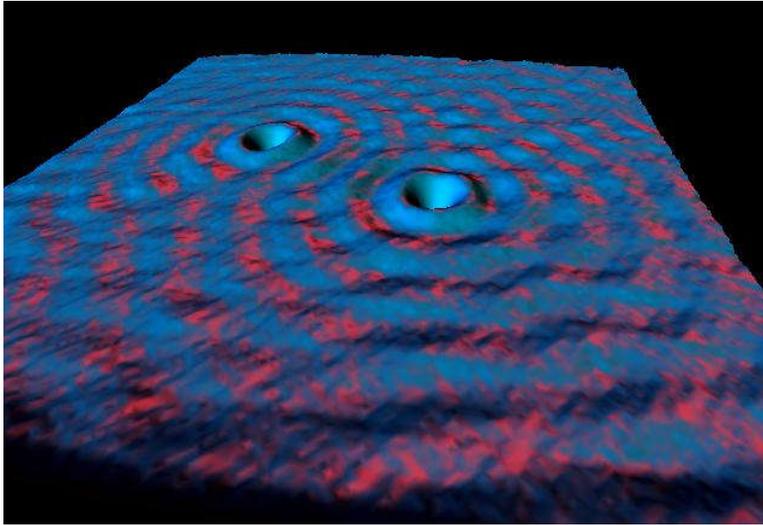
Transmission Electron Microscope

Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (ПЭМ) — это устройство, в котором изображение от ультратонкого образца (толщиной порядка 100 нм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью. Первый ПЭМ создан немецкими инженерами-электронщиками Максом Кноллем и Эрнстом Руской в 1931 г.

Поверхность бриллианта (АСМ)

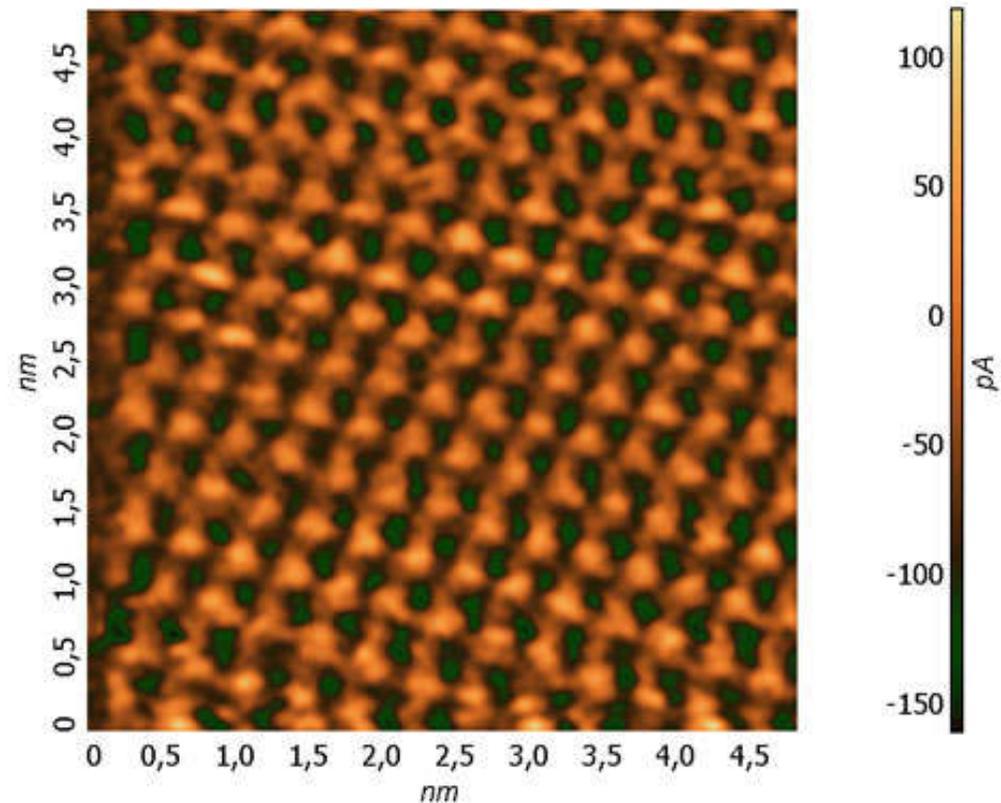


Данные СТМ

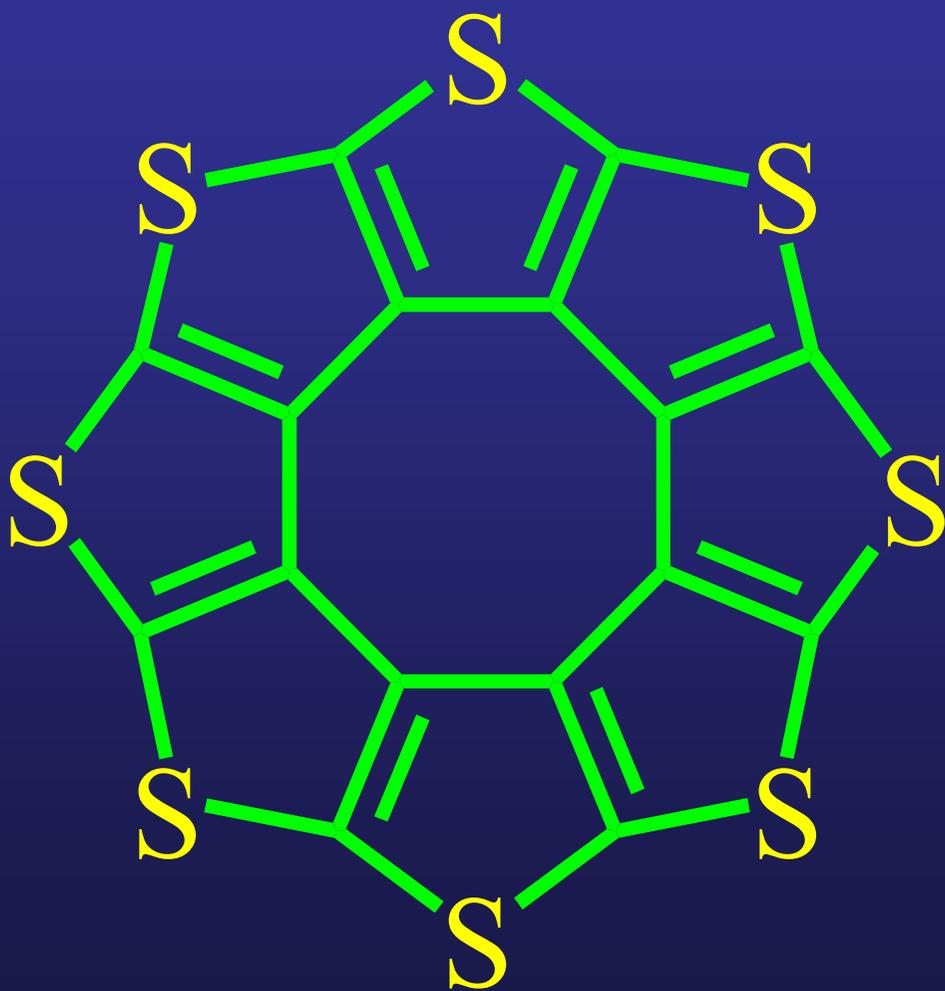


Точечные дефекты на
поверхности меди
(111)

Поверхность
 $\text{RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$

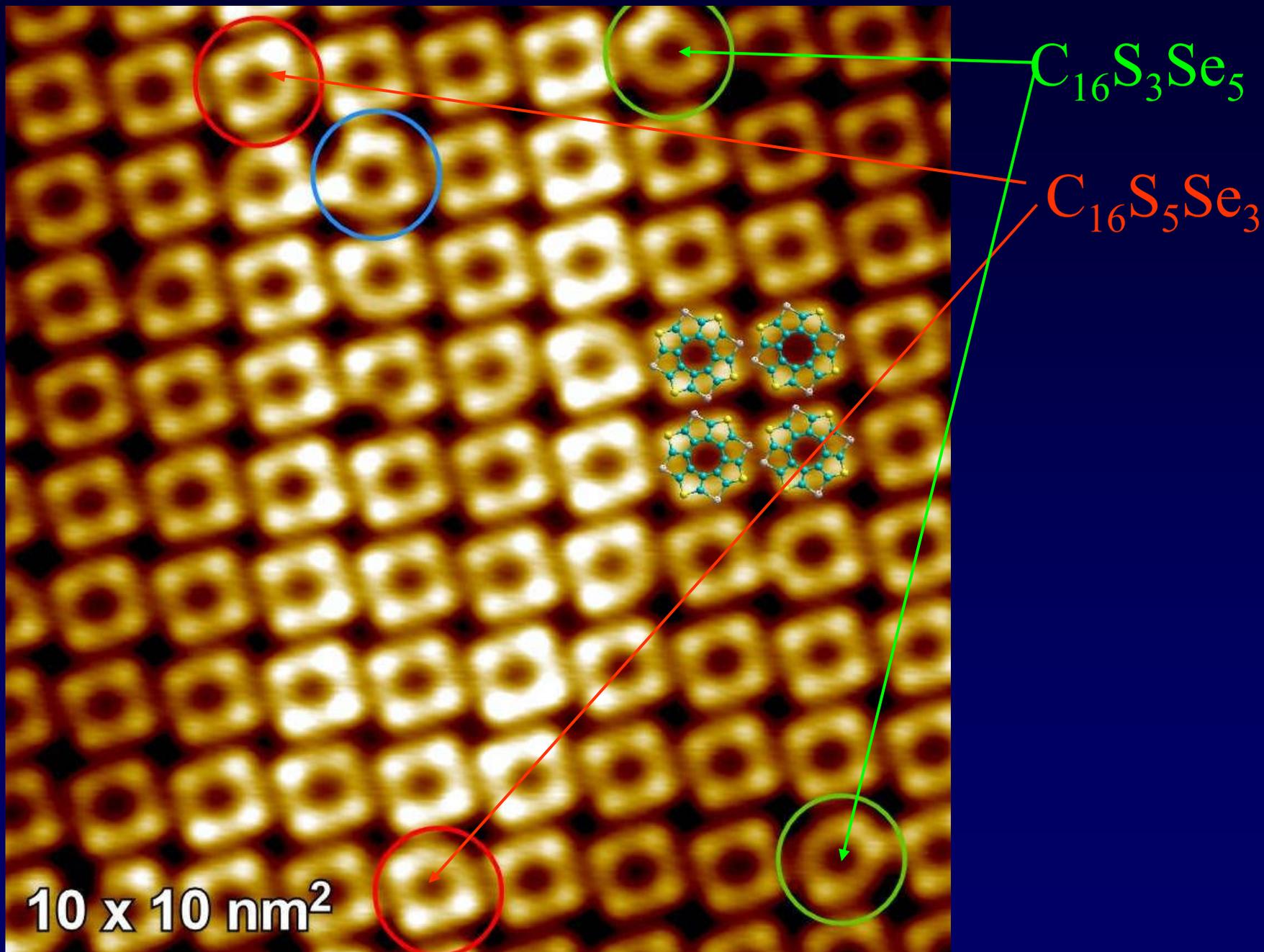


“Sunflower” or “Sulflower” = Sulfur Flower

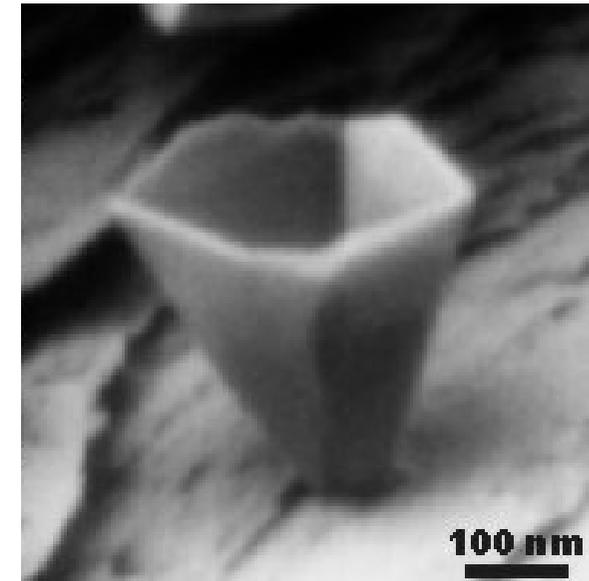
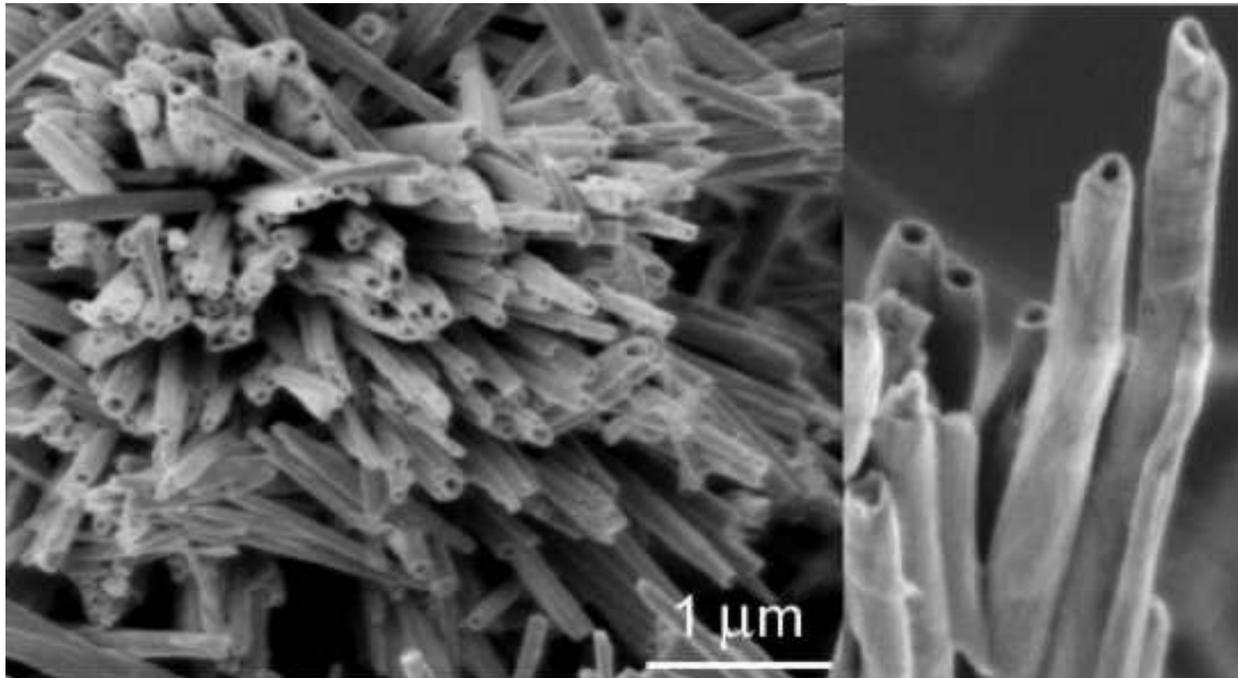


New form of
carbon sulfide
 $C_{16}S_8 = (C_2S)_8$

Monolayer of $C_{16}S_4Se_4$ on gold surface



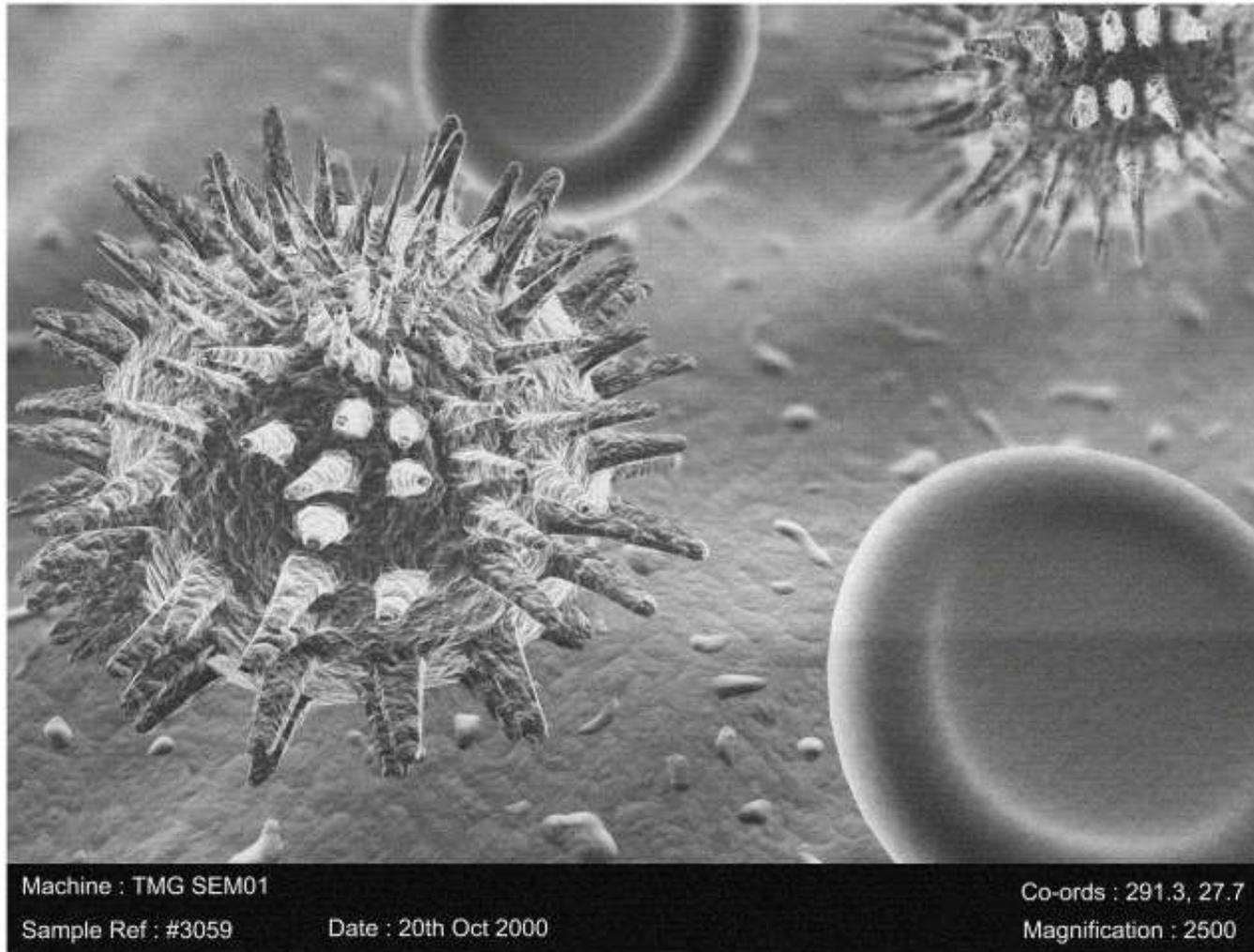
Данные СЭМ



- Нанотрубки оксида ванадия

«Наночашка»
на графите

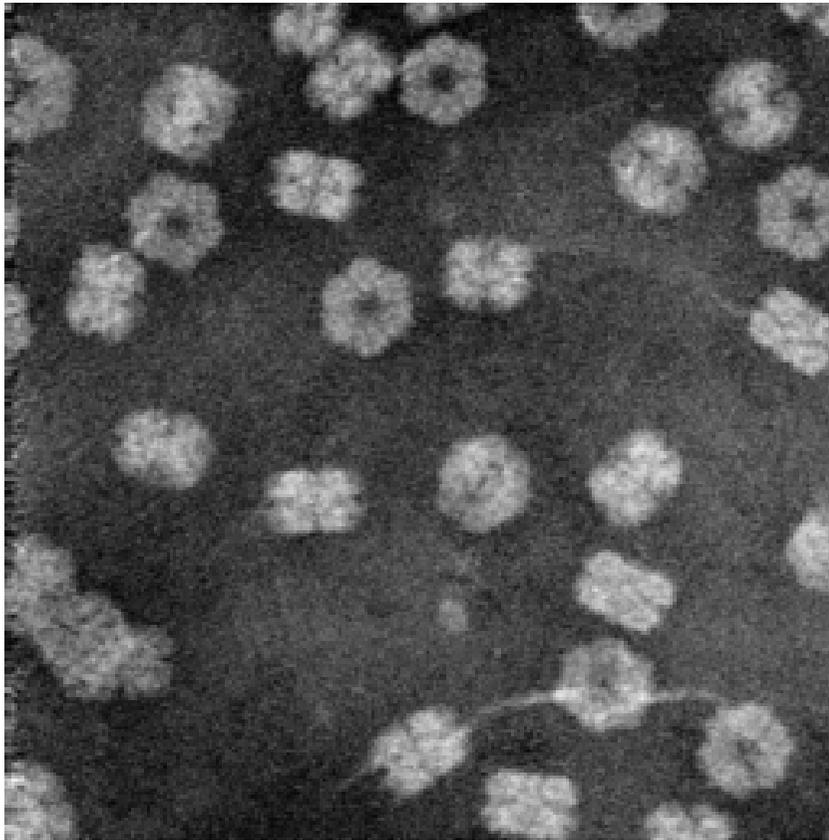
Данные СЭМ



Вирусы и кровяные клетки

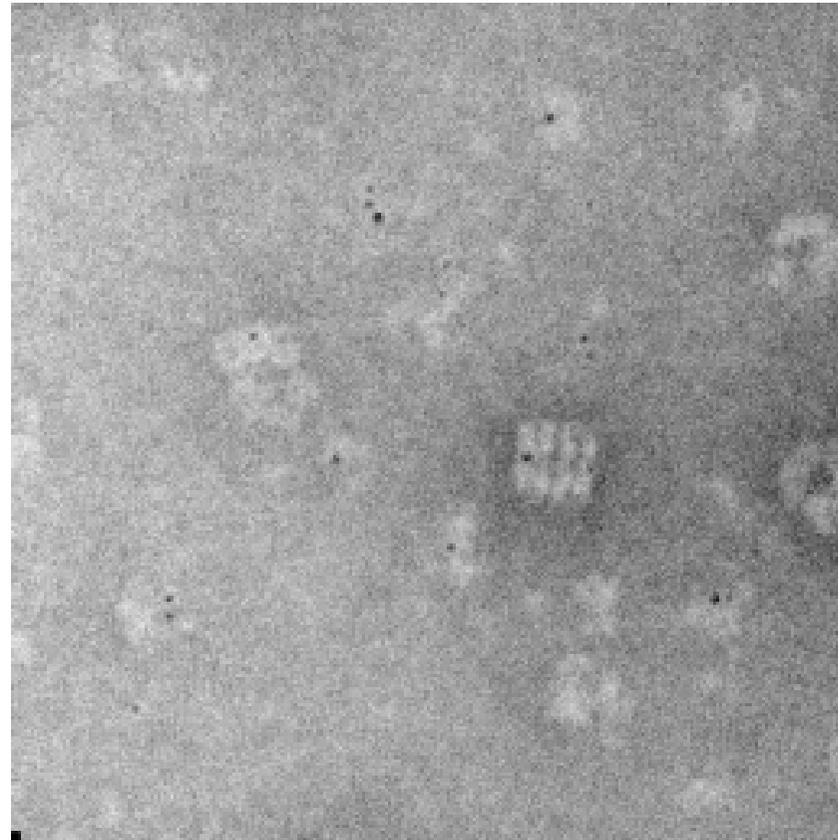
Данные ПЭМ

Молекулы гемоглобина



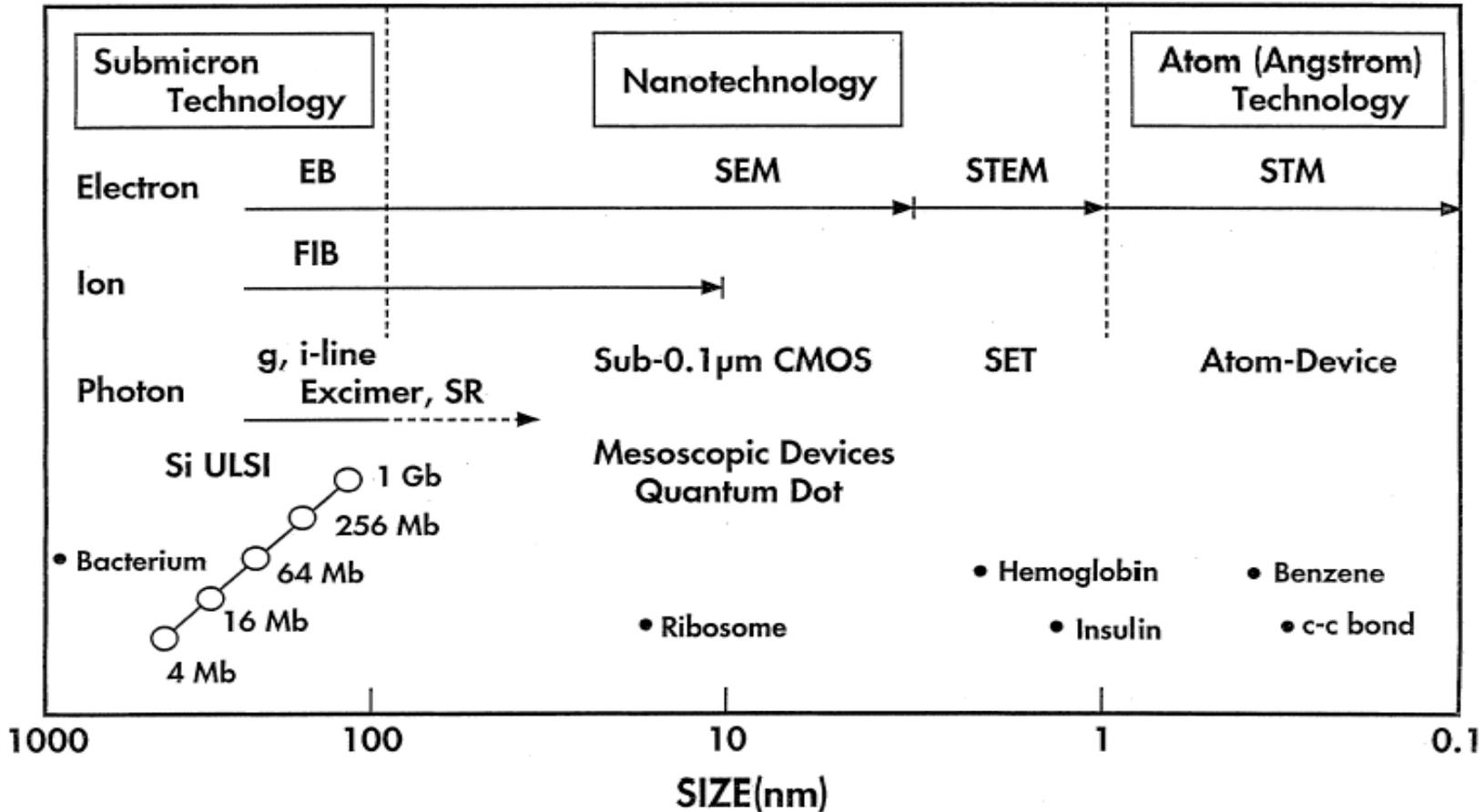
256 x 256 nm

1.4 нм золотые кластеры



128 x 128 nm

Size and Technologies



Electron beam can be focused to diameter of ~ 20 nm

Focused ion beam to ~ 5 nm

Beam of Scanning Electron Microscopy to ~ 1.5 nm

Beam of Transmission Electron Microscopy to ~ 0.5 nm