



Фундаментални наноефекти

Глава 2

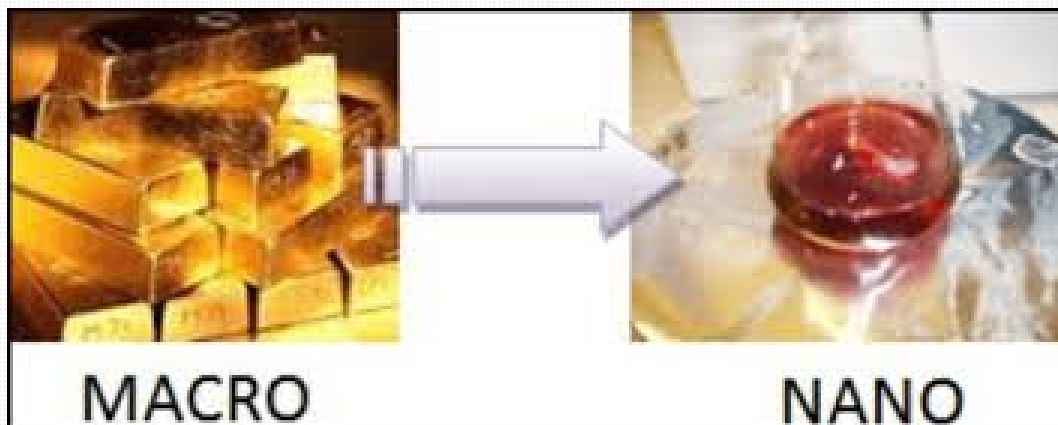
ДАЛИ НАНОНАУКАТА Е САМО „ГЛЕДАЊЕ“ И „ДВИЖЕЊЕ“ НА МНОГУ МАЛИ ЕНТИТЕТИ?

Да, но и многу повеќе од тоа!



СВОЈСТВАТА НА МАТЕРИЈАЛИТЕ ЗАВИСАТ ОД НИВНИТЕ ДИМНЕЗИИ!

РЕЛАТИВНО НОВ КОНЦЕПТ!



Според конвенционалниот пристап својствата се детерминирани од типот на хемиско сврзување, а големината не се третира како *клучен фактор* од кој зависат својствата!

Дали златото е секогаш „злато“?

- Ако имаме коцка од чисто злато и ја сечеме, каква боја ќе имаат добиените парчиња?
- Продолжуваме да ги сецкаме парчињата. Каква боја ќе имаат новодобиените парчиња?
- Ако продолжиме со ситнењето понатаму – секое парче да го поделиме на два дела. Дали парчињата од злато секогаш ќе изгледаат како „злато“?



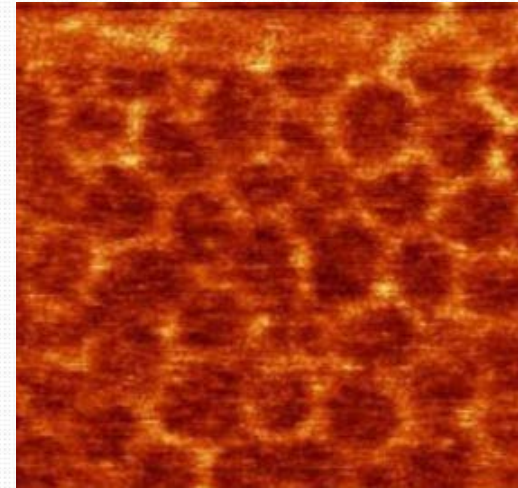
Макроструктурно злато



Микроструктурно злато



Нанозлато

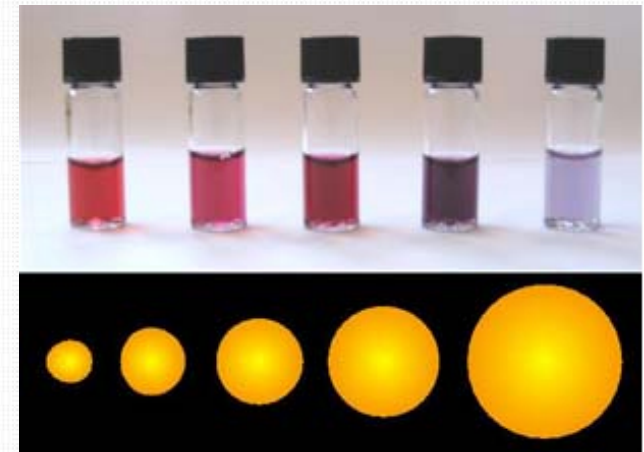


Наночестички од злато
(со дијаметар од 12 nm)

- Ако продолжиме да ги ситниме парчињата злато до нанодимензии нивната боја повеќе нема да биде како на масивно парче злато... Бојата ќе биде ЦРВЕНА!
- Всушност, во зависност од големината, бојата може да биде црвена, сина, жолта,...

Зошто?

- ✓ Апсорбираат и рефлектираат светлина на различен начин!



Различни димензии, различни бои

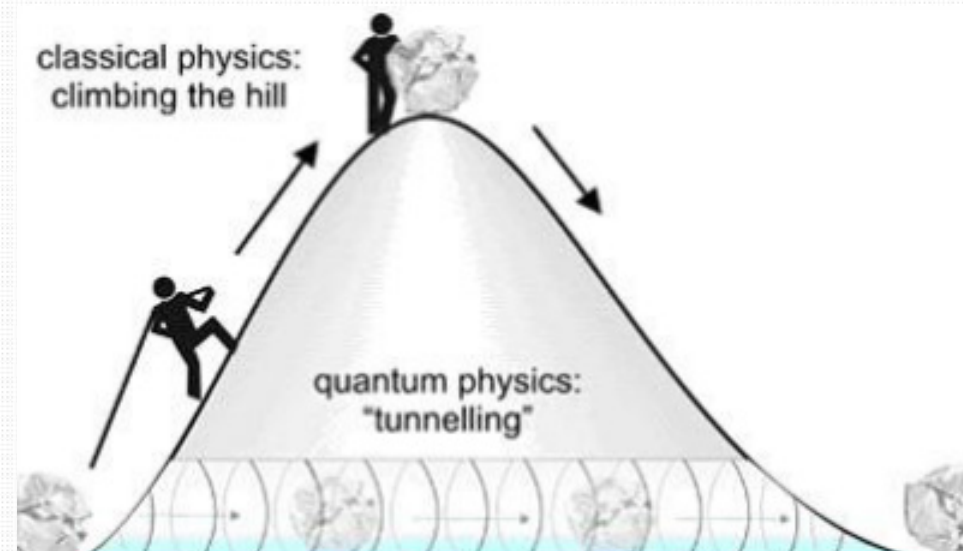
ЗОШТО СВОЈСТВАТА СЕ МЕНУВААТ НА НАНОСКАЛА?





- Квантна механика *vs.* класична физика
- Гравитационите сили стануваат занемарливи, но влијанието на електромагнетните сили се зголемува.
- Голем однос меѓу граничната површина и волуменот
- Стохастични движења

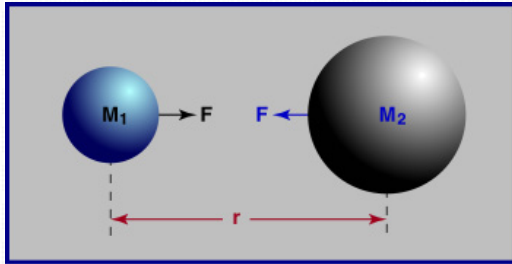
Квантна механика *versus* класична физика



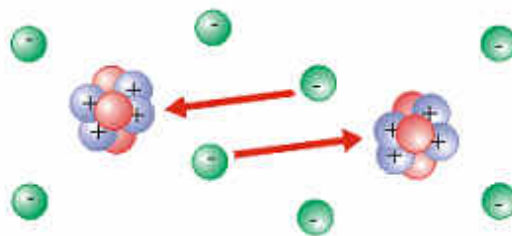
- Според големината, наноматеријалите се поблиски до атомите и молекулите отколку до макроструктурните материјали
- Дуална (браново-корпускуларна) природа на материјата
- Квантизација на енергијата
- Квантни ограничувања
- Тунелирање на електрони



Доминација на електромагнетните сили



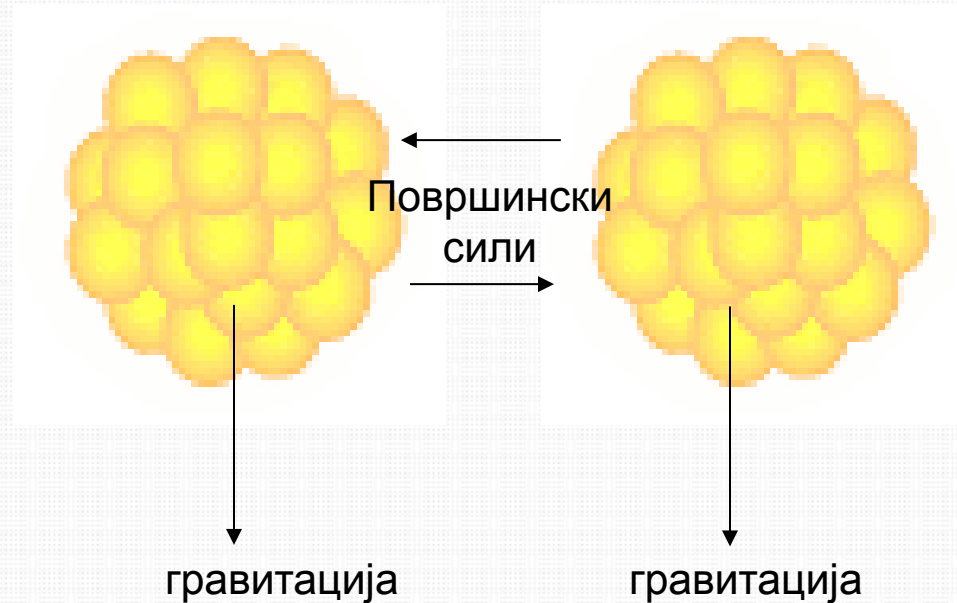
□ Гравитационата сила е функција од **масата** и растојанието и е многу мала во случај на честички со нанодимензии.



□ Електромагнетната сила е функција од **електричниот полнеж** и растојанието. Таа не зависи од масата и според тоа може да биде многу голема дури и меѓу честички со нанодимензии.

□ Електромагнетната сила меѓу два протони е 10^{36} пати посилна отколку гравитационата сила!

Површински vs. гравитациони сили



Со намалување на волуменот:

- ✓ значењето на гравитацијата **се намалува**
- ✓ значењето на површинските сили **се зголемува**

Површински vs. гравитациони сили

Еден пример ...колоидни раствори



- ❑ Колоидните честички во растворите нема да исталожат се додека површинските сили не станат доволно големи за да предизвикаат аголемарција.
- ❑ Доколку дојде до процес на агломерација, волуменот на честичките ќе се зголеми и, во принцип, тоа може да доведе до нивно таложење бидејќи значајна станува гравитацијата.

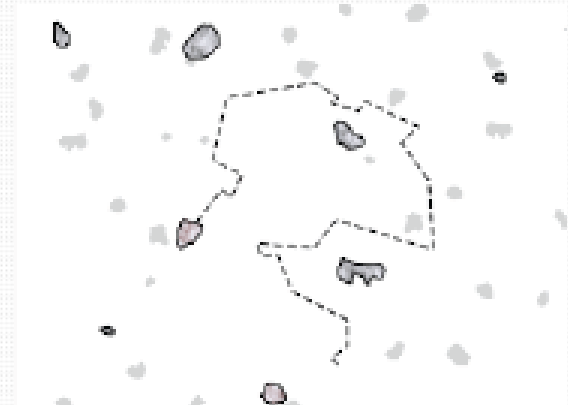
Стохастичното движење станува значајно !

**Малите честички (како честичките на
прашината) се движат стохастично**

- На макроскала, едвај го гледаме
движењето или зошто доаѓа до него
- На наноскала, честичките се движат
подинамично, во опкружување на други
мали честички

Аналогија

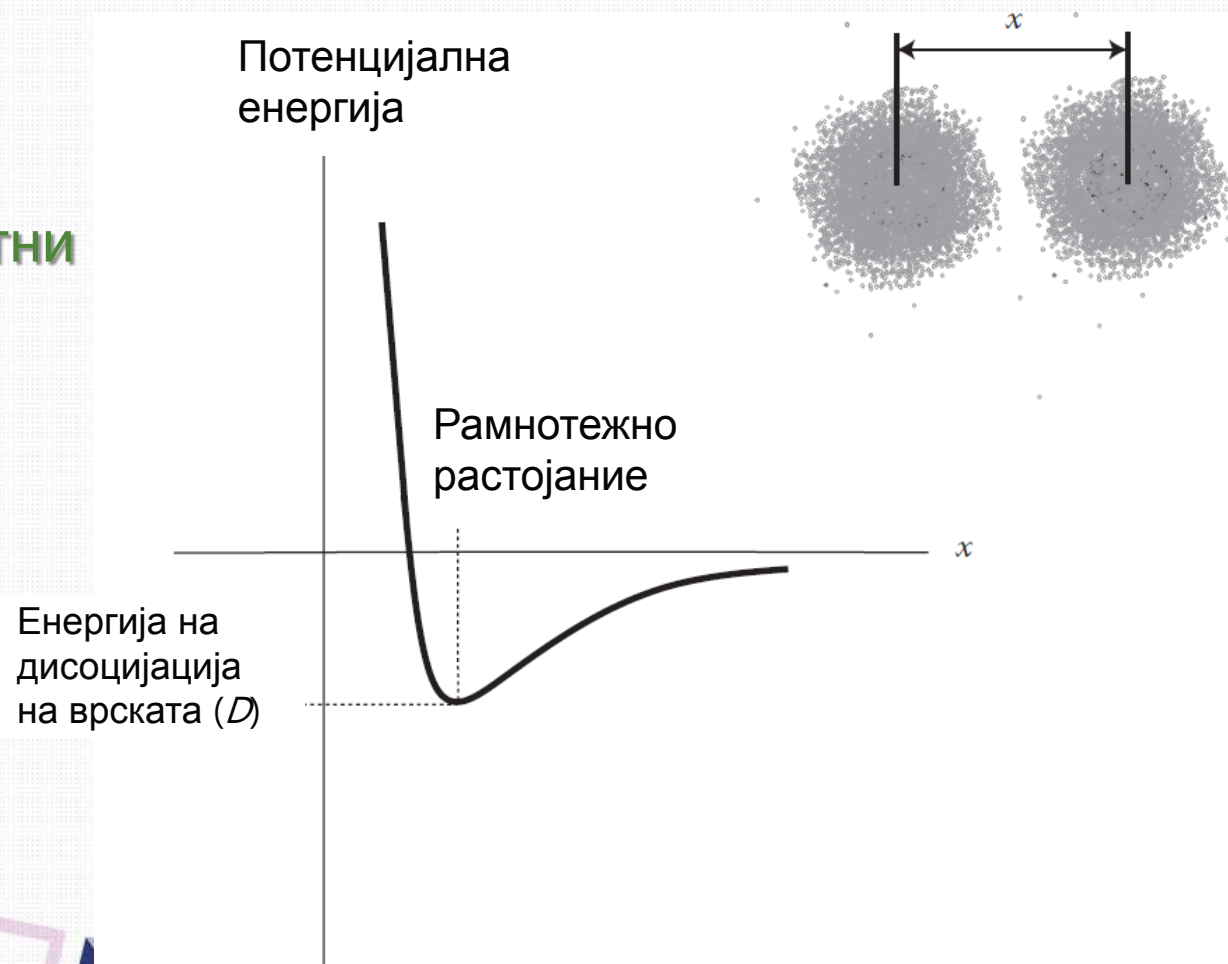
- Огромен балон (10 m) на стадион меѓу
мноштво луѓе
- Од авион, движењето на балонот едвај
се забележува
- На поблиску растојание, се забележува
динамичното движење на балонот



Стохастично движење на
честичка на прашина во воздух

Хемија на наноскала

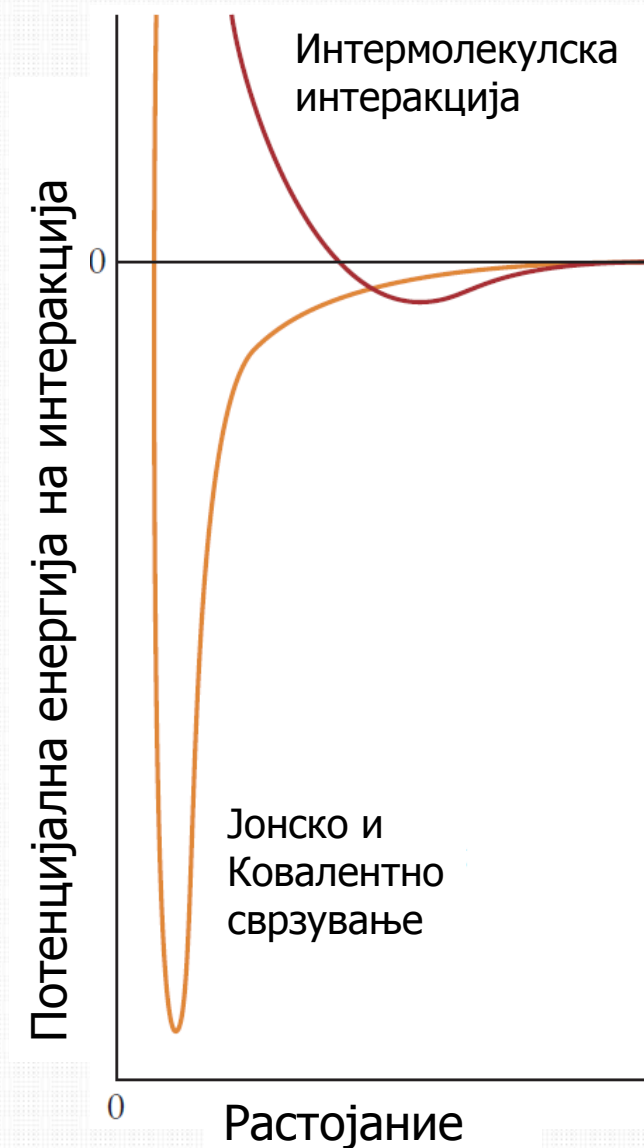
Сите типови хемиски врски релевантни за хемијата, се релевантни и од аспект на нанохемијата!



Потенцијална енергија на пар атоми како функција од нивното растојание



- Интрамолекулски врски
- Интермолекулски взаеMODEЈСТВА



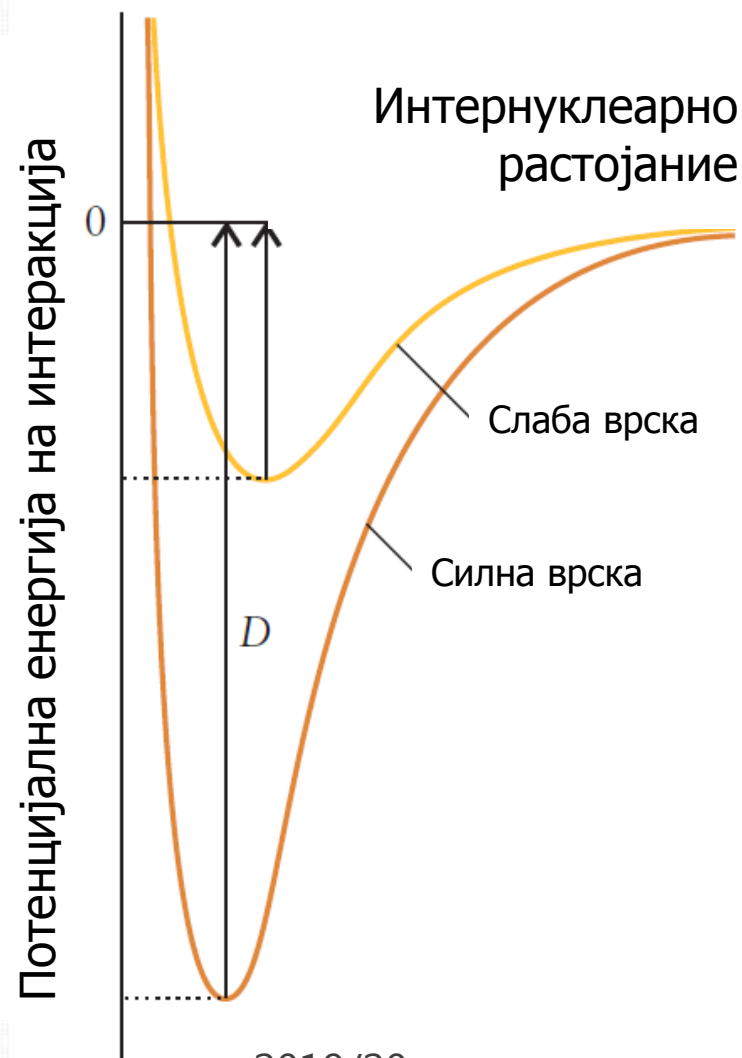


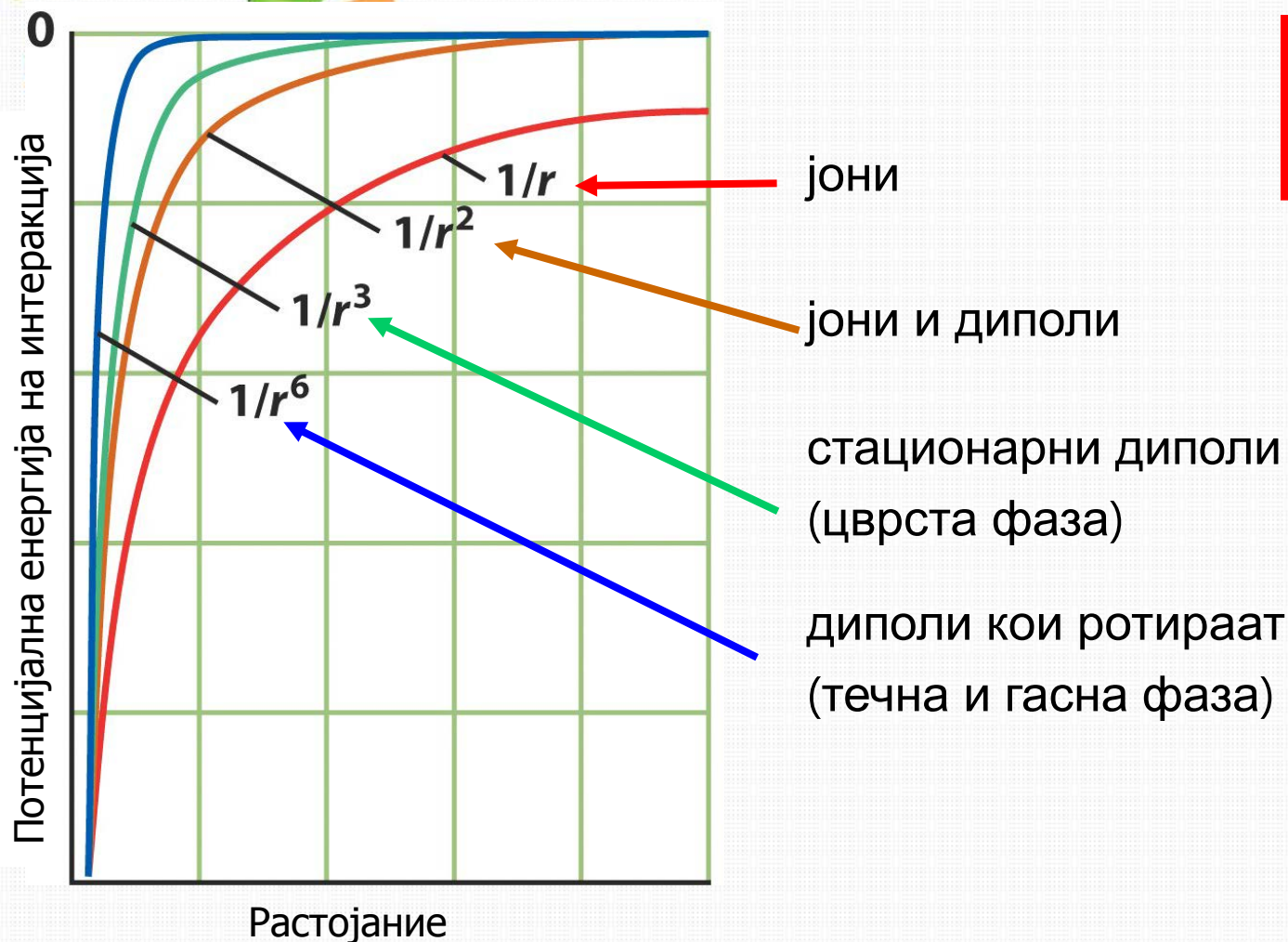
□ Интрамолекулски врски

- јонска
- ковалентна
- метална

□ Интермолекулски взаеMODEЈСТВА

- водородна врска
- Лондонови сили
- јон-дипол
- дипол-дипол
- ван-дер Ваалсови интеракции





$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r}$$

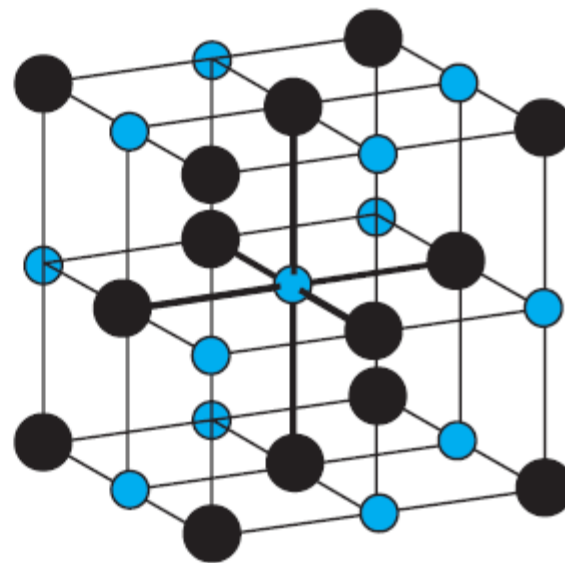
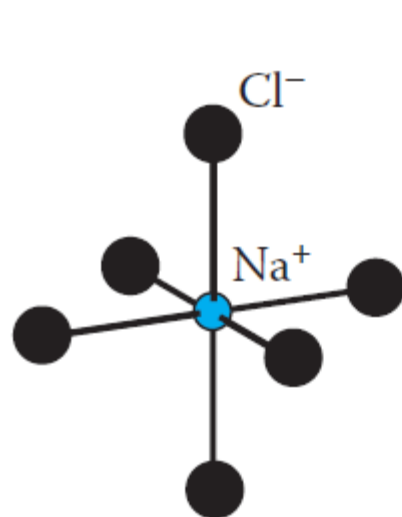
$$E_p \propto -\frac{|z|\mu}{r^2}$$

$$E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

$$E_p \propto -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

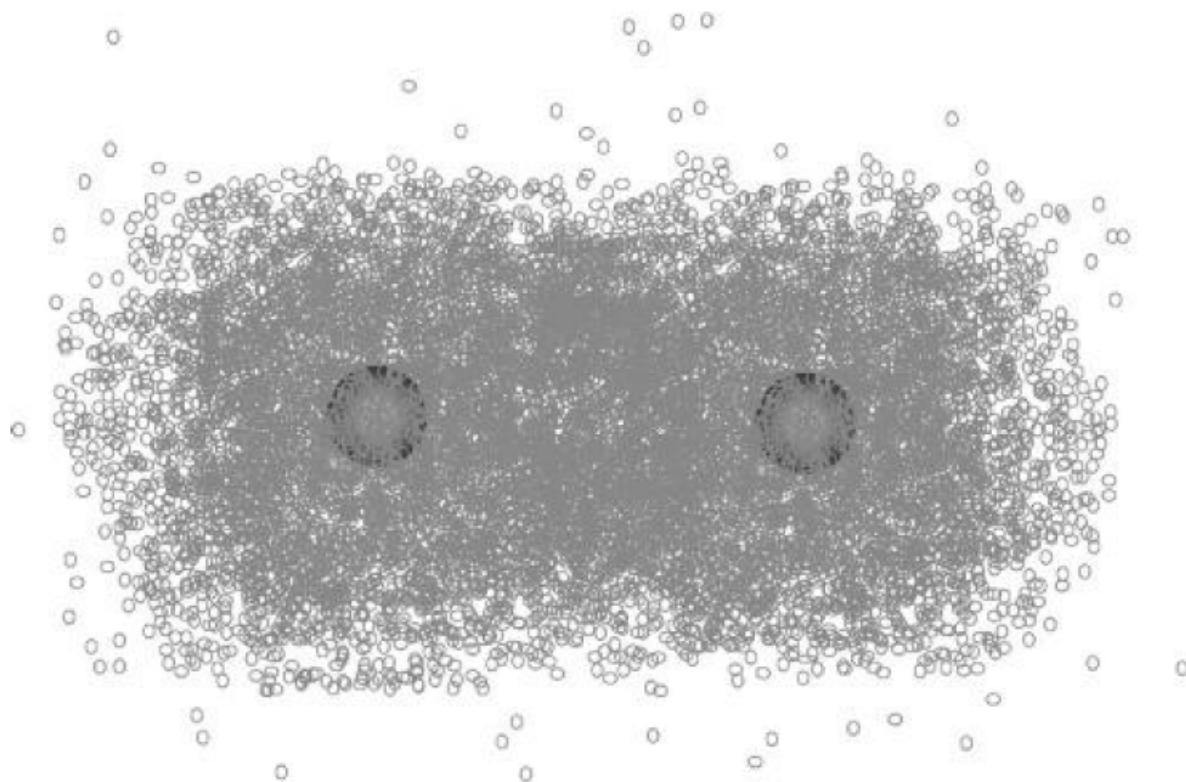


Јонско сврзување



NaCl

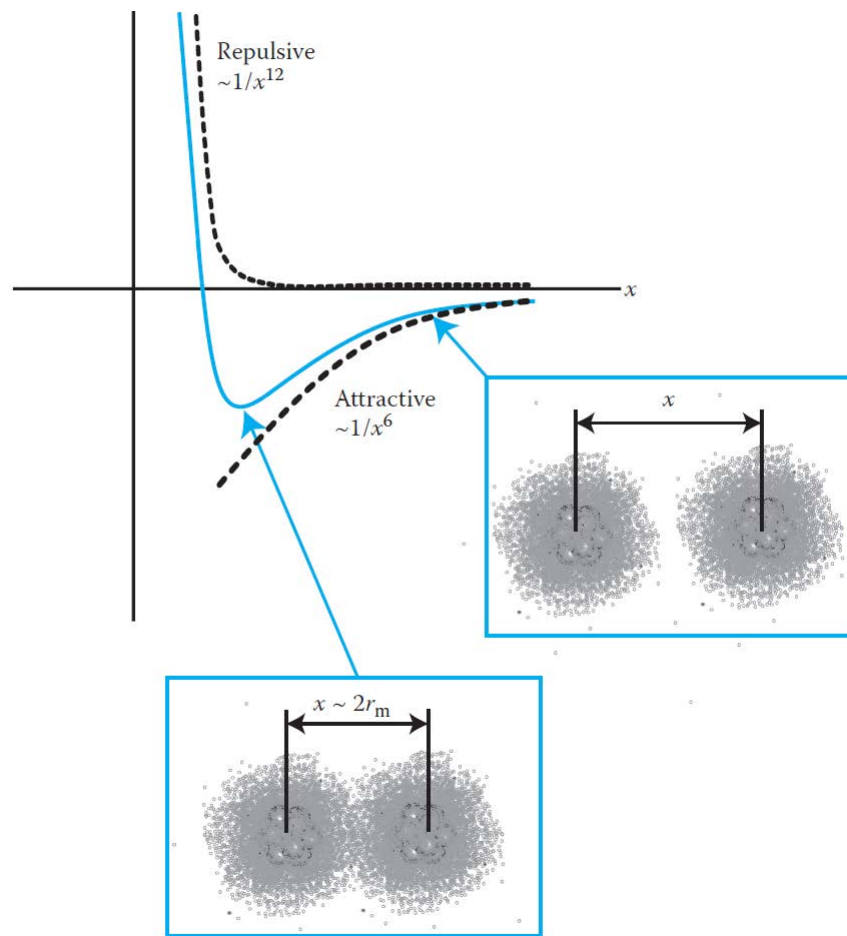
Ковалентно сврзување



ван дер Ваалсови интеракции

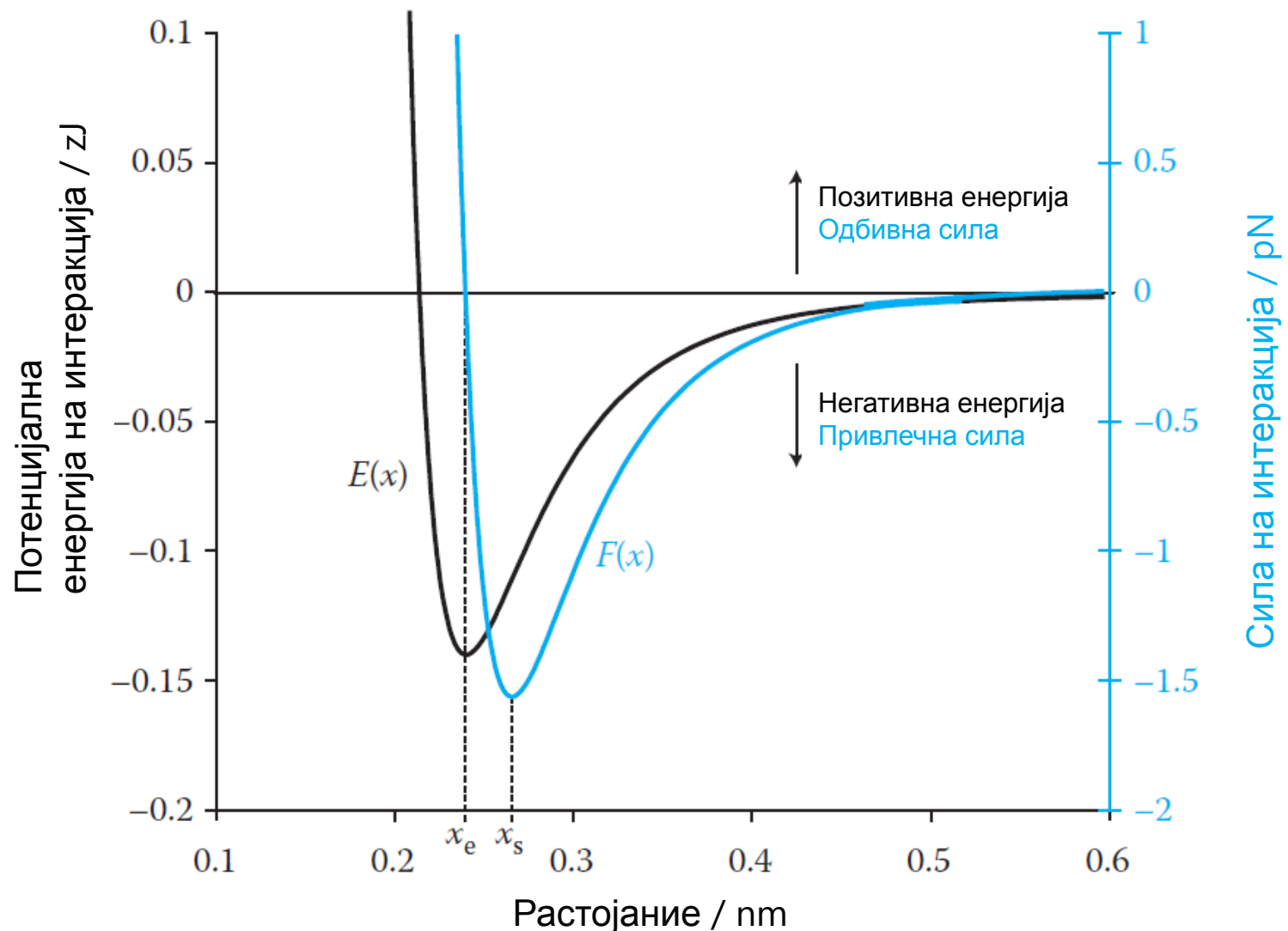
Потенцијална
енергија на интеракција

- Привлечните сили, пропорционални со $1/x^6$, доминираат при поголеми меѓусебни растојанија
- Одбивните сили, пропорционални со $1/x^{12}$, доминираат при помали меѓусебни растојанија



Потенцијална енергија на ван дер Ваалсова интеракција меѓу две молекули на растојание x

ван дер Ваалсови vs. гравитациони сили



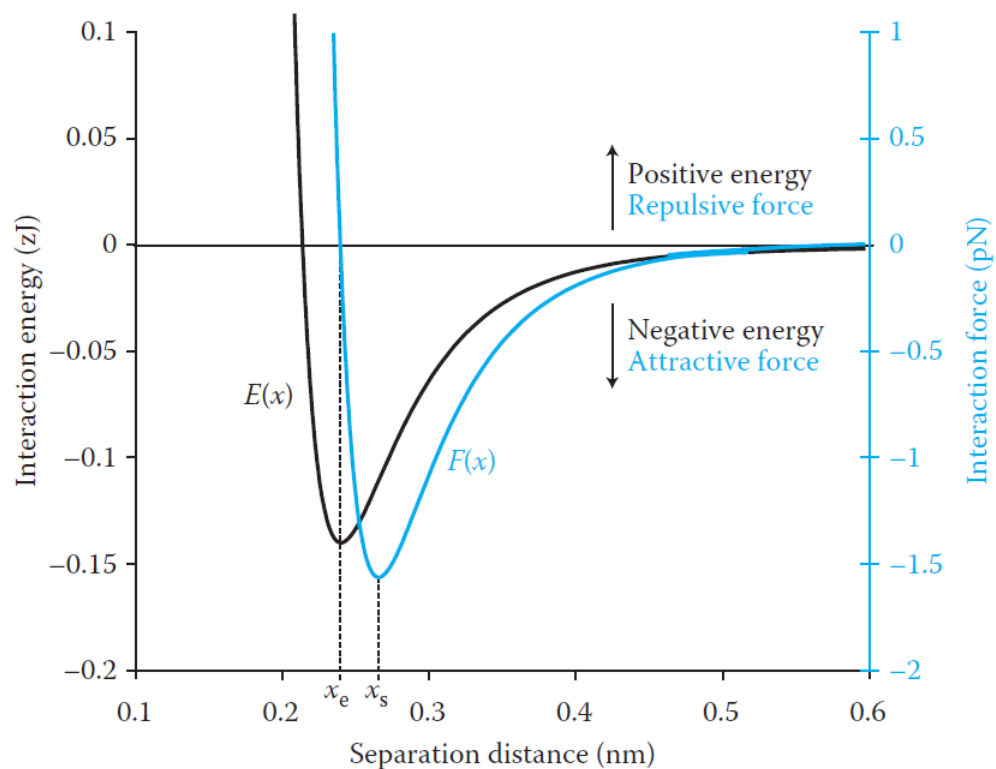
Интра и интермолекулски интеракции vs. гравитациони сили

Потенцијална енергија на интеракција меѓу два атоми (на растојание x) според моделот на Lennard-Jones:

$$E(x) = \epsilon \left[\left(\frac{2r_{\text{vdw}}}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{2r_{\text{vdw}}}{x} \right)^6 \right]$$

$$x = x_e \Rightarrow E_{\min} \text{ и } F = 0$$

$$x = x_s \Rightarrow F_{\max}$$



Во случај на атом на водород:

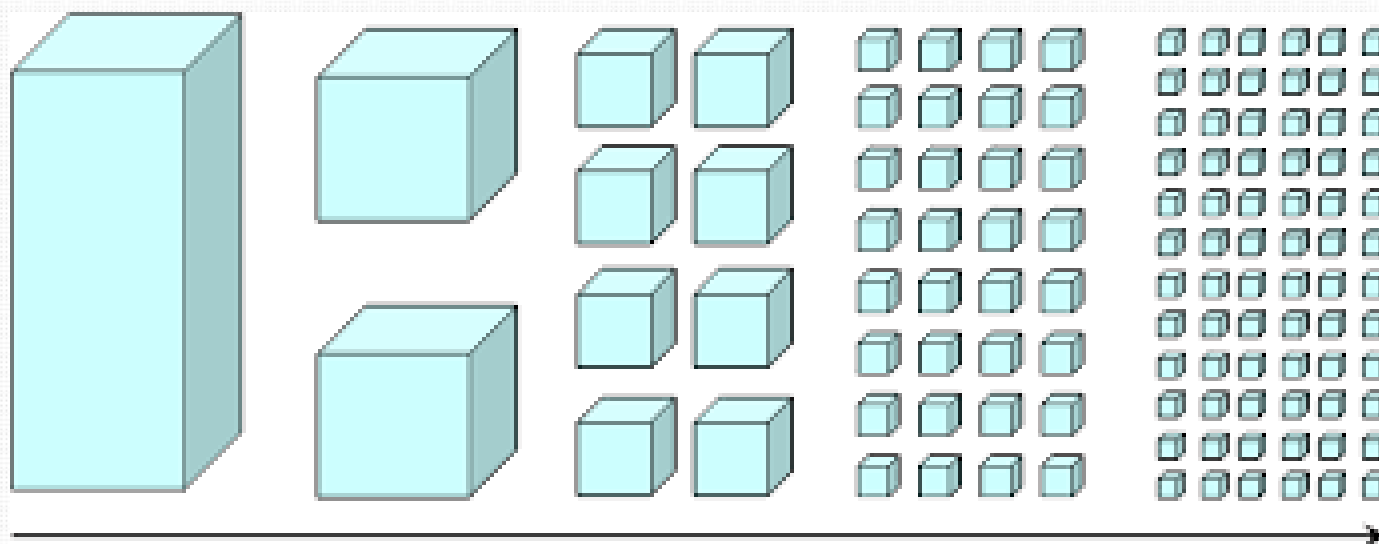
$$F_{\max} = -1,6 \cdot 10^{-12} \text{ N} = -1,6 \text{ pN}$$

$$F_g = mg = (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2) = 1,6 \cdot 10^{-26} \text{ N}$$

ОГРОМНА РАЗЛИКА!



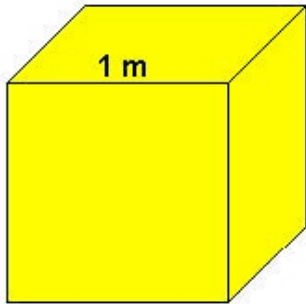
Гранична површина



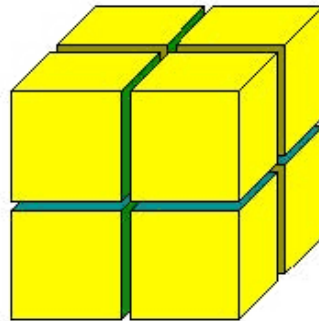
СЕ ЗГОЛЕМУВА!



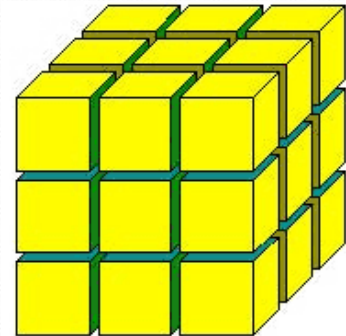
Гранична површина



$$6 \times 1\text{m}^2 = 6\text{m}^2$$



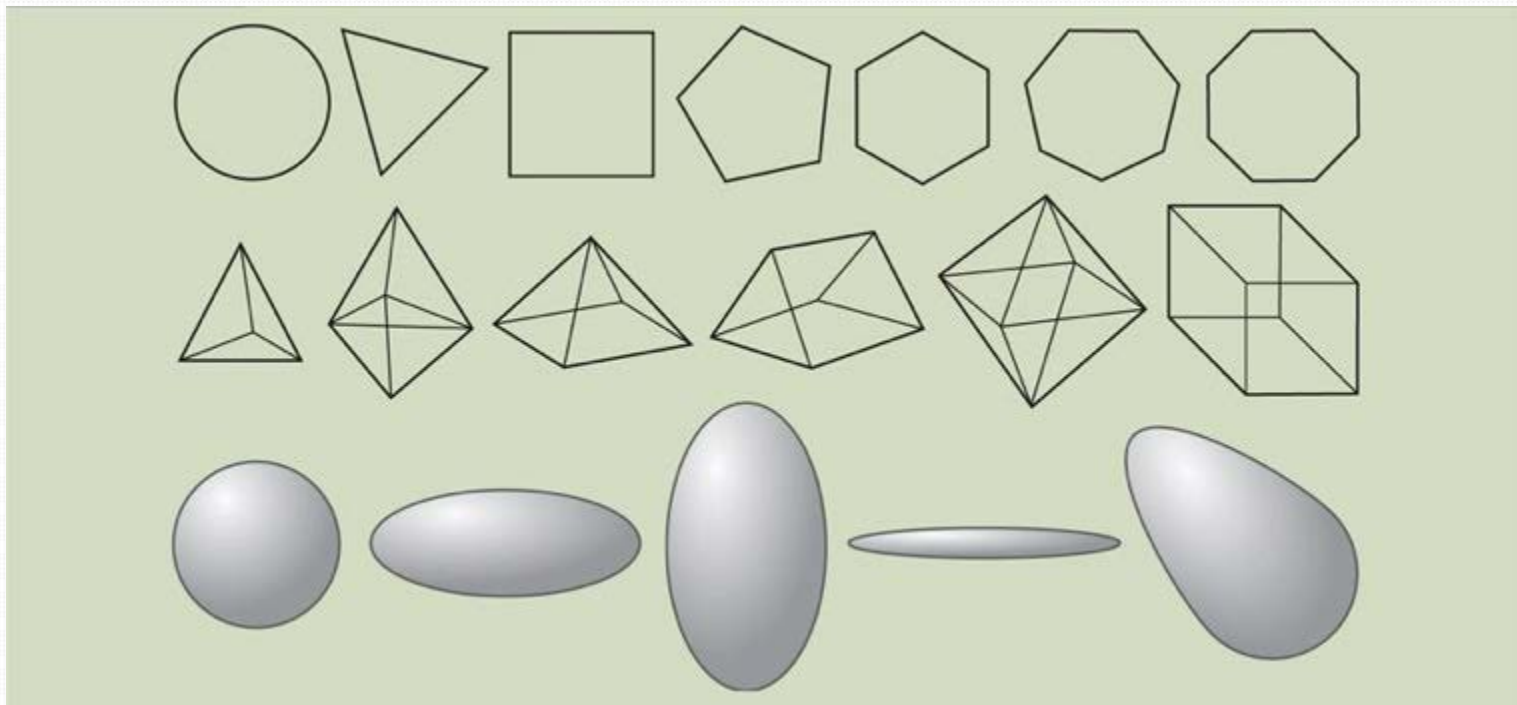
$$6 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \text{m}^2 \times 8 = 12 \text{m}^2$$



$$6 \times \left(\frac{1}{3}\right)^2 \text{m}^2 \times 27 = 18 \text{m}^2$$

СЕ ЗГОЛЕМУВА !

ЕКСТЕНЗИВНО СВОЈСТВО !

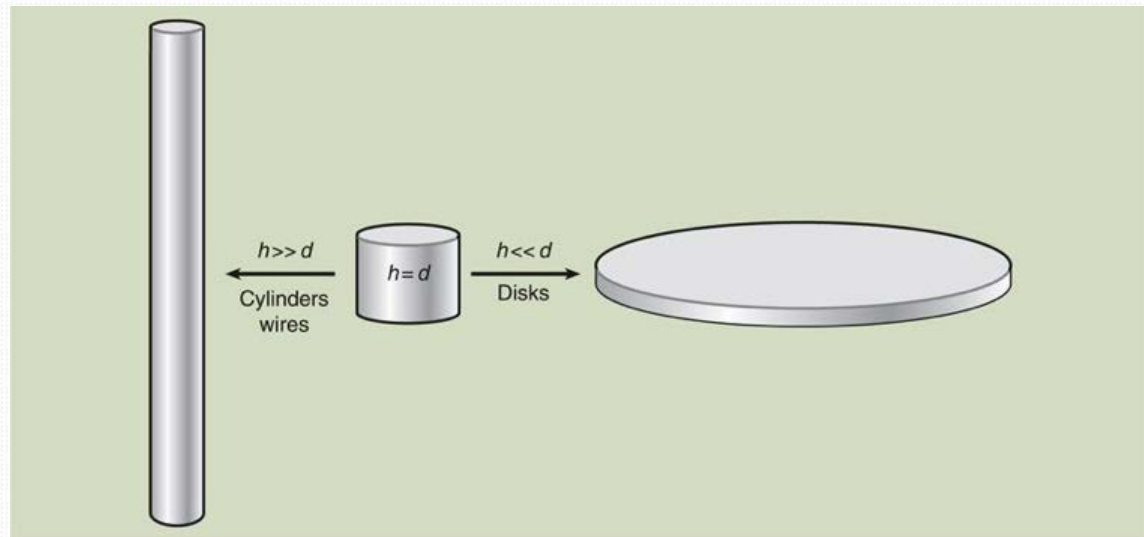


Освен од големината, граничната површина зависи од формата!



Граничната површина зависи од формата !

Граничната површина на коцка, која има ист волумен со сфера, е поголема!



- Од односот меѓу висината и дијаметарот (h / d) ќе зависи формата (жица или диск)!
- Формата влијае врз граничната површина!

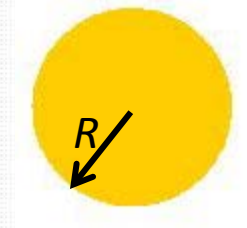


плоштина на граничната површина волумен

ИНТЕНЗИВНО СВОЈСТВО !

- ✓ Релевантен параметар за секоја наноструктура
- ✓ Колку што овој параметар е поголем, толку порелевантни стануваат интеракциите поврзани со градбените честички на површината!
- ✓ Зголемена хемиска реактивност

Сферна наночестичка:



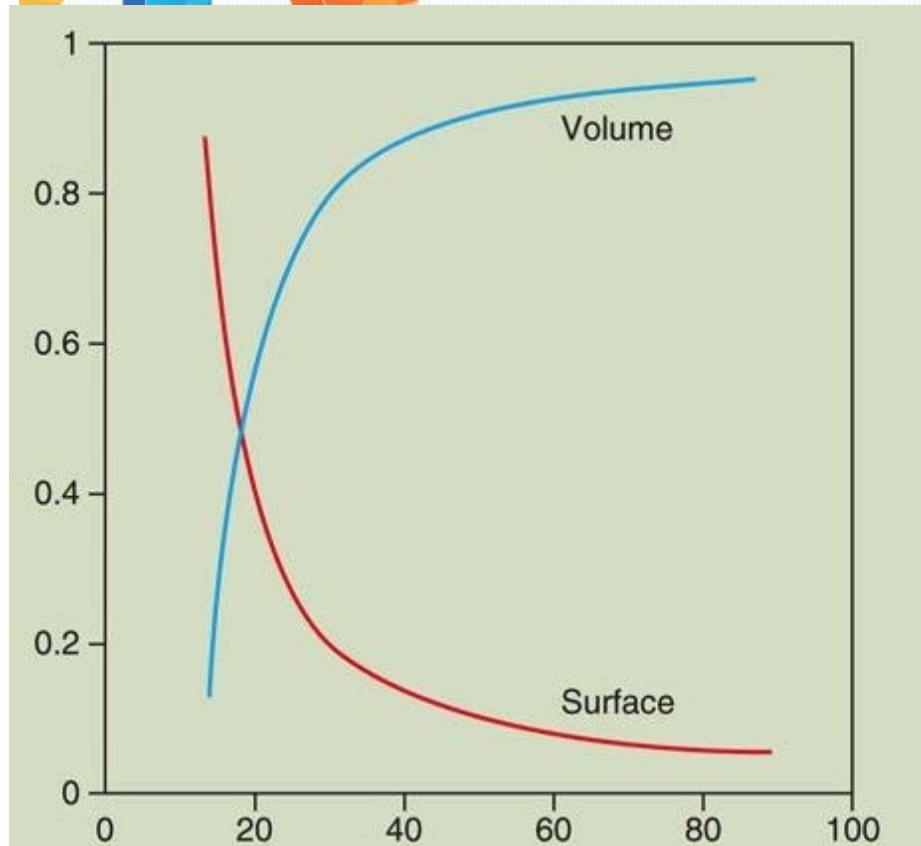
$$\frac{\text{плоштина на граничната површина}}{\text{волумен}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}$$

**Со намалување на радиусот
овој однос станува поголем!**

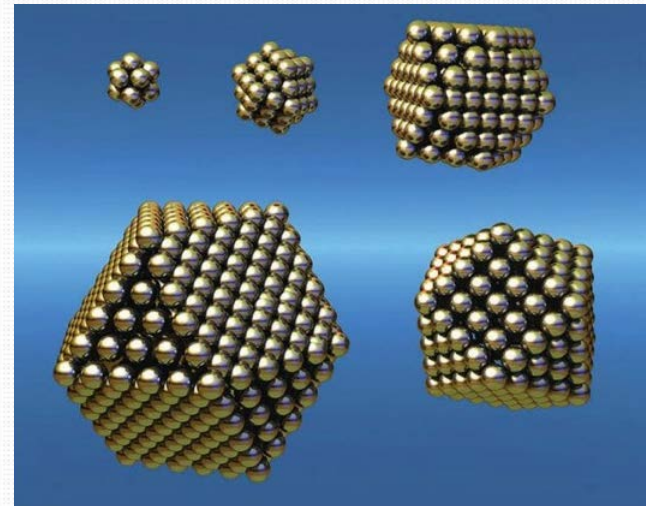
Резултатот е

Голем удел на површински атоми!

Удел на површинските атоми



Дијаметар на наночестичката / nm



Од клучно значење за физичките, хемиските и биолошките својства на наночестичките!

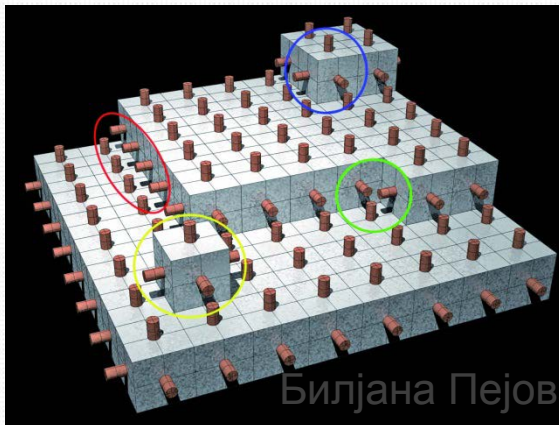
Резултатот е

Голема површинска енергија (γ)!

енергија на врска

$$\gamma = n_{db} \frac{\Phi}{2}$$

густина на „незаситени“ врски
(dangling bonds)



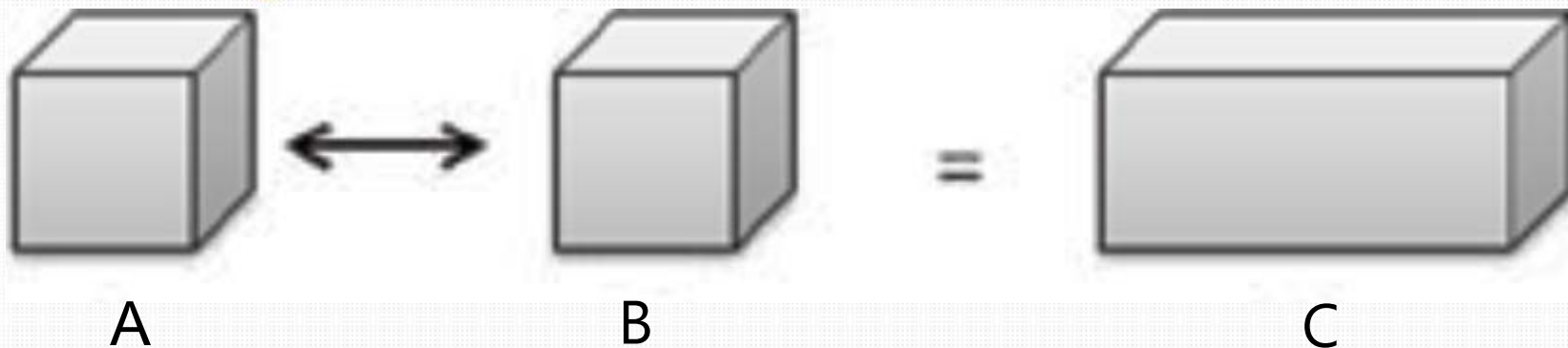
Површинската енергија одредува како површината взаеMODEЈСТВУВА со околината!

Природата има тенденција да ја редуцира површинската енергија!

Како воопшто постојат наноматеријалите?

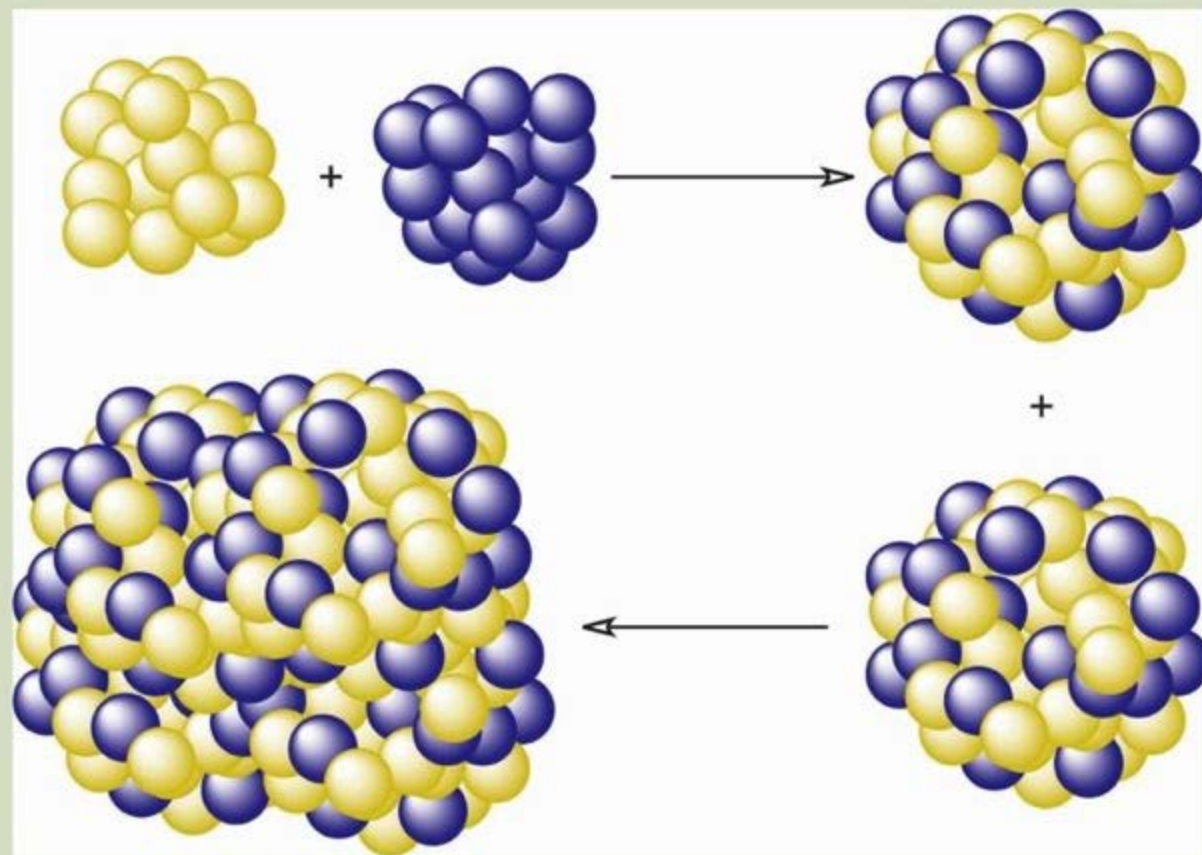
Агломерација

Еден начин за редуцирање на површинската енергија!



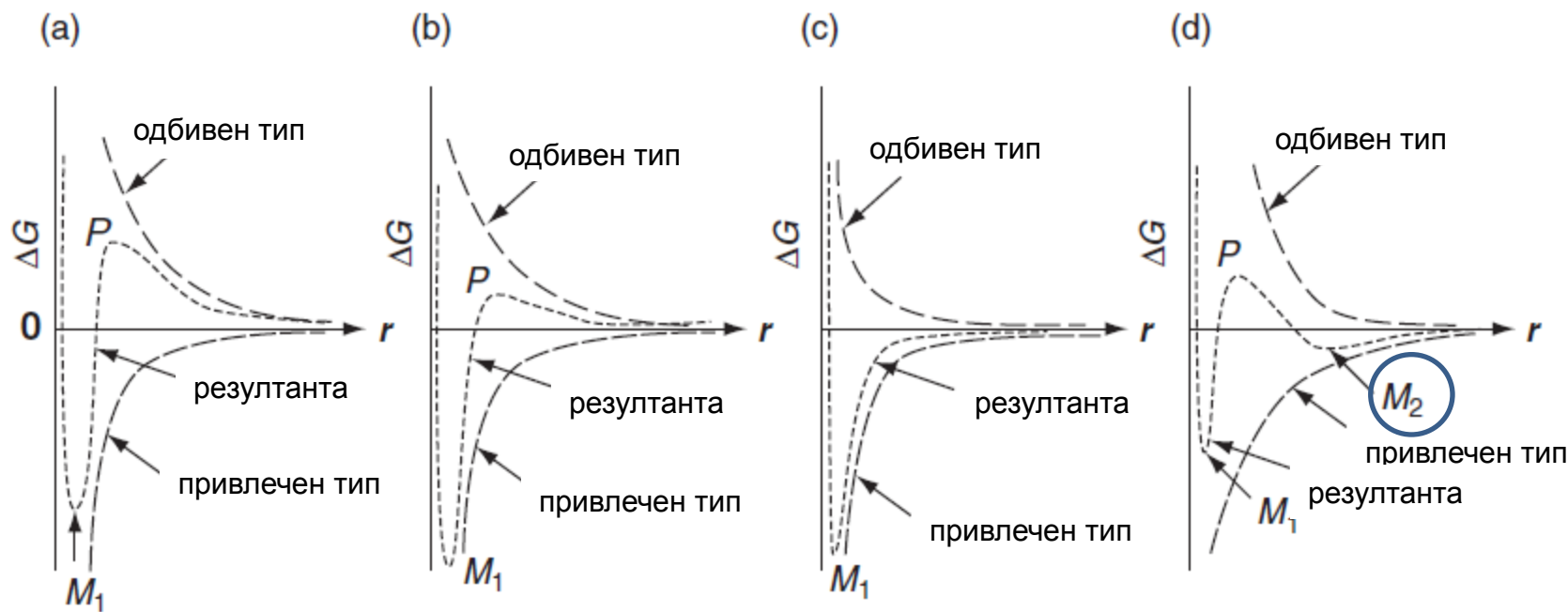
- ✓ Површинската енергија на двете индивидуални коцки е поголема во споредба на површинската енергија на нивниот агломерат!
- ✓ Наночестичките имаат голема тенденција кон агломерација!

Коалесценција



.... – агломерација на честички со слични димензии!

Енергетската бариера за процесот на агломерација е баланс меѓу привлечните и одбивните сили меѓу честичките!



голема
енергетска
бариера

помала
енергетска
бариера

нема енергетска
бариера

АГЛОМЕРАЦИЈА

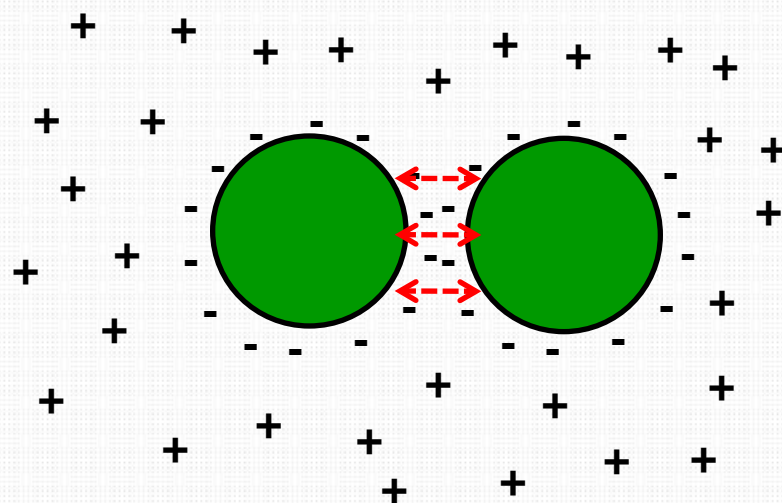
ФЛОКУЛАЦИЈА

(образување на лабилна
мрежа од честички)

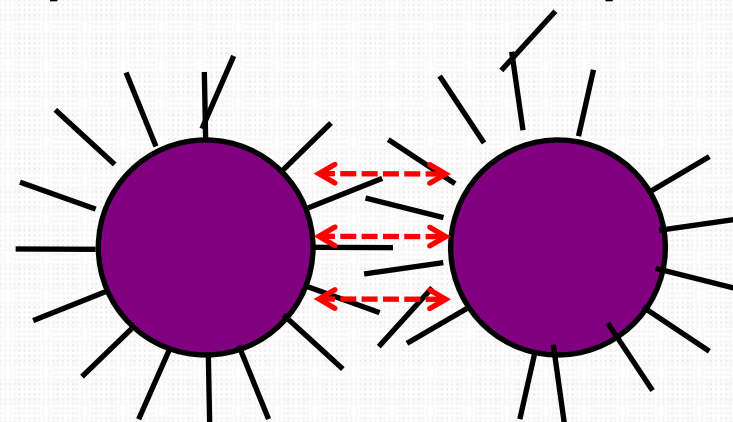
Како да се спречи агломерацијата?



- Процесите на агломерација и флокулација може да се спречат со зголемување на одбивните интеракции меѓу честичките (интеракции на краток домет).
- Одбивните интеракции се зголемуваат по пат на електростатско и стерно стабизирање.
- Стерното стабизирање се користи за спречување на агломерацијата, особено кога се работи за неутрални колоидни честички диспергирани во неполарни дисперзии средини.



Електростатско стабизирање



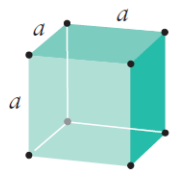
Стерно стабизирање

Својства на супстанците

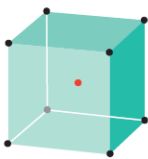
- Својство на супстанцата
 - ✓ како таа се однесува при одредени услови
- Вообичаено својствата се мерат земајќи предвид примерок од супстанцата чии честички според димензиите припаѓаат на макроскалата.
- Видови на својства
 - ✓ структурни
 - ✓ термички
 - ✓ оптички
 - ✓ електрични
 - ✓ хемиски



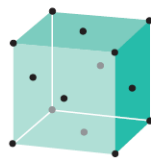
КАКО ДИМЕНЗИИТЕ НА НАНОСКАЛА СЕ ОДРАЗУВААТ НА СВОЈСТВАТА?



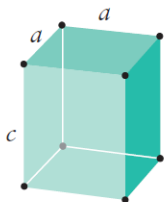
Cubic P



Cubic I



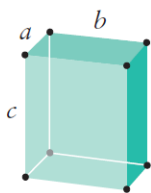
Cubic F



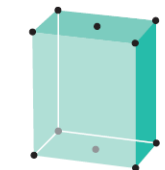
Tetragonal P



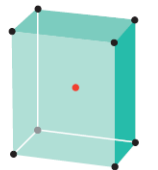
Tetragonal I



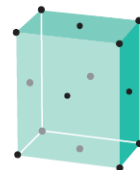
Orthorhombic P



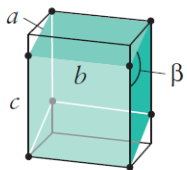
Orthorhombic C



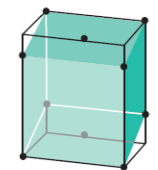
Orthorhombic I



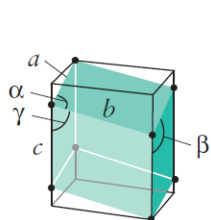
Orthorhombic F



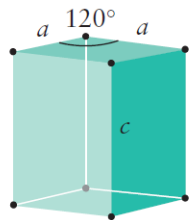
Monoclinic P



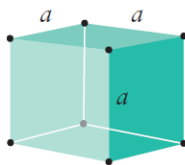
Monoclinic C



Triclinic



Hexagonal



Trigonal R

Сите кристални материјали, вклучувајќи ги и наноматеријалите, кристализираат во еден од седумте кристални системи, а распределбата на структурните мотиви е во согласност со една од *14 Бравеови решетки*!

ЕЛЕМЕНТАРНА КЕЛИЈА

✓ **7 класи** (според формата)

- кубична
- тетрагонална
- орторомбична
- моноклинична
- хексагонална
- триклинична
- тригонална

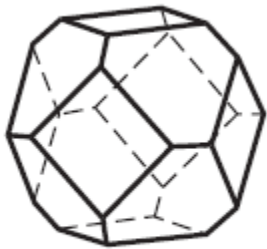
✓ **4 типа** (според распоредот на структурните мотиви)

- примитивна
- волумно-центрирана
- странично-центрирана
- странично центрирана (две страни)

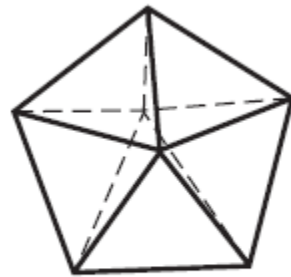
Структурни својства

Зголемувањето на граничната површина и површинската енергија може да резултира со:

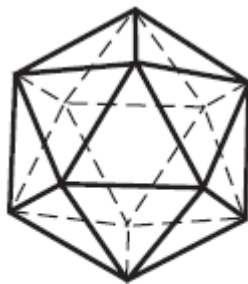
- ❑ Стабилизација на метастабилни структури во наноструктурни системи (различни во однос на макроструктурите)
- ❑ На пример, за разлика од макроструктурно злато кое се карактеризира со кубично-густо пакување и странично-центрирана кубична елементарна ќелија, наночестичките од злато се однесуваат како квазипериодични кристали (кристалоиди)



кубооктаедар



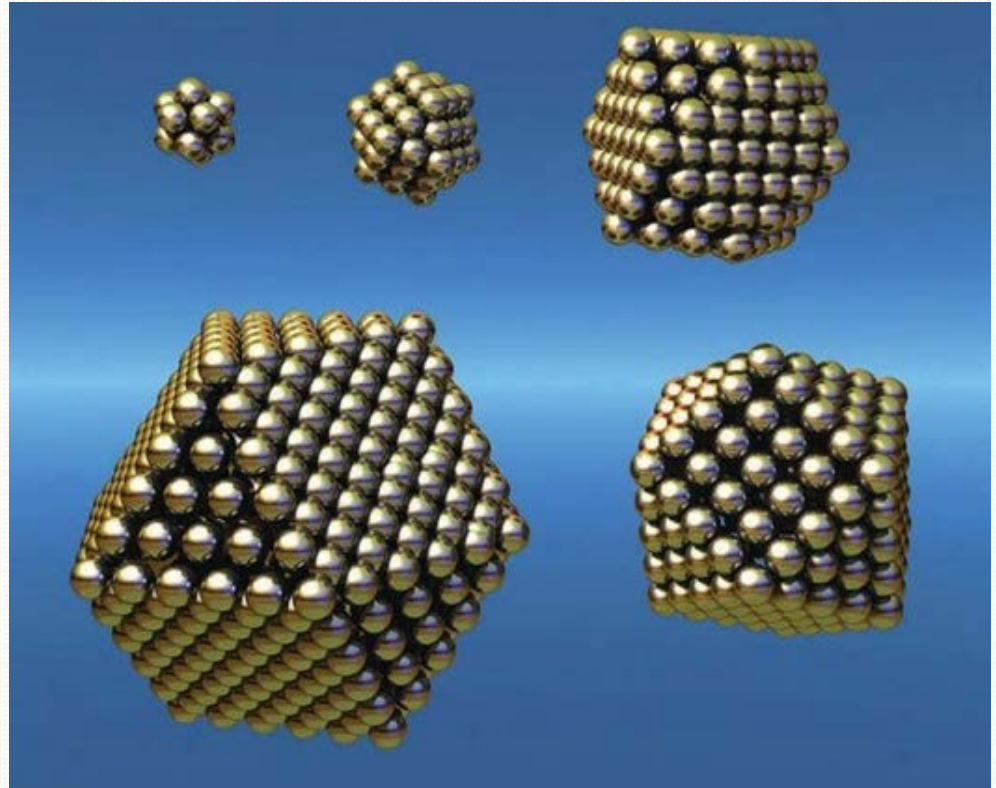
декаедар



икосиедар

Кубооктаедарски кластери од атоми на злато

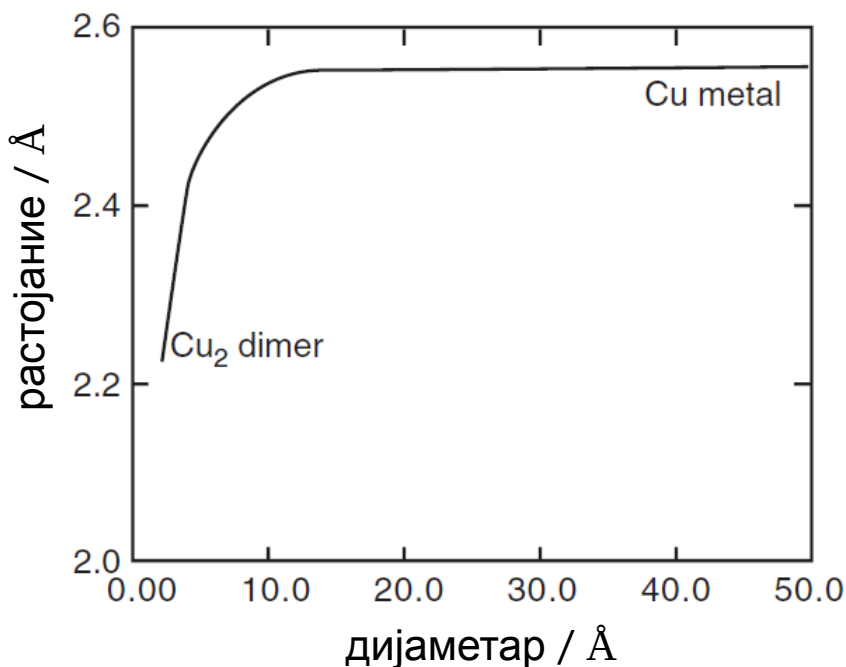
Колку што кластерот
е поголем, толку поголем
е уделот на внатрешните атоми !



Структурни својства

Зголемувањето на граничната површина и површинската енергија може да резултира со:

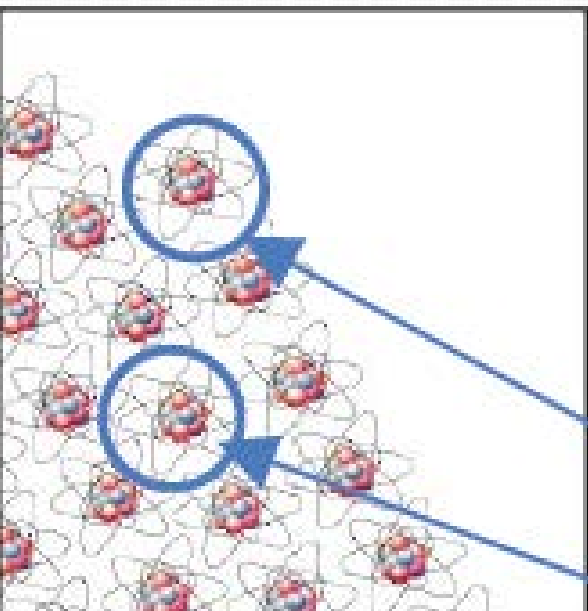
- промени во меѓуатмското растојание (експанзија или контракција) и параметрите на елементарната ќелија
- отсуство на вакансии во структурата (значајни последици врз термомеханички својства)
- во споредба со микроструктурните кристали, практично отсуство на дислокации и занемарливо влијание врз својствата



Физички својства

Температура на топење

Температура при која атомите, јоните или молекулите (т.е. градбените единици) на супстанцата имаат доволно енергија да ги совладаат интеракциите кои ги држат во „фиксна позиција“ во цврстата фаза.



Во непосредно
взаимодејство
со:

3 атоми

7 атоми

Помала енергија за совладување на интеракциите е потребна кога се во прашање површинските атоми бидејќи тие се во контакт со неколку атоми од супстанцата!

Физички својства

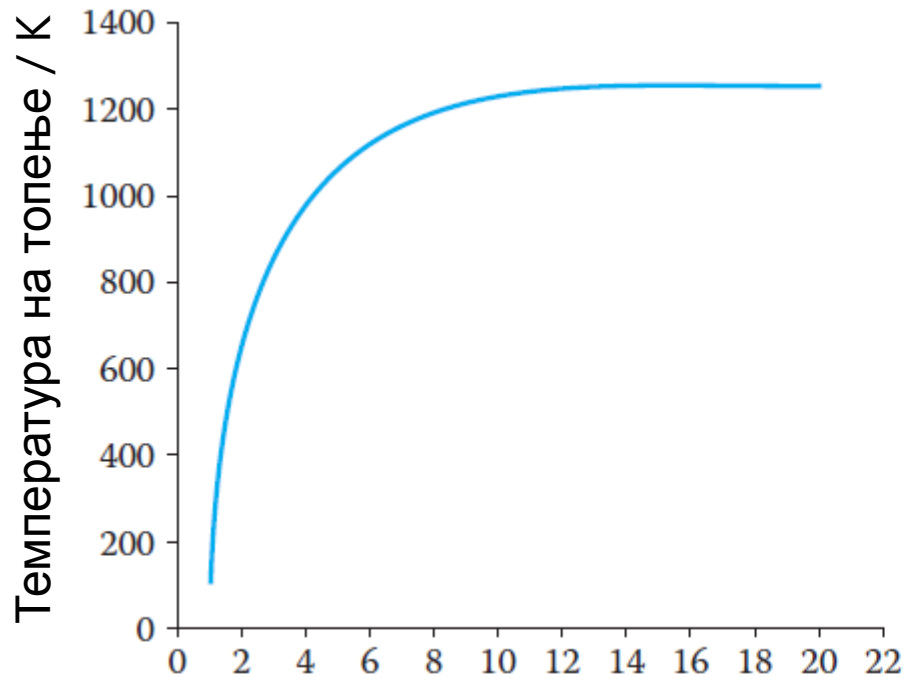
Температура на топење

T_m на сферна наночестичка

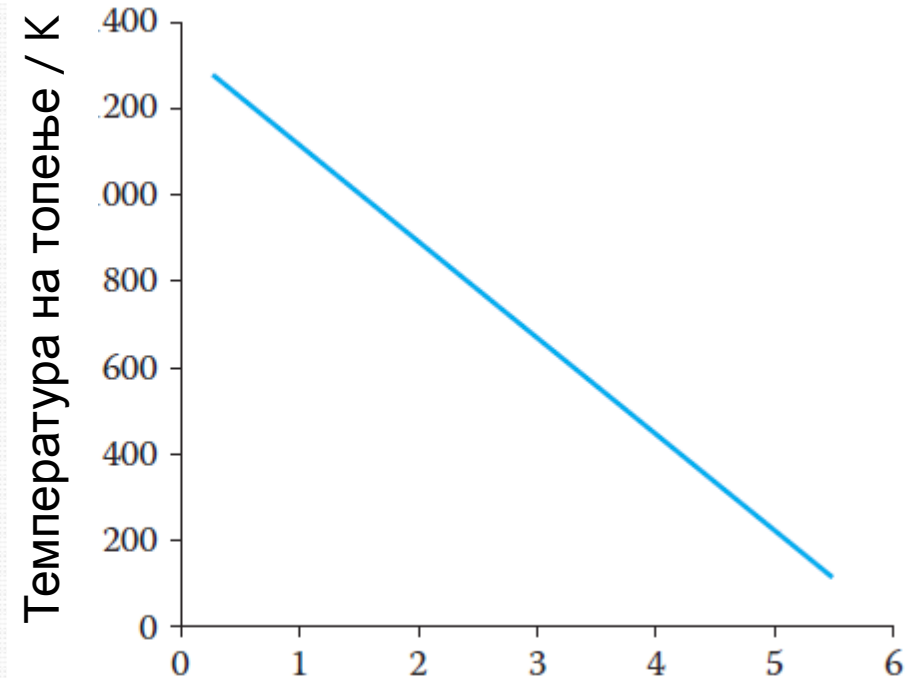
$$T_m \cong T_{m,bulk} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

дијаметар на сферна наночестичка

T_m (макрострук. примерок на Au) = 1337 K



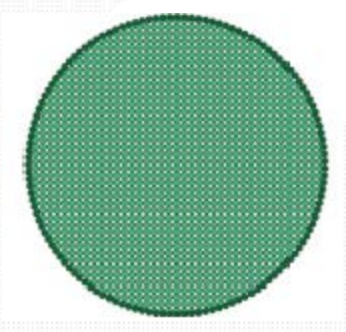
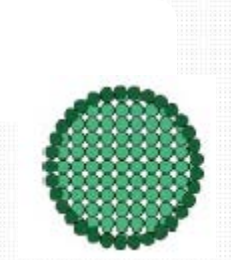
Дијаметар на наночестички



Гранична површина/волумен

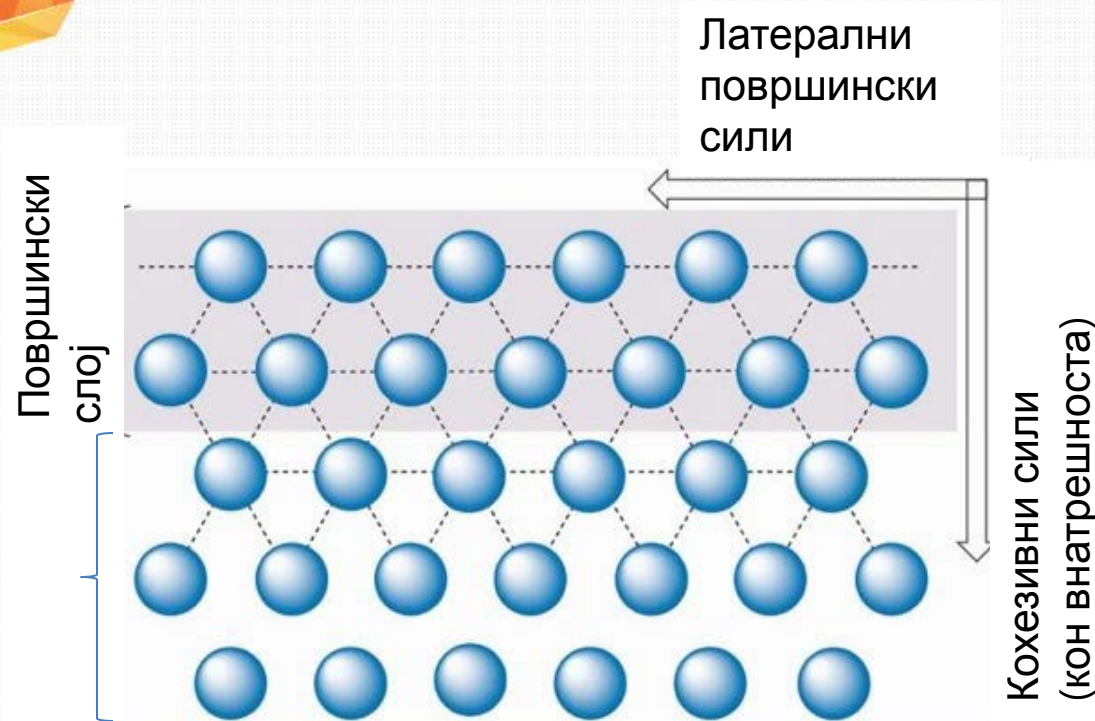
Физички својства

Температура на топење

	На микроскала	На наноскала
Поголемиот дел на атоми се....	... Речиси сите атоми се во внатрешниот дел на	---поделени меѓу внатрешноста и површината на ...
Промената на димензиите на.....	има мал ефект на уделот на површинските атоми.... 	има голем ефект на уделот на површинските атоми.... 
Температурата на топење....	...не зависи од големината....	...е помала во случај на честички со помали димензии.....

Физички својства

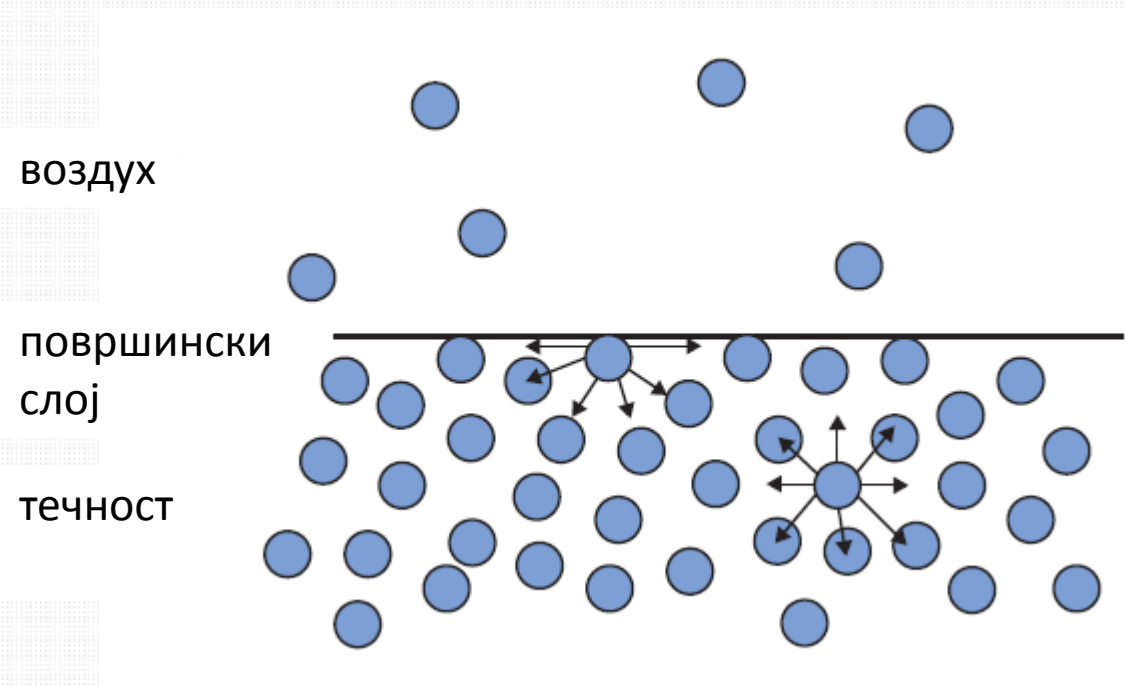
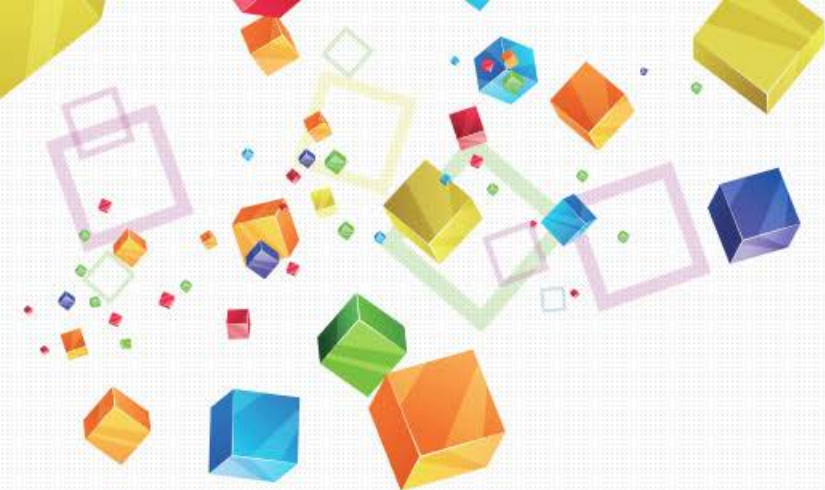
Температура на вриење



Во принцип, течностите ја добиваат формата на садот во кој се сместени.

Физички својства

Температура на вриење



- Избалансираните кохезиони сили во внатрешноста на течност
- Неизбалансираните кохезиони сили на и во близина на површината на течност резултираат со **површински напон (γ)**

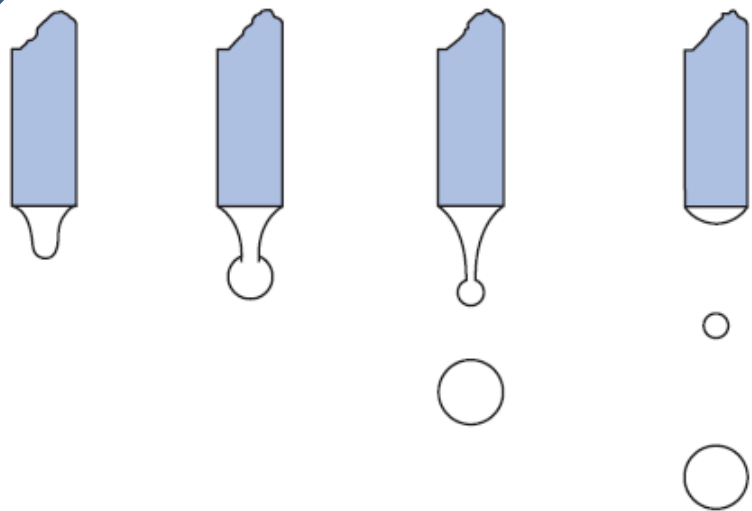
$$\gamma = \frac{F}{\delta x}$$

$$[\gamma] = \text{N m}^{-1}$$

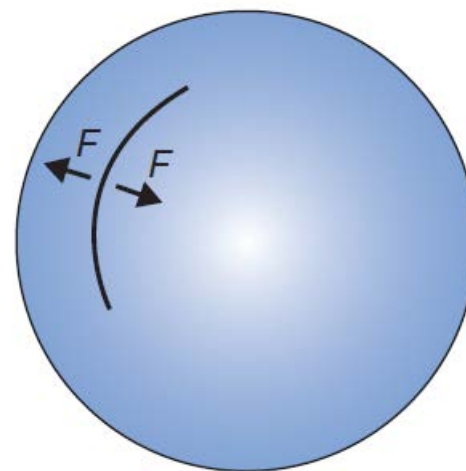
$$[\gamma] = \text{mN m}^{-1}$$

Физички својства

Температура на вриење



Сферни капки кои „паѓаат“ од цилиндрична цевка: можна дисторзија на сферната форма заради гравитацијата и отпорот од воздухот при паѓањето на капката.

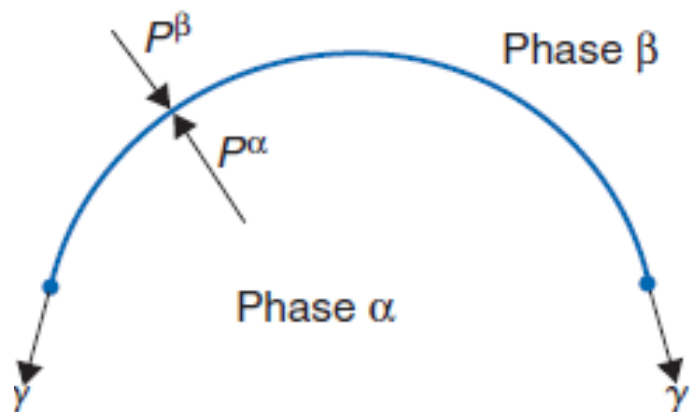


Заради неизбалансираните кохезиони сили на и во близина на површината, капка вода има сферна форма (*најмала* гранична површина при даден волумен течност)!

Физички својства

Температура на вриење

- Кога системот е во рамнотежа, секој дел од граничната површина мора да биде во механичка рамнотежа.
- Во случај на закривена гранична површина, силите на површинскиот напон се точно избалансирани со разликата во притисоците на двете нејзини страни.



$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{r}$$

Лапласова
равенка

Радиус на сферен интерфејс

Derivation of the Laplace equation

Consider a spherical cap, symmetrical about the z -axis and part of a spherical interface. The pressures exerted on the interface by the two bulk phases (α and β) will be different if the interface is curved and this difference (ΔP) will give rise to a force acting along the normal to the interface at each point. The cap will also be subject to a force arising from surface tension acting tangentially at all points around the perimeter of the cap. These forces are shown in Figure 2.17(a).

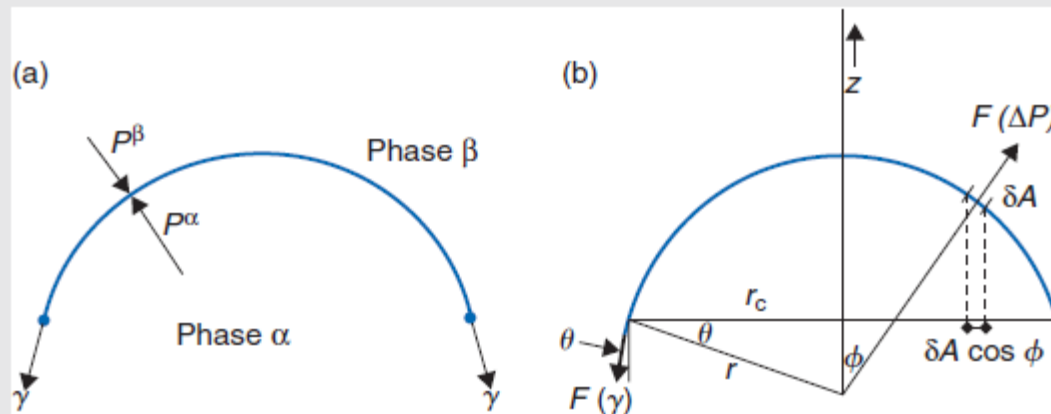


Fig. 2.17 (a) Forces on a spherical cap; (b) resolution of forces.

Force arising from the pressure difference

For a small segment of cap of area δA the force arising from the pressure difference is $(P^a - P^b) \delta A$, and its component in the z direction (the central axis of the cap) is $(P^a - P^b) \delta A \cos \phi$. However, $\delta A \cos \phi$ is equal to the area of the projection of δA on to the plane containing the perimeter of the cap. The sum of the resolved forces in the z direction for the entire area of the cap is thus:

$$F_z^{\Delta P} = (P^a - P^b) \sum \delta A = (P^a - P^b) \pi r_c^2. \quad (2.17a)$$

Force arising from surface tension

The surface tension will exert a force, $\gamma \delta l$, on each element, δl , of the perimeter and acting tangentially to the surface at δl . The component in the z direction is $\gamma \delta l \cos \theta$. But $\cos \theta = r_c / r$, so the component in the z direction of the surface tension force on δl is $\gamma \delta l r_c / r$. The sum over the whole perimeter is therefore:

$$\begin{aligned} F_z^\gamma &= -\gamma \sum (\delta l) r_c / r \\ &= -\gamma (2\pi r_c) r_c / r \\ &= -2\pi r_c^2 \gamma / r. \end{aligned} \quad (2.17b)$$

The negative sign is used because this force acts in the opposite direction to the force arising from the pressure difference.

Mechanical equilibrium

If the system is in mechanical equilibrium the forces in the z direction must sum to zero:

$$F_z^{\Delta P} + F_z^\gamma = 0$$

or

$$(P^a - P^b) \pi r_c^2 - 2\pi r_c^2 \gamma / r = 0 \quad (2.17c)$$

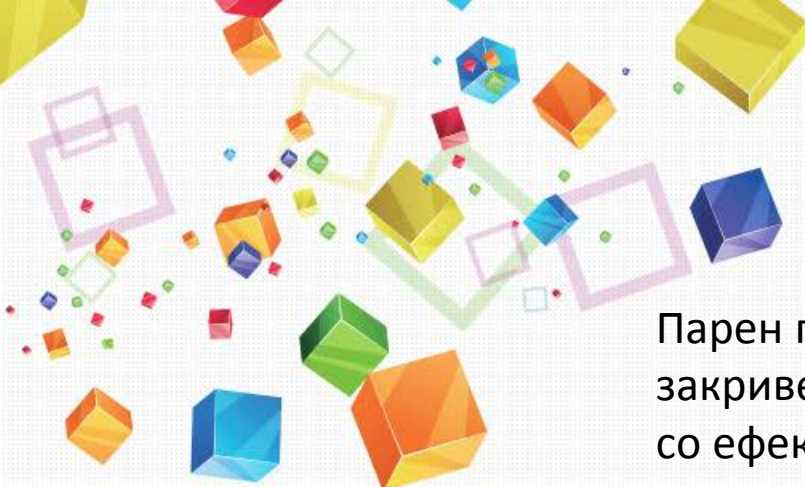
and so:

$$P^a - P^b = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.17)$$

which is the *Laplace equation* for a spherical surface.

Физички својства

Температура на вриење



Лапласова равенка

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{r}$$

Парен притисок над
закривена површина
со ефективен радиус r_m

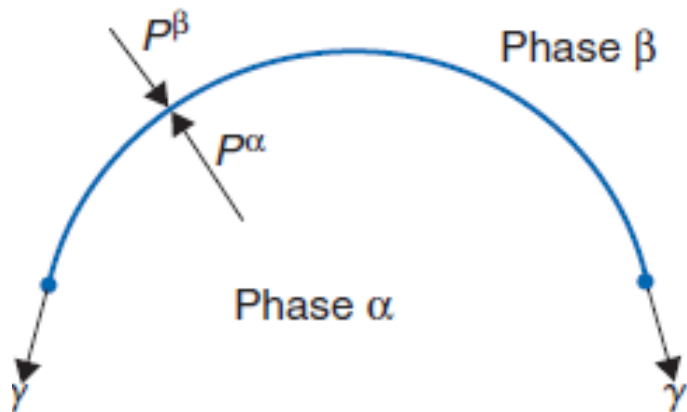
Парцијален
моларен
волумен

$$\ln \left(\frac{p^c}{p^\infty} \right) = \left(\frac{\gamma V^L}{RT} \right) \left(\frac{2}{r_m} \right)$$

Келвинова
равенка

Парен притисок над
рамна површина ($r = \infty$)

Келвинова равенка:
влијанието на закривеноста
на граничната површина врз
парниот притисок.



At a curved interface the condition for mechanical equilibrium is given by the Laplace Eqn 2.18:

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (2.22a)$$

where α is the phase on the concave side. We generalize by giving r a positive sign if it lies within phase α , or a negative sign if it lies within phase β .

For physico-chemical equilibrium:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i. \quad (2.22b)$$

If the equilibrium is shifted slightly with adjustments to p^α , p^β , r_m , and μ_i , we obtain:

$$\delta p^\alpha - \delta p^\beta = 2\gamma\delta(1/r_m) \quad (2.22c)$$

and

$$\delta\mu_i^\alpha = \delta\mu_i^\beta = \delta\mu_i. \quad (2.22d)$$

Since

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,n_i,A} = \bar{V} \quad (2.22e)$$

we have:

$$\left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial p^\alpha}\right)_{T,n_i^\alpha} = \bar{V}^\alpha, \quad \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial p^\beta}\right)_{T,n_i^\beta} = \bar{V}^\beta. \quad (2.22f)$$

If the process is carried out at constant temperature and without transfer of material across the interface then Eqns 2.22d and 2.22f give:

$$\delta\mu_i = \bar{V}^\alpha\delta p^\alpha = \bar{V}^\beta\delta p^\beta. \quad (2.22g)$$

Substitution of (2.22g) into (2.22c) yields:

$$2\gamma\delta(1/r_m) = \delta p^\beta(\bar{V}^\beta - \bar{V}^\alpha)/\bar{V}^\alpha. \quad (2.22h)$$

If β is the vapour phase,

$$\bar{V}^\beta \gg \bar{V}^\alpha$$

and (2.22h) becomes:

$$2\gamma\delta(1/r_m) = \delta p^\beta(\bar{V}^\beta/\bar{V}^\alpha) = \delta\mu_i/\bar{V}^\alpha \quad (2.22i)$$

where $\delta\mu_i$ refers to the process where the radius is changed. Integration of Eqn 2.22i from a flat surface ($1/r_m = 0$, $\mu_i = \mu_i^\infty$) to any selected curvature ($1/r_m$, μ_i^c) yields:

$$2\gamma(1/r_m) = (\mu_i^c - \mu_i^\infty)/\bar{V}^L$$

or

$$\mu_i^c - \mu_i^\infty = \gamma\bar{V}^L(2/r_m) \quad (2.22j)$$

where superscript α has been replaced by L to indicate the liquid phase. Equation 2.22j is the general form of the Kelvin equation.

Note the approximation between Eqns 2.22h and 2.22i, and the assumption that the liquid is incompressible when integrating Eqn 2.22i.

If the vapour behaves as an ideal gas,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$

and

$$\mu_i^c - \mu_i^\infty = RT \ln(p^c/p^\ominus) \quad (2.22k)$$

Equation (2.22j) now becomes:

$$\ln\left(\frac{p^c}{p^\infty}\right) = \left(\frac{\gamma\bar{V}^L}{RT}\right)\left(\frac{2}{r_m}\right) \quad (2.22)$$

which is the more usual form of the Kelvin equation.

Физички својства

Температура на вриење

Проблем: Да се пресмета притисокот на парната фаза (при температура од 280 K) која е во рамнотежа со капки вода со сферна форма со радиус 100 nm. Површинскиот напон на водата при 280 K изнесува 74,6 mN/m, а моларниот волумен $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

$$\ln \left(\frac{p^c}{p^\infty} \right) = \left(\frac{\gamma V^L}{RT} \right) \left(\frac{2}{r_m} \right)$$

Дали има смисла да се зборува за оваа величина кај наноматеријалите ?

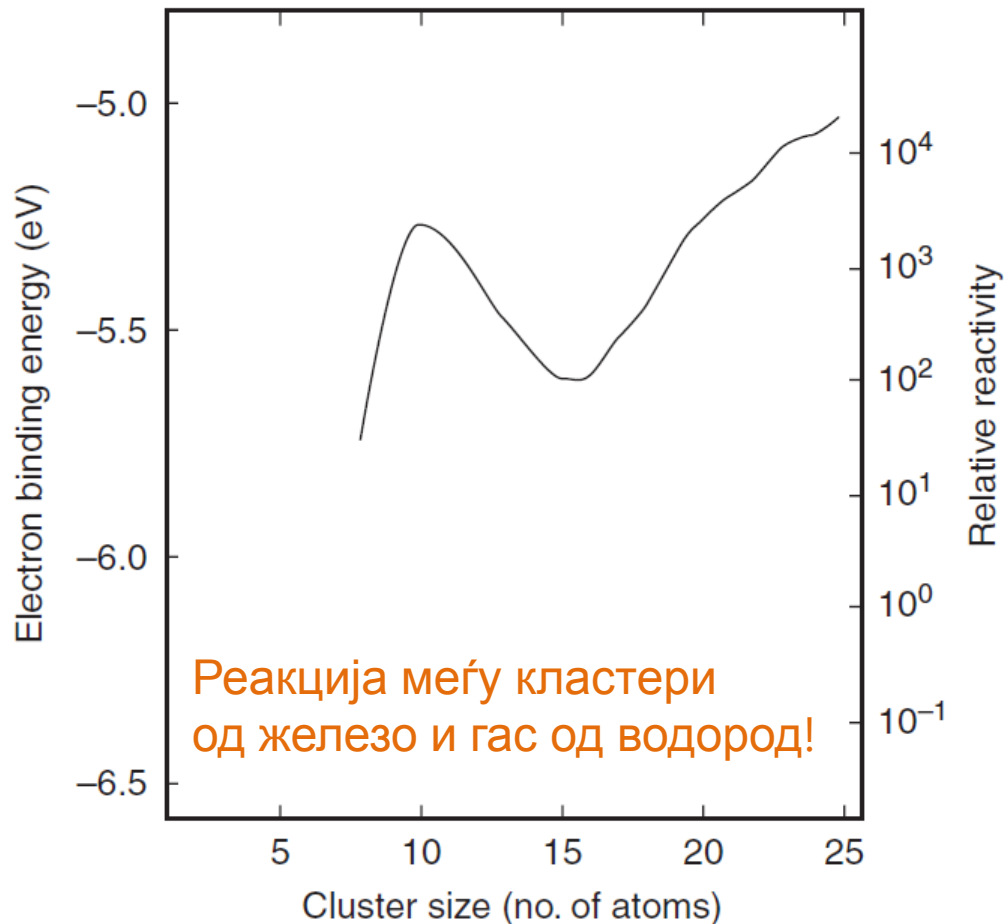
Сферна водена капка со $r = 100 \text{ nm}$: $\frac{p^c}{p^\infty} = 1,012$

Сферна водена капка со $r = 10 \text{ nm}$: $\frac{p^c}{p^\infty} = 1,12$

- ❖ Намалувањето на капките е проследено со **зголемување на парниот притисок!**
- ❖ Помалите капки побрзо испаруваат!
- ❖ **Пониска температура на вриење** на капка вода во однос на макроскопско количество (Келвинова равенка)!

Хемиски својства

Хемиска реактивност



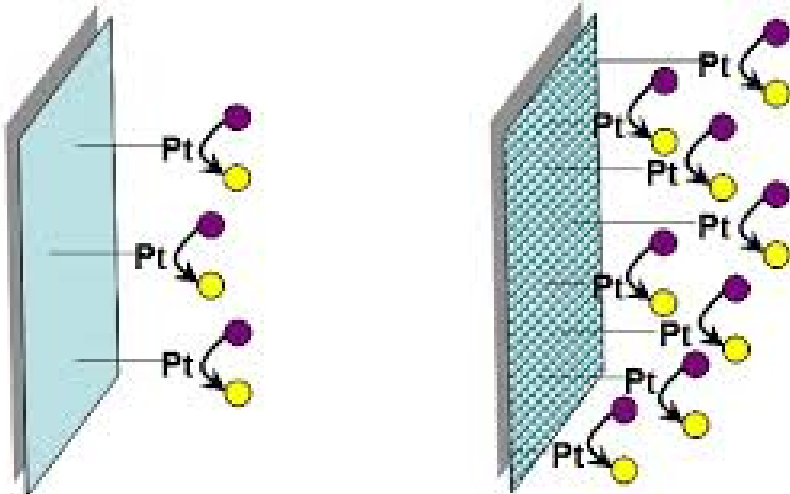
- Промените во димензионалноста неминовно водат до промени и на хемиските својства.
- Особено засегнати се реакциите кои се одвиваат на граничната површина!

Хемиски својства

Хемиска реакции при кои се значајни површинските својства

КАТАЛИЗА

- Активната површина на катализаторот (каде, всушност, се одвива реакцијата) се зголемува со намалување на димензиите на катализаторот.
- Поголема активна површина, поголема реактивност!
- Просторната организација на активните центри на катализаторот е многу значајна!
- Димензионалноста на катализаторот и распределбата на активните центри може да се контролира со помош на нанотехнологијата!



Макроструктурен катализатор

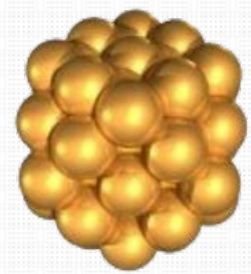
Наноструктурен катализатор

Хемиски својства

Како димензионалноста на системот
влијае врз неговата каталитичката
активност?



Макроструктурно злато
инертно



Кластер
добар катализатор!

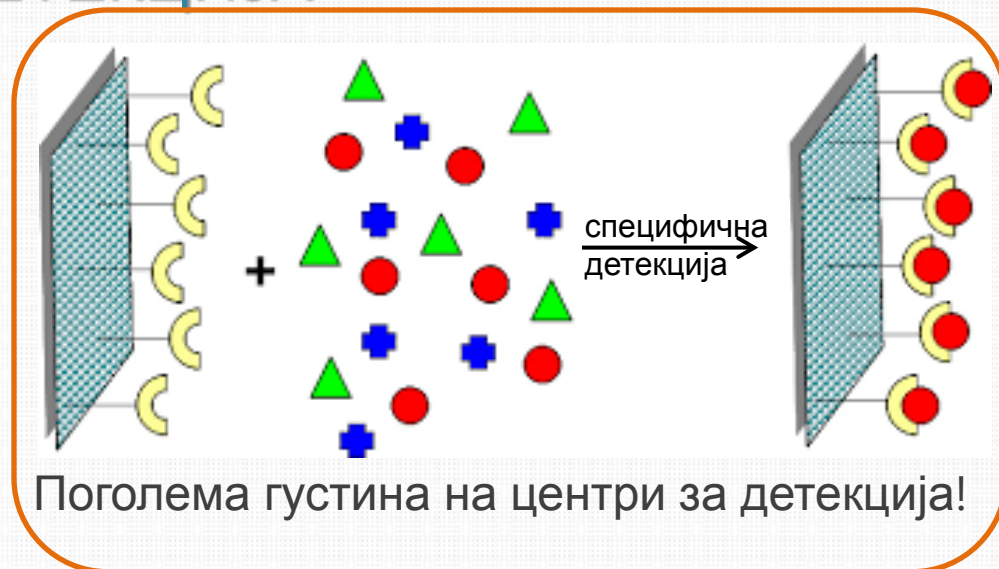
- ❑ Макроструктурното злато е благороден метал: стабилен, нетоксичен, отпорен на оксидација и на други хемиски реакции.
- ❑ Од тие причини се користи при изработка на накит!
- ❑ Но, наночестичките од злато може да се користат како катализатори на хемиски реакции!
- ❑ Истражувањата потврдуваат дека наночестичките од злато, фино диспергирани на оксиден супстрат, се каталитички многу активни!
- ❑ Според каталитичката активност и селективност, наночестичките од злато ги надминуваат најчесто користените метални катализатори (како Pt, Rh и Pd).
- ❑ Традиционално користените катализатори се токсични, многу ретки, а според тоа и многу скапи!

Хемиски својства

Хемиска реакции при кои се значајни површинските својства

ДЕТЕКЦИЈА

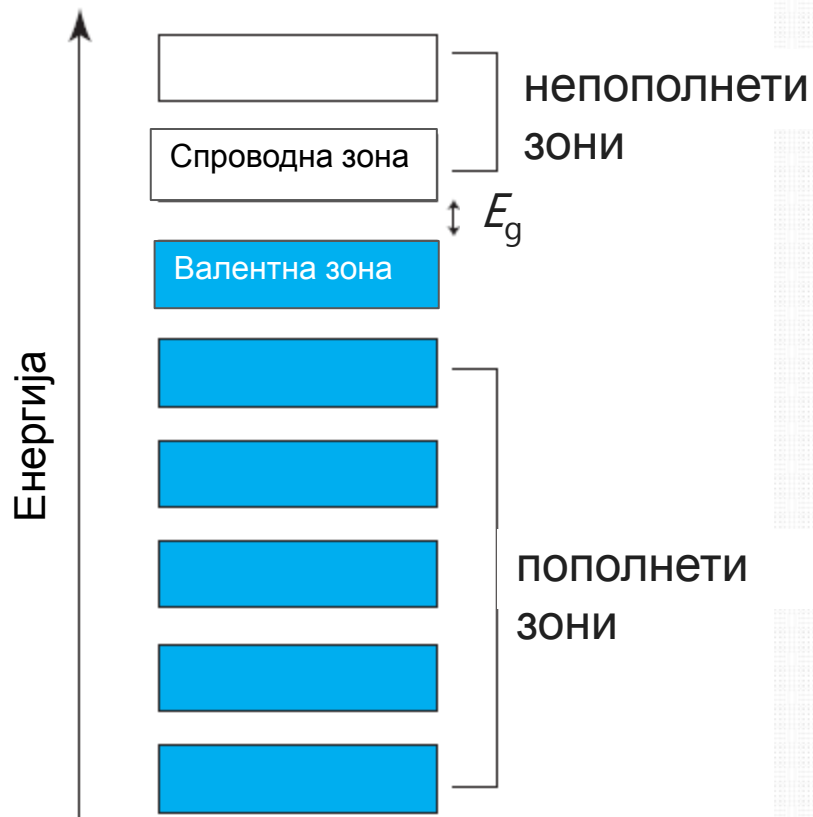
- Детекцијата на специфични хемиски соединенија, релевантни за биомедицинските науки, присутни во смеси е основа на функционирањето на многу уреди (хемиски сензори, биосензори,...)
- Овие реакции се одвиваат на граничната површина
- Нивната брзина може да се подобри со користење на наноматеријали (наместо соодетните макропримероци) заради поголемиот однос површина/волумен!
- Дизајнирање на наноматеријали со специфични површински својства (хемиски или биолошки)
- Активен центар на површината – брава, специфична молекула – клуч



- Нанотехнологијата дава можност за дизајнирање на уреди во кои ќе бидат спакувани повеќе наноматеријали со голема густина на детекциони центри (детекција на повеќе аналити)
- Супермали мултифункционални уреди за детекција на повеќе аналити во исто време.

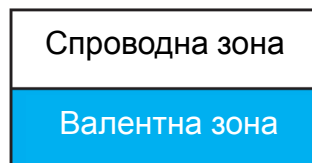
Електрични својства

Електронска структура на макроструктурна цврста фаза



- ❑ Пониските енергетски зони се целосно пополнети со електрони
- ❑ **Валентна зона:** во основната состојба зоната со најголема енергија која делумно или целосно е пополнета со електрони
- ❑ **Спроводна зона:** Непополнетата зона над валентната зона
- ❑ **Енергетска ширина на забранета зона** (band gap, E_g): забранета зона меѓу валентната и спроводната зона

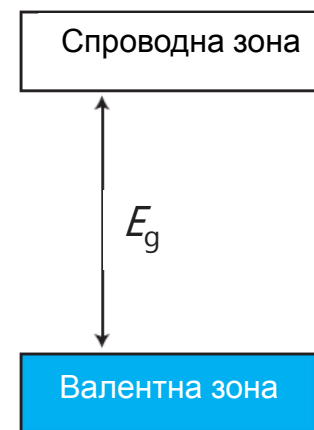
Електрични својства



спроводник



полупроводник



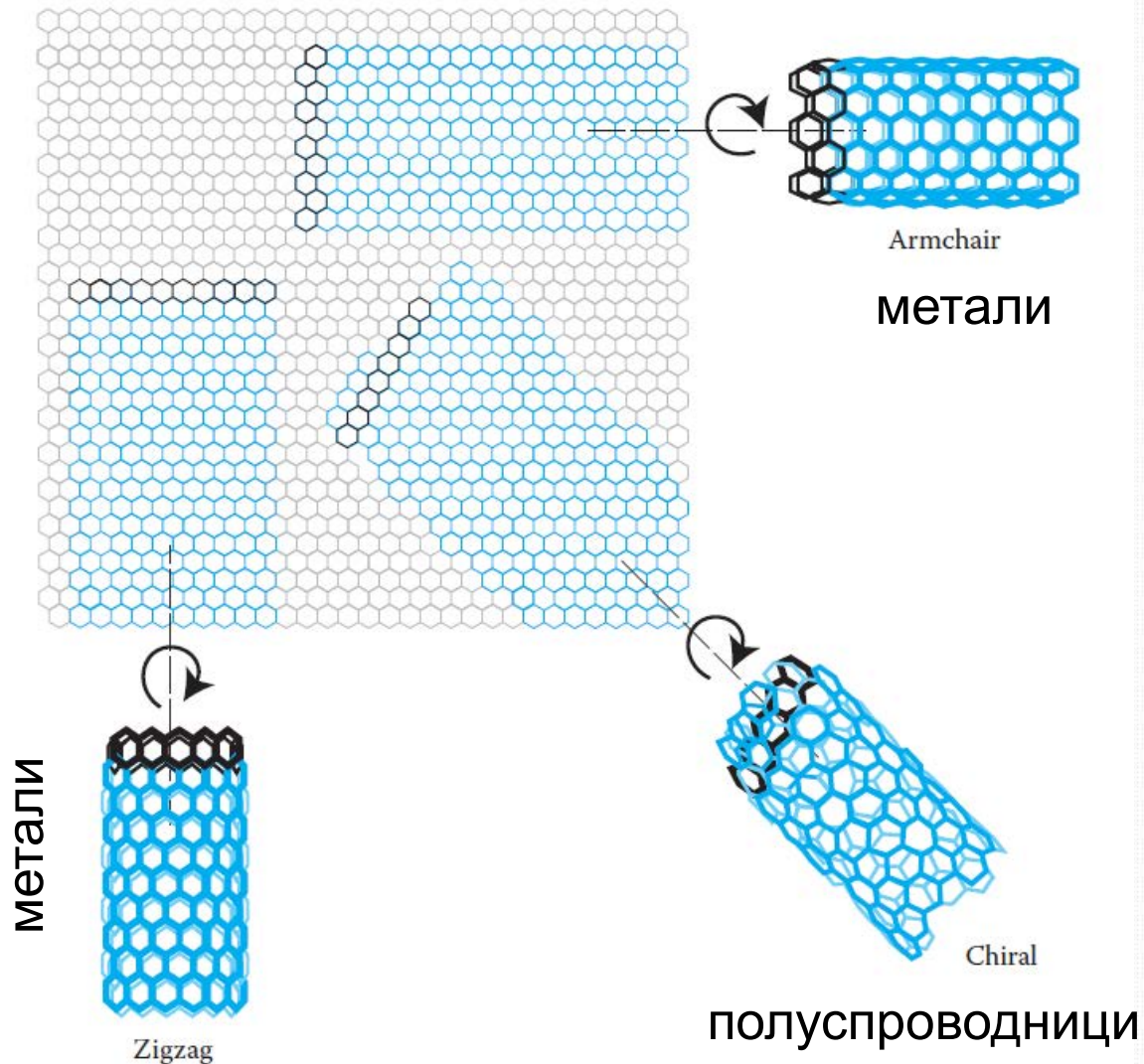
изолатор

Електрични својства

Јаглеродни наноцевки

Електричните својства на јаглеродните наноцевки зависат од:

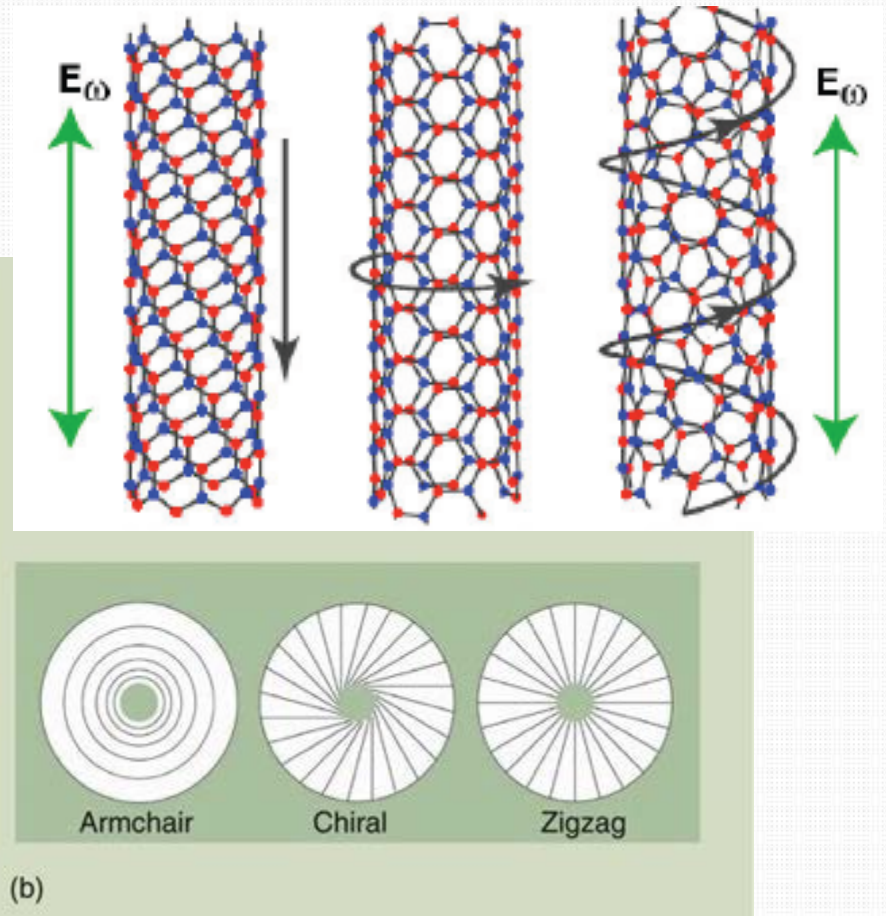
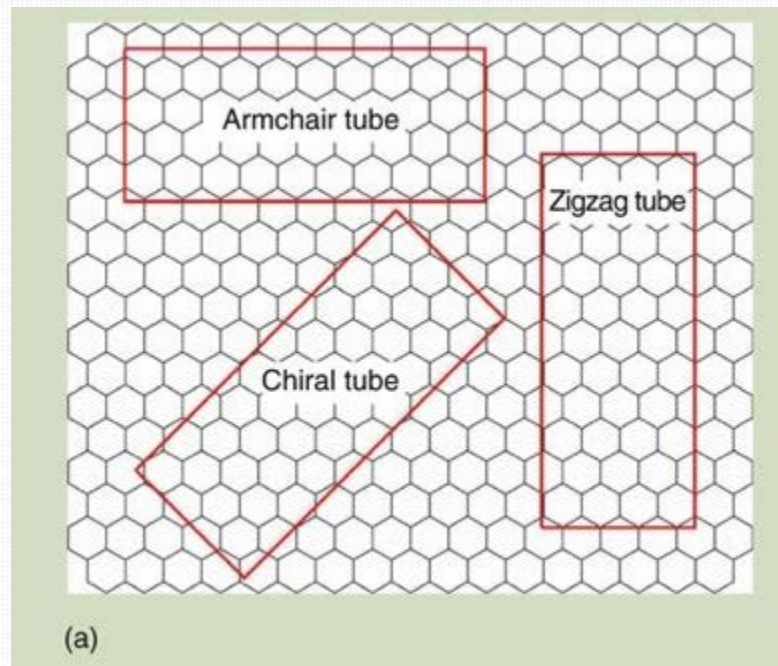
- нивниот дијаметар,
- бројот на сидови,
- како и од начинот на вртење на листот од графен (т.е. хиралноста на наноцевката).



Електрични својства

Јаглеродни наноцевки

Протокот на струја зависи од структурата т.е. хиралноста на наноцевката:



Механички својства



дијамант

графит

јаглеродни
наноцеки

- ❑ Разликата меѓу нано и макро аналозите во поглед на структурата може да резултира со различни механички својства
- ❑ Механичките својства се сензитивни на дефектите во структурата
- ❑ Големиот однос меѓу граничната површина и волуменот може да резултира со својства кои се зависни од интерфејсот како, на пример, пластичност и растегливост.

Механички својства

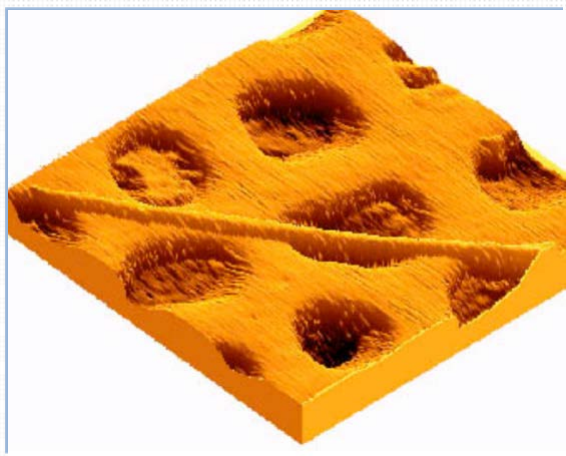
Јаглородни наноцевки



Сериозно дисторзирана наноцевка,
но сеуште не е скршена

- ✓ 100 пати поголема јачина во спредба со челикот, но 6 пати полесни од него
- ✓ Отпорни на удари
- ✓ Еластични, се виткаат под голем агол
- ✓ Погодни за апликации во автомобилската и авионската индустрија
- ✓ Се додава во рекетите (тенис) за да ја подобри јачината, но да не ја зголеми масата
- ✓ Погодни за градежни конструкции (за намалување на последиците при земјотреси)
- ✓ SPM игли

Механички својства Јаглеродни наноцевки

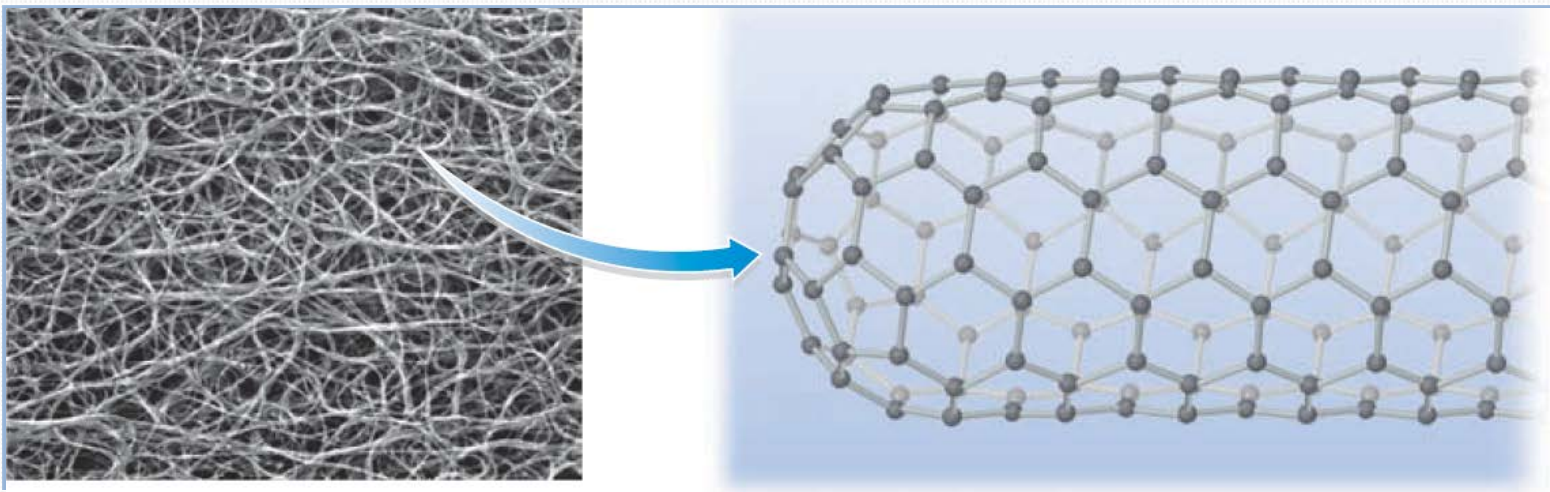


Јаглеродна наноцевка на
порозна керамичка мембрана
(механички мерења со помош на AFM)

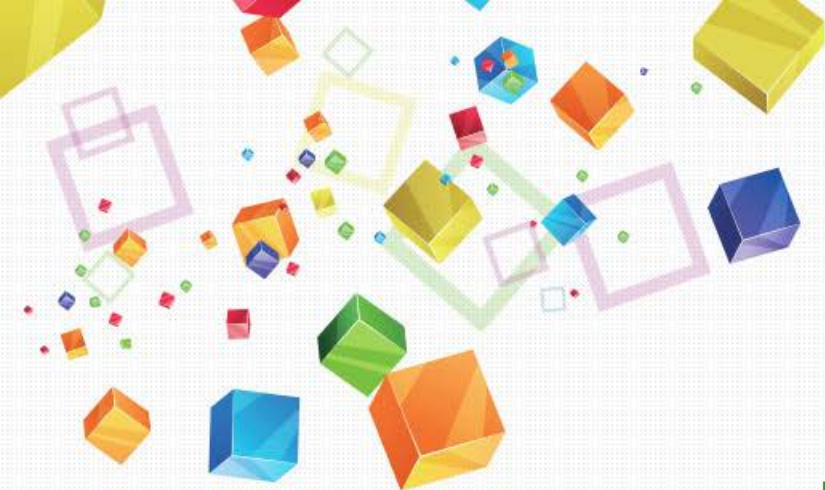
Јачината на јаглеродните цевки:

- Се должи на цилиндричната форма и специфичниот начин на хемиско сврзување (sp^2 хибридизација)
- Се смета дека јачината на јаглеродни наноцевки со многу мал радиус, ќе конвергира кон јачината на дијамант!

Јаглеродна наноцевка



- ✓ Според електричната спроводливост, спроводници или полупроводници
- ✓ Многу поголема (~50 пати) електрична спроводливост од Cu
- ✓ Одлична топлинска спроводливост споредлива со дијамантот (еден од најдобрите топлински спроводници)
- ✓ Многу пати појаки од челикот, а многу полесни од него
- ✓ многу флексибилни
- ✓ примена во автомобилската и авионската индустрија, ракети за тенис, компоненти за велосипед,...
- ✓ потенцијални суперспроводници при температури блиски до собна
- ✓ складирање на водород
- ✓ хемиски и биолошки сензори



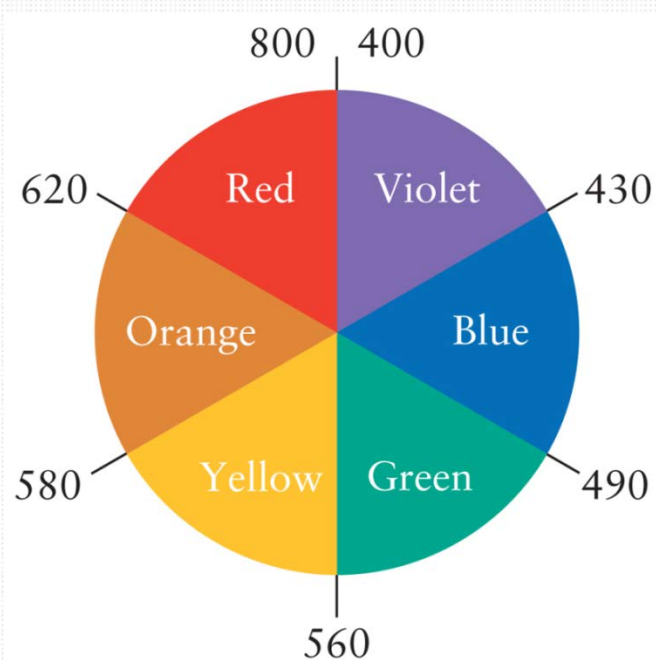
Оптички својства

ВзаеMODEЈСТВО со електромагнетното зрачење

- „Бојата“ на еден материјал зависи од неговото заемнодејството со видливиот дел од ЕМ спектар.

$$I = T + A + R$$

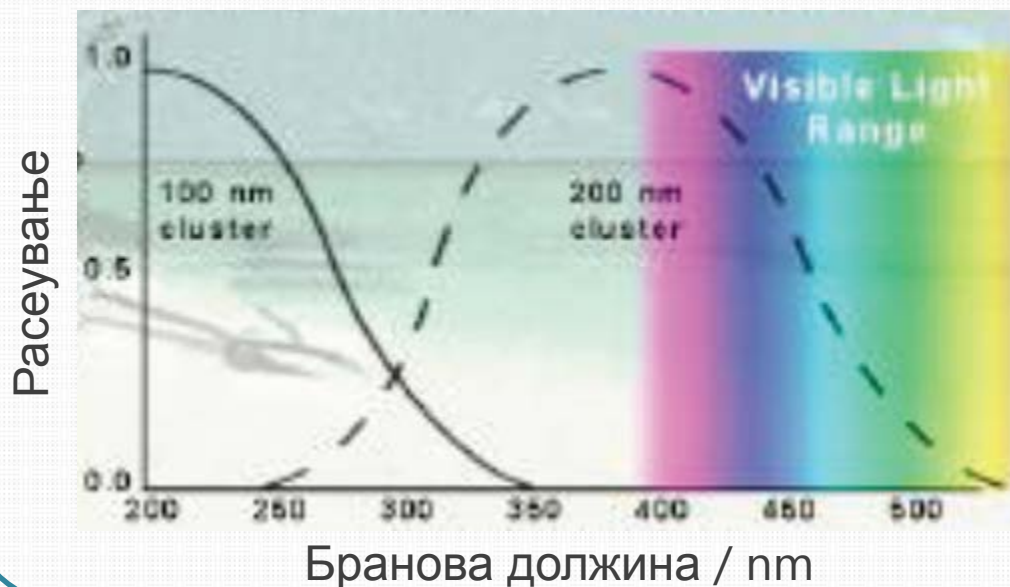
- Со намалување на димензионалноста на материјалот, расеувањето на зрачењето може да биде релевантен фактор за неговата боја (или транспарентност)!
- Расејувањето – физички процес кој **не** вклучува енергетски промени, а зависи од димензиите на честичките (кластери)
- Релевантен кога големината на честичките е споредлива со брановата должина на упадното зрачење.



Оптички својства

ВзаеMODEЈСТВО СО ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОТО ЗРАЧЕЊЕ

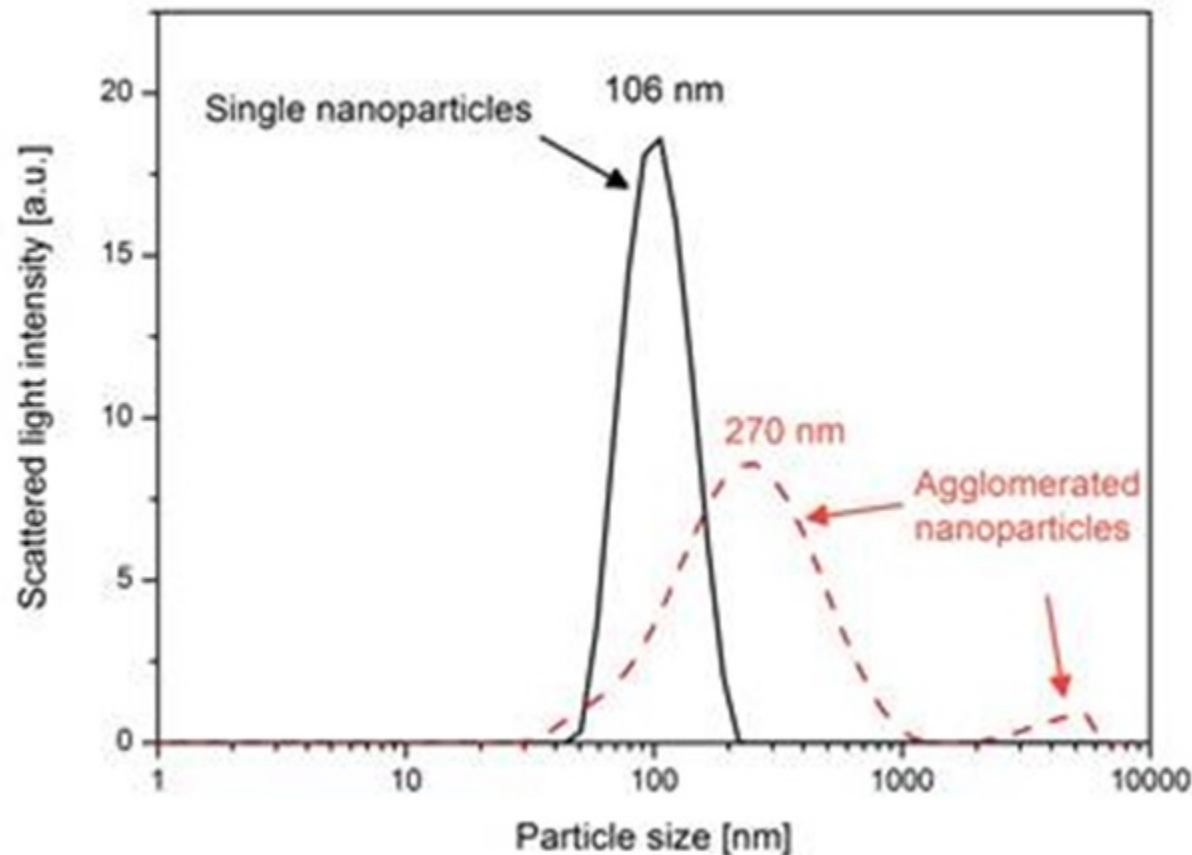
Наночестички од ZnO

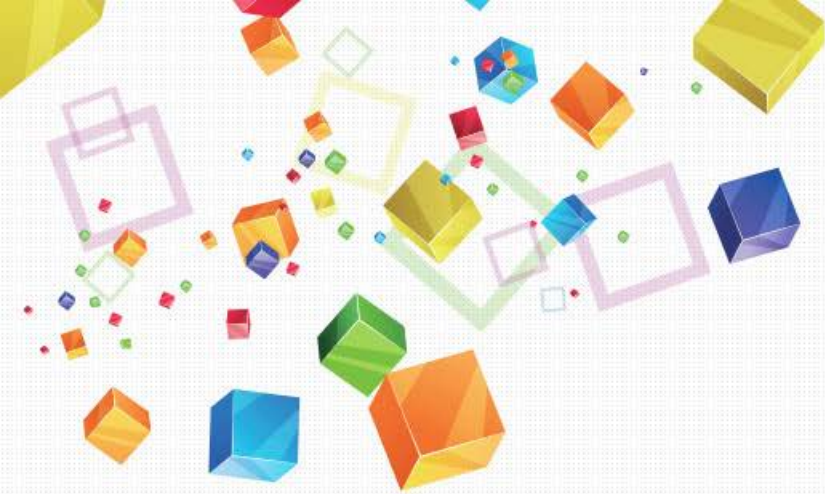


- **Наноструктурен материјал:** значително расејување!
- Максимално расејување кога брановата должина е двојно поголема од наночестичките!

Оптички својства

ВзаеMODEЈСТВО СО ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОТО ЗРАЧЕЊЕ





Оптички својства

ВзаеMODEЈСТВО меѓу наноматеријалите и електромагнетното зрачење

Бојата се должи на	Примери на наноматеријали
Интерференција	• Крилјата на пеперутките (фотонски кристали) • Течни кристали
Расејување (повеќекратно)	• Колоиди (млеко)
Површински плазмони	• Метални наночестички
Квантна флуоресценција	• Полупроводнички квантни точки

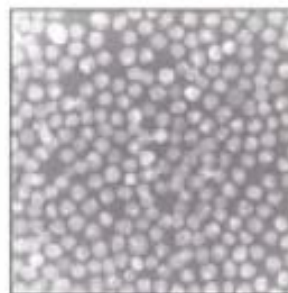
Оптички својства

МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ ВО ДРЕВНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ

Древните „нанотехнолози“, со додавање на многу мало количество на сребро или злато во стаклото, произведувале прозорско стакло со нијанса на црвена или жолта боја.

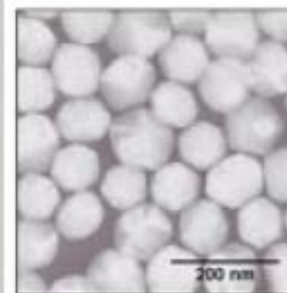
честички од злато во стакло

Size*: 25 nm
Shape: sphere
Color reflected:



честички од сребро во стакло

Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected



Оптички својства

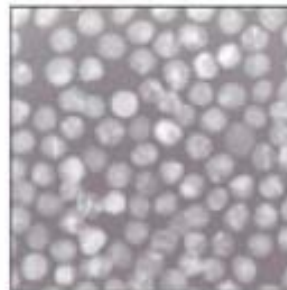
МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ ВО ДРЕВНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ

Доколку древните уметници знаеле да ја контролираат формата и големината на честичките, користејќи ги истите метали (сребро и злато), би можеле да добиваат стакло и со други бои.

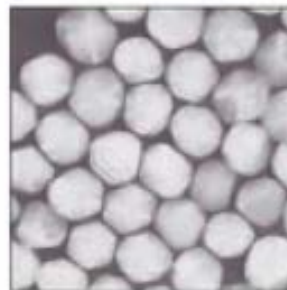
честички од злато во стакло

честички од сребро во стакло

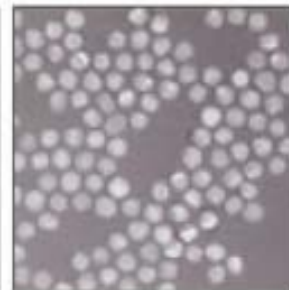
Size*: 50 nm
Shape: sphere
Color reflected:



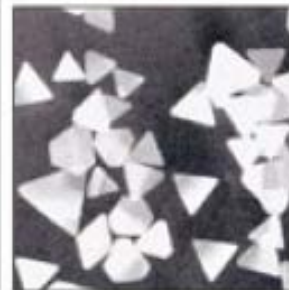
Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size*: 40 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size*: 100 nm
Shape: prism
Color reflected:



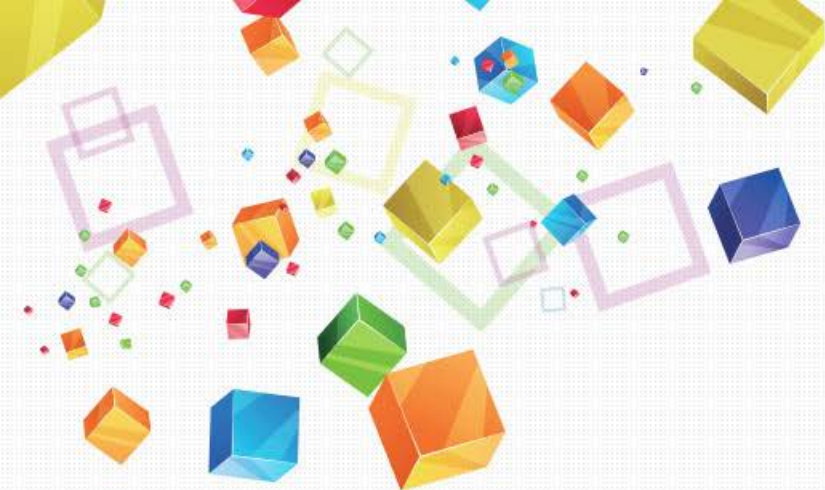
Оптички својства

МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ ВО ДРЕВНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ



Lycurgus cup
(музејски експонати)

- ❑ Потекнува од времето на Римската империја
- ❑ Стаклото има зелена боја во рефлексција, а црвена во трансмисија!
- ❑ Црвената боја од наночестичките од злато!



Оптички својства

МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ ВО ДРЕВНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ



- ❑ XVII век, Andreas Cassius (Германија)
- ❑ Декорација на стакло и порцелан
- ❑ Purple of Cassius: колоиден систем кој вклучува SnO и наночестички од Au
- ❑ Richard Zsigmondy, Нобелова награда за хемија, 1925!

Музејски примероци од стакло
обоени со Purple of Cassius

Оптички својства

МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

Резултатот е....

Голема апсорпција во видливиот дел од спектарот !



макрозлато



наноозлато

Металните наночестички може да имаат бои кои **не се карактеристични за соодветните макроаналозите**, а зависат од формата, големината и опкружувањето на наночестичките!

Оптички својства

МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

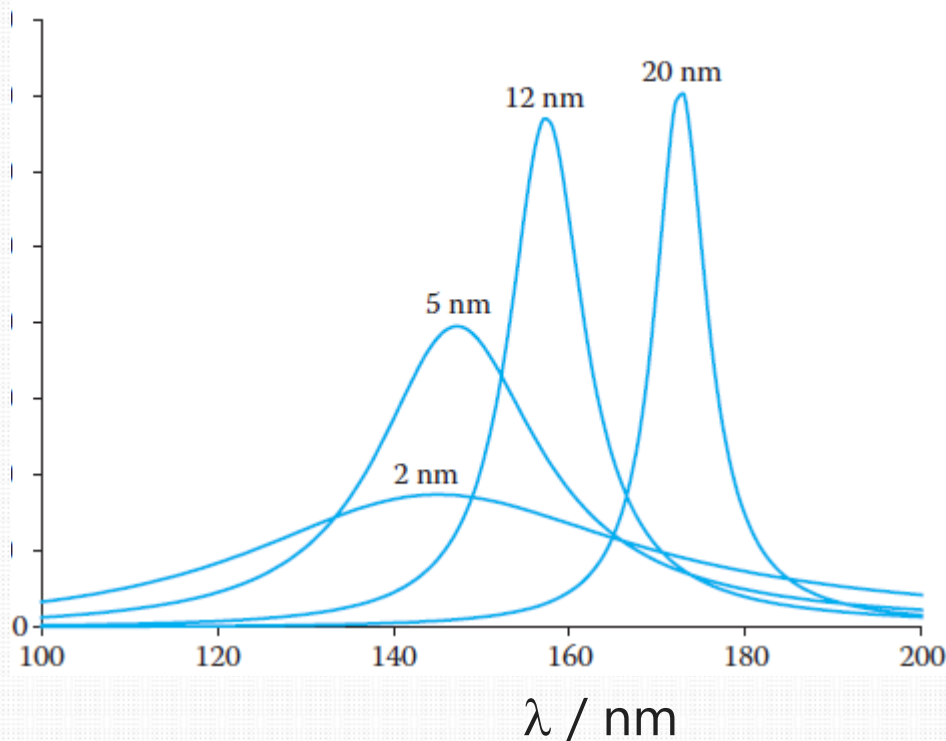
Со намалување на димензиите на металната наночестичка:

- Апсорпциониот максимум се поместува кон пониски бранови должини (повисоки енергии)
- Висината на апсорпциониот пик се намалува, а неговата полуширина се зголемува!

Ефекти поврзани со формата:

- *Сферни* наночестички: еден апсорпционен максимум
- *Несферни* наночестички (пр. во форма на стапчиња): два апсорпциони максимуми
- Core@shell (диелектрик@метал) наночестички: апсорпционен максимум поместен кон поголеми бранови должини (во споредба со core NPs)

Сферни честички од Al
(во воздух)

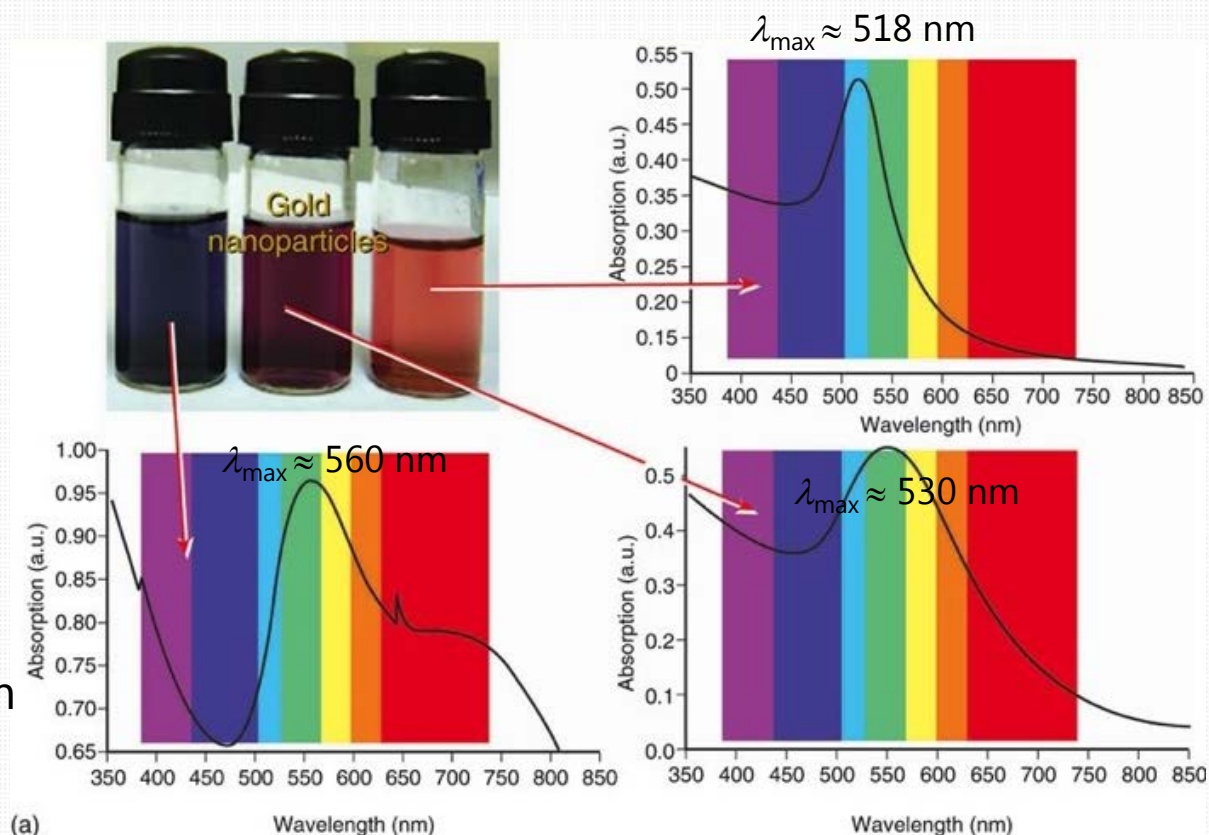


Оптички својства МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

Оптички спектри на колоиди од сферни наночестички од злато со различна големина ($d < 20 \text{ nm}$)

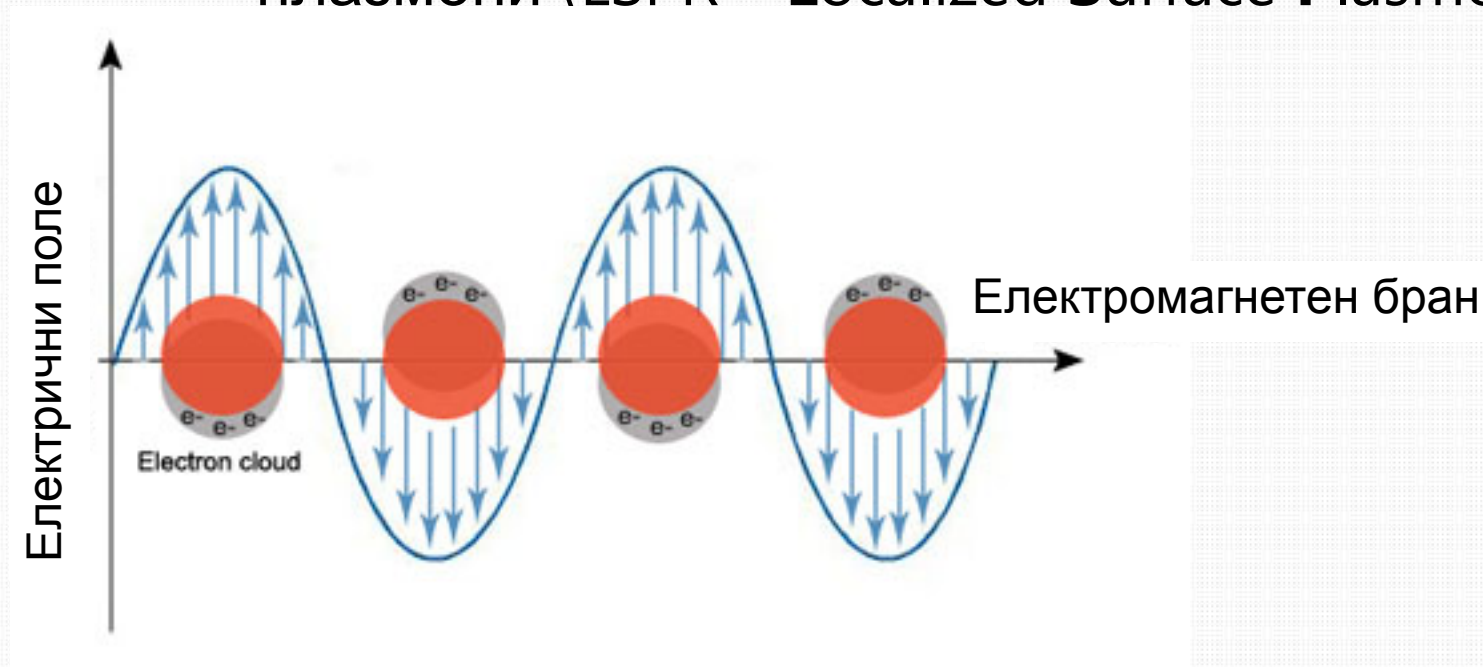
Сферни Au NPs :

- со $d \approx 6\text{-}20 \text{ nm}$: ги апсорбираат пократките бранови должини, но не ја апсорбираат црвената линија!
- со $d \approx 20\text{-}25 \text{ nm}$: апсорпциониот пик се шири и се поместува кон подоги бранови должини. Бојата се менува од црвена кон виолетова до...
- бледо сина при $d \approx 160 \text{ nm}$
- честичките со $d > 160 \text{ nm}$: жолта (златна) боја



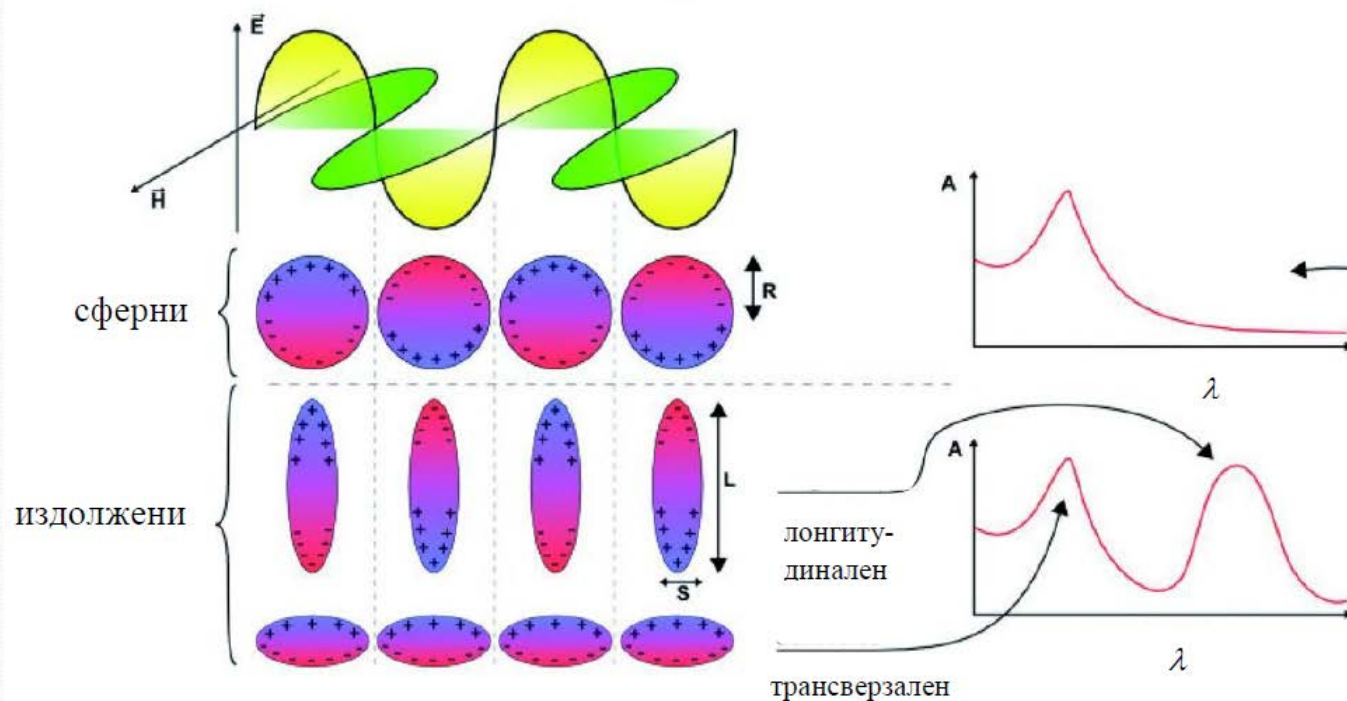
Оптички својства МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

Резонанција на локализирани површински
плазмони (LSPR – **L**ocalized **S**urface **P**lasmon



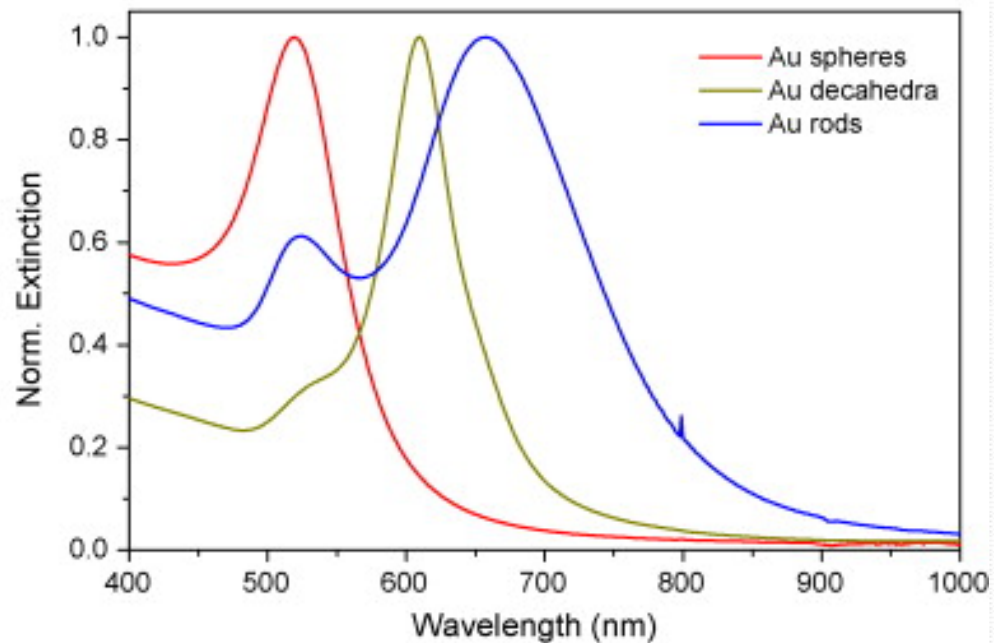
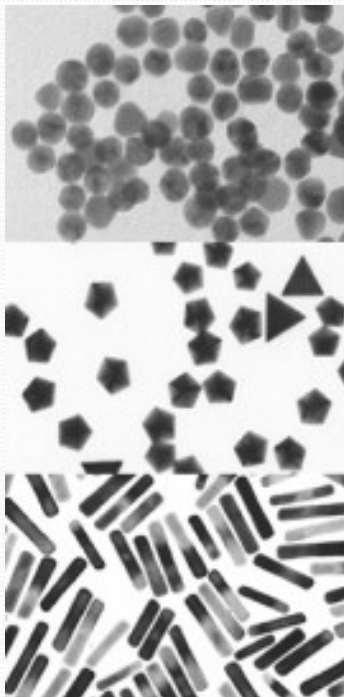
Оптички својства МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

Резонанција на локализирани површински плазмони
(LSPR – **L**ocalized **S**urface **P**lasmon **R**esonance)



Оптички својства МЕТАЛНИ НАНОЧЕСТИЧКИ

Резонанција на локализирани површински плазмони
(LSPR – **L**ocalized **S**urface **P**lasmon **R**esonance)



Оптички спектри на колоиди од
наночестички од злато со различна форма

Оптички својства КВАНТНИ ТОЧКИ (QDs)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈА КАЈ КВАНТНИ ТОЧКИ ОД CdSe:

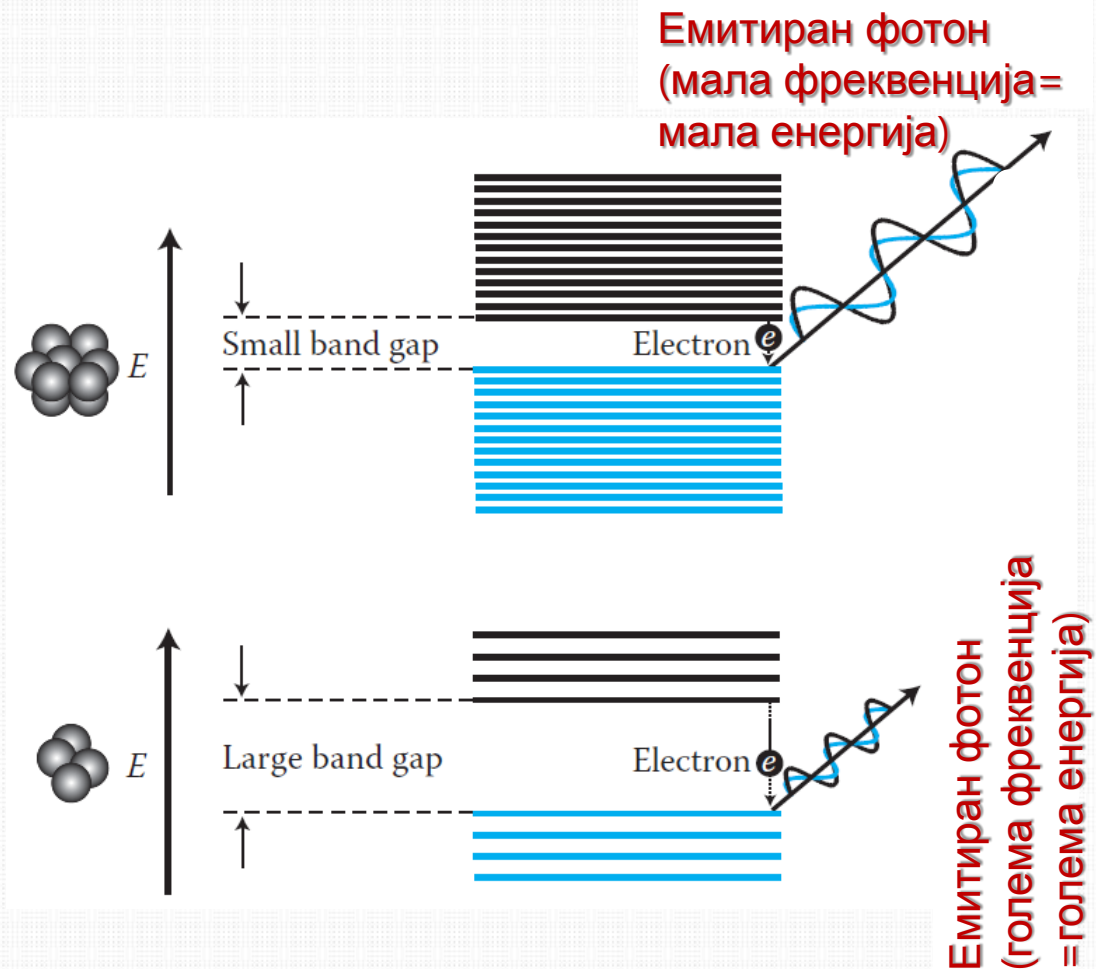


Ист материјал (CdSe QDs) емитира различни бои во зависност од големината на квантните точки

Оптички својства

КВАНТНИ ТОЧКИ (QDs)

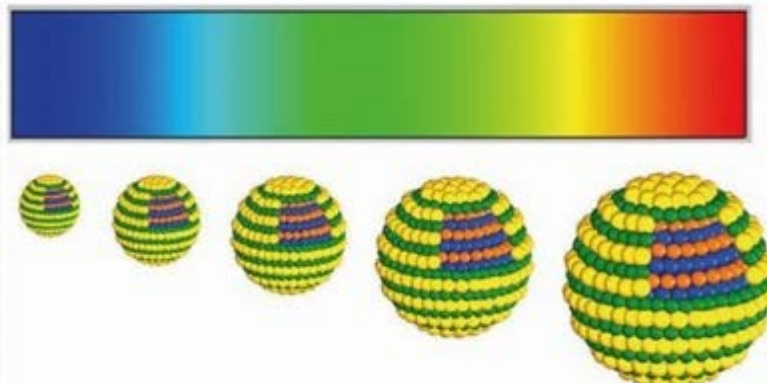
- ❑ Енергијата на емитираниот (или апсорбираниот) фотон зависи од големината на квантните точки.
- ❑ Границите на релевантната забранета енергетска зона може да се подесуваат!
- ❑ Значи, ја контролираме енергијата на емитираните (или апсорбирани) фотони!



Оптички својства

КВАНТНИ ТОЧКИ (QDs)

Колку што квантната точка е помала, толку брановата должина на емитираното (или апсорбирано) зрачење е помала !



- ❑ **Квантните ефекти** се причината заради која апсорпцијата или емисијата на зрачење (при флуоресценција) се поместува кон поголеми енергии (**blue shift**) со намалување на димензиите!
- ❑ Голема потенцијална примена на квантните точки со оптички својства кои може да се подесуваат како, на пример, за означување и следење на биолошки честички (CdSeQDs во канцерогени клетки), производство на бои, екрани,...)

Оптички својства

Од бели до транспарентни материјали

Крема за сончање која содржи честички од ZnO и TiO_2 (~200 nm или поголеми)

- ✓ Го апсорбира UV зрачењето ($E_g > 3 \text{ eV}$)
- ✓ Го расејува зрачењето од видливиот дел на електромагнетниот спектар
- ✓ Бела боја! Одлични бели пигменти!
- ✓ За мали деца и возрасна популација со сензитивна кожа



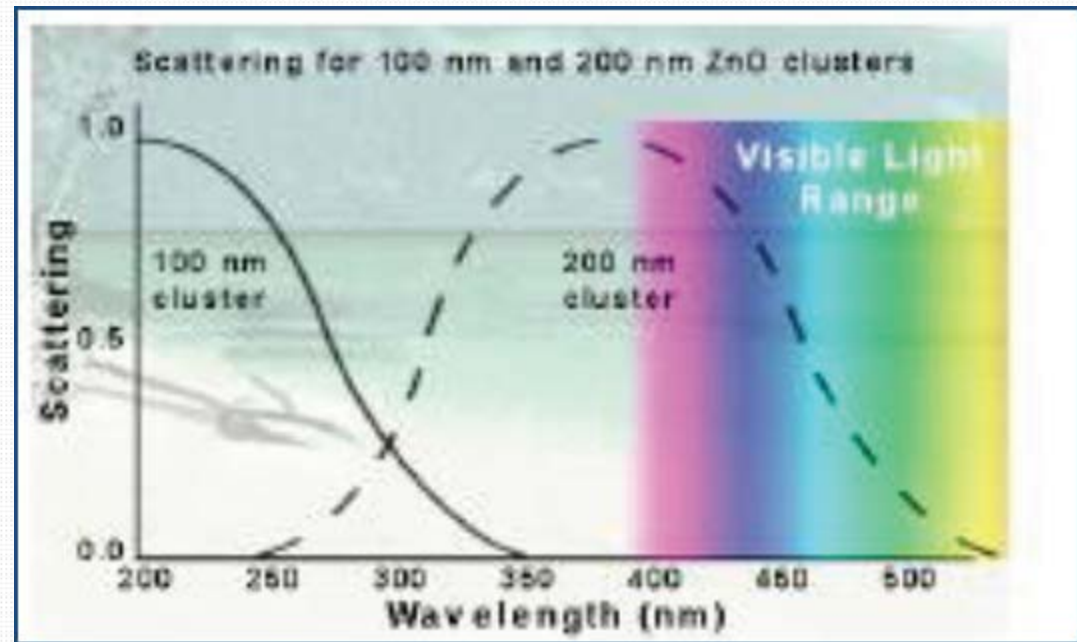
Крема за сончање која содржи наночестички од ZnO и TiO_2 (~100 nm)

- ✓ Го апсорбира UV зрачењето
- ✓ Не го расејува зрачењето од видливиот дел на електромагнетниот спектар
- ✓ Транспарентна!
- ✓ Потенцијалните негативни ефекти врз човечкото тело е предмет на истражување!

Оптички својства

Од бели до транспарентни материјали

Последната генерација на транспарентни креми за сончање се темели на примена на наночестички од ZnO и TiO_2 .



Расејување во случајот на кластери од ZnO со димензи и ~ 100 nm и 200 nm