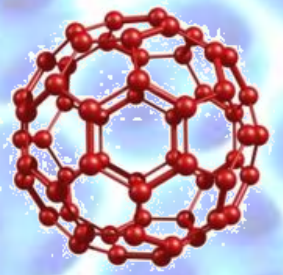
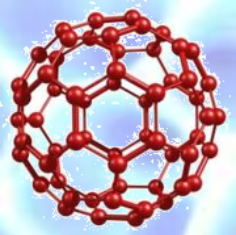


Лекция 3

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ



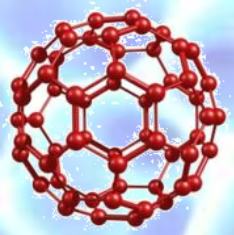
Элемент - способен образовывать длинные цепочки

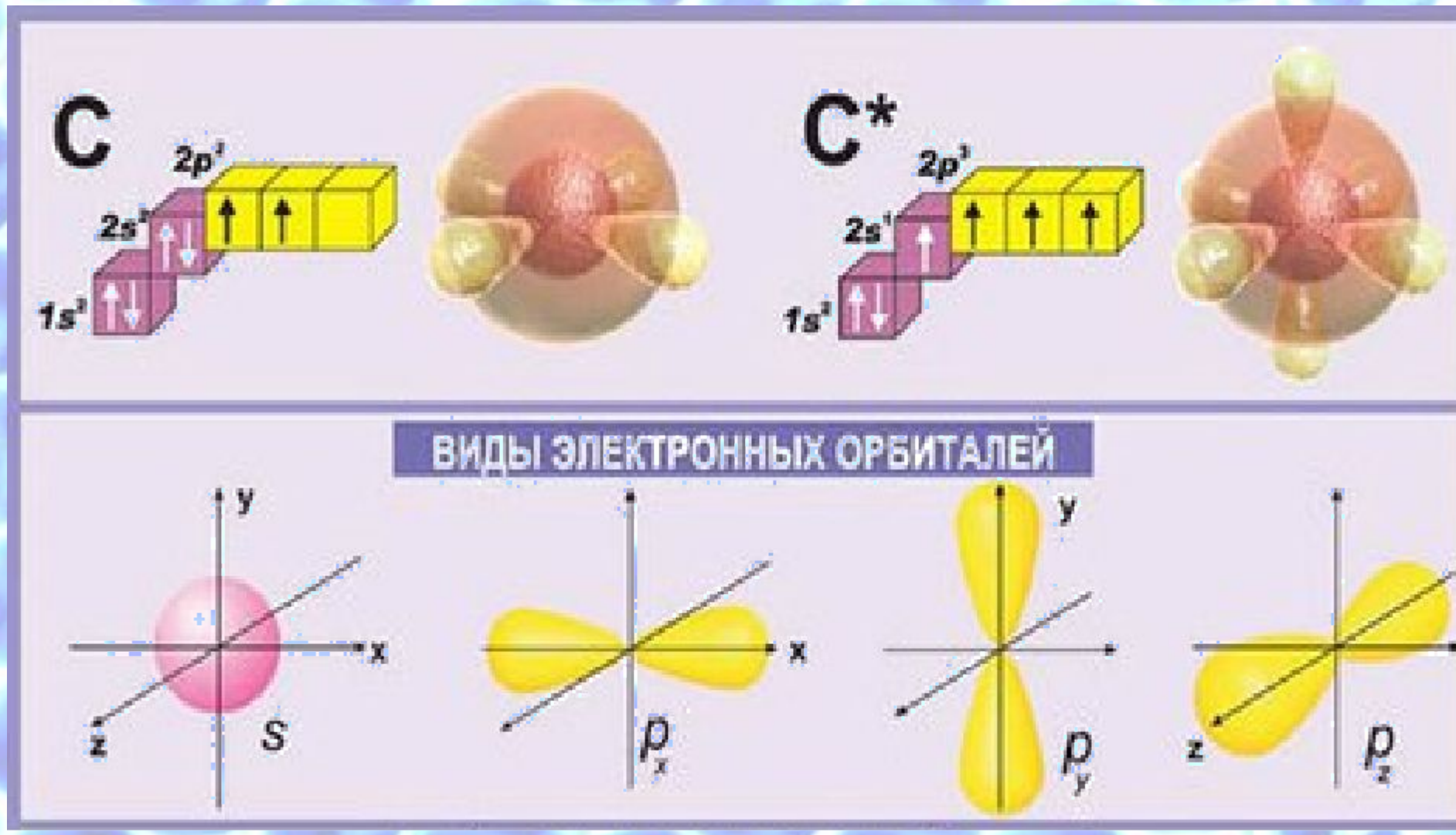
Энергии гомоядерных связей (кДж/моль)

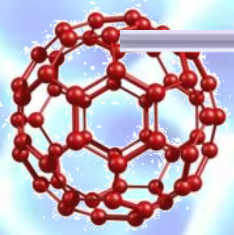
Химическая связь	C-C	N-N	O-O	Si-Si	P-P	S-S
Энергия связи	348	163	146	226	201	264

Энергии связей углерод-углерод (кДж/моль)

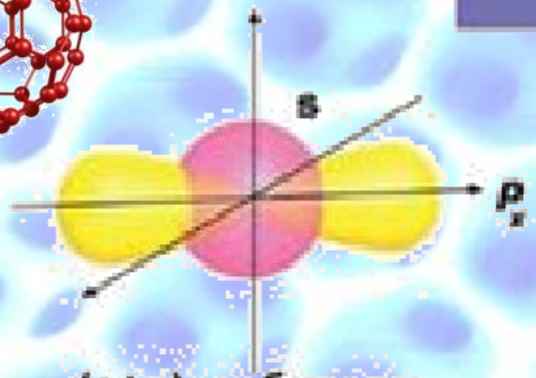
Химическая связь	C-C	C=C	C≡C
Энергия связи	348	612	838
Гибридное состояние атома углерода	sp^3	sp^2	sp



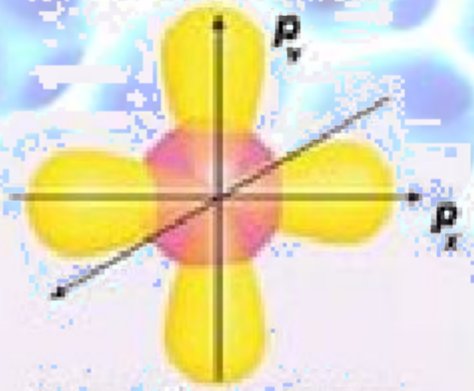

C
2p²
2s²
1s²
C*
2p³
2s¹
1s²
ВИДЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ
y
x
z
s
x
p_x
y
p_y
z
p_z



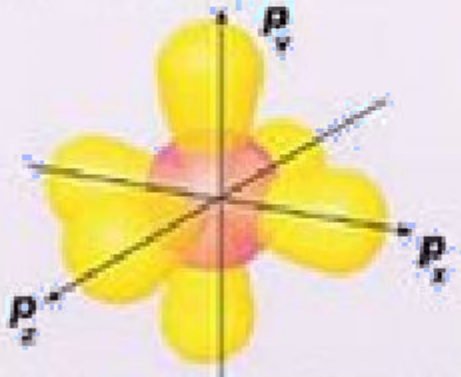
ВИДЫ ГИБРИДИЗАЦИИ



(s+p)–орбитали



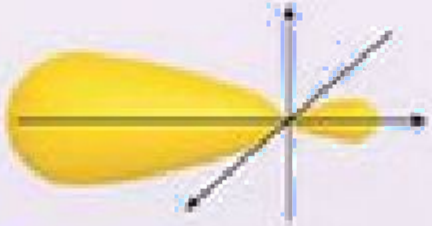
(s+p+p)–орбитали



(s+p+p+p)–орбитали

sp–орбиталь

sp^2–орбиталь



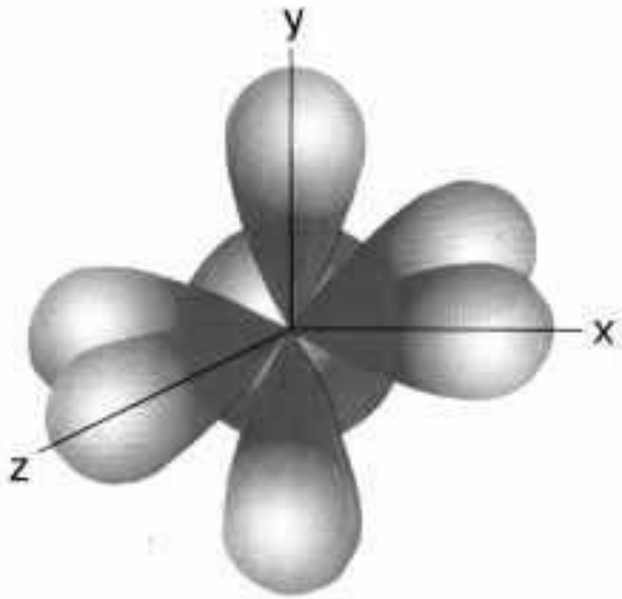
sp^3–орбиталь

две *sp*–орбитали

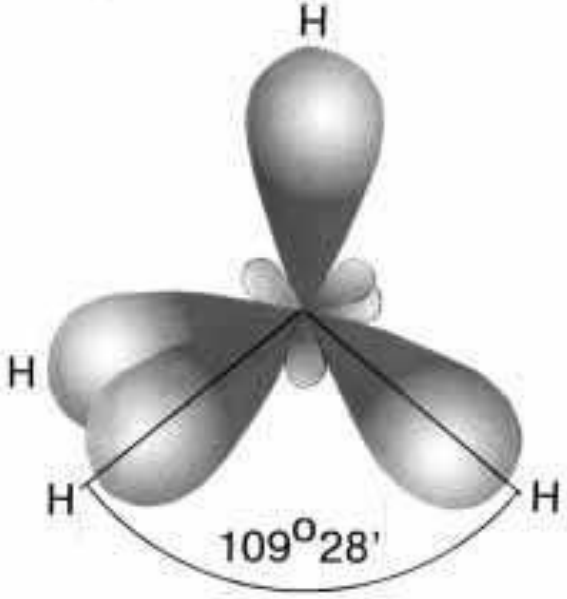
три sp^2–орбитали

четыре sp^3–орбитали

Метан

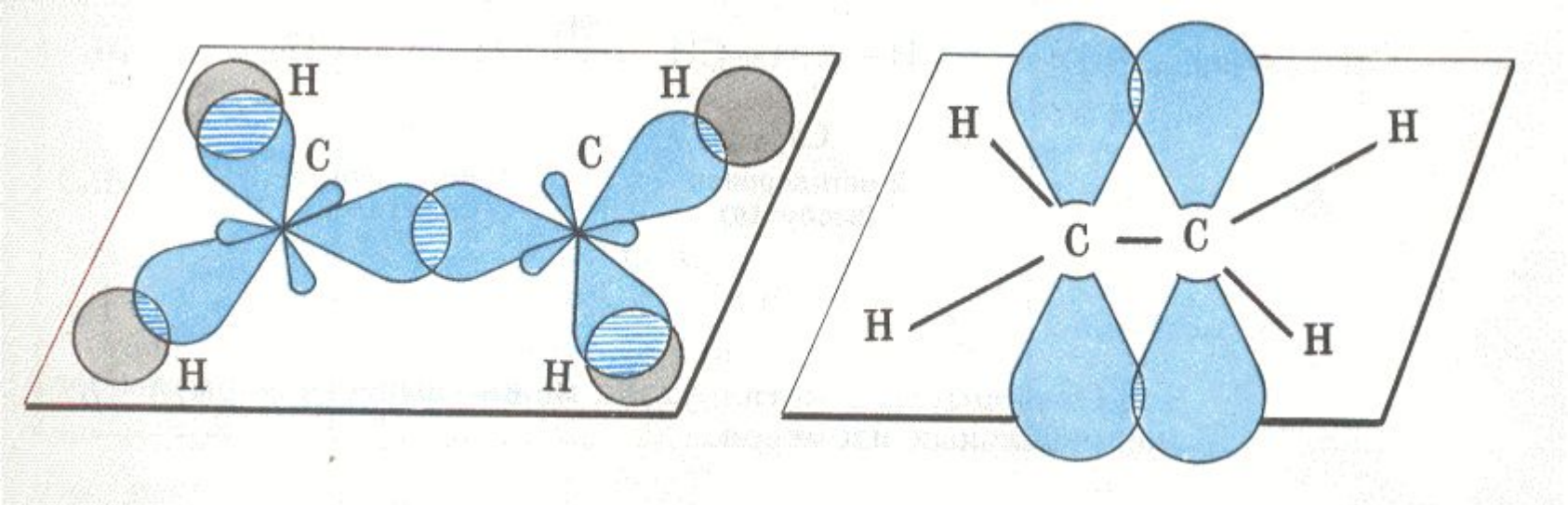


$(s+p_x+p_y+p_z)$-орбитали атома углерода в возбужденном состоянии

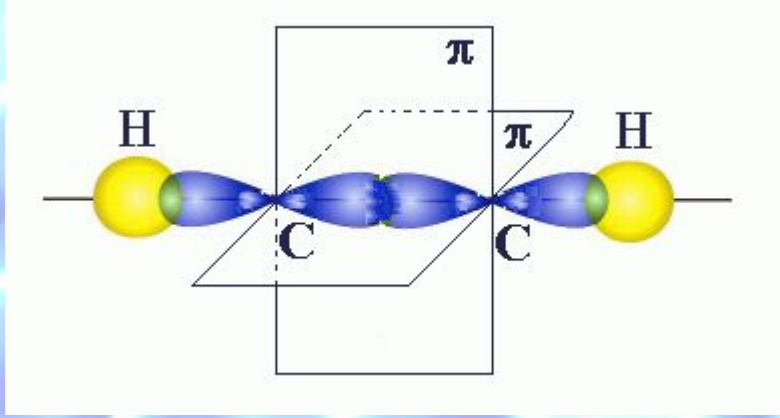


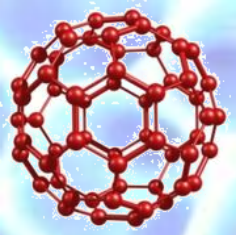
четыре sp^3-гибридные орбитали молекулы CH_4

Этилен, угол 120 град

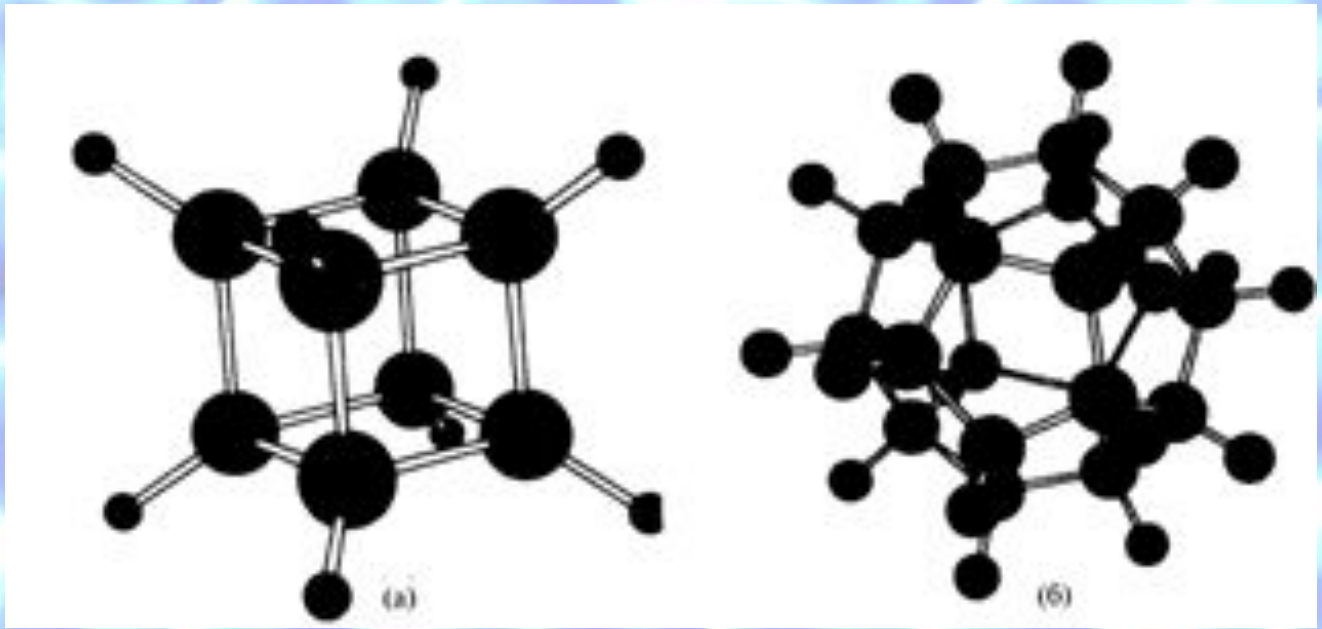


Ацетилен, угол 180 град

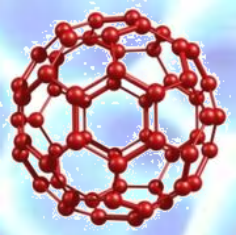




[illegible] 108-110). Кубан (усол 90 град)

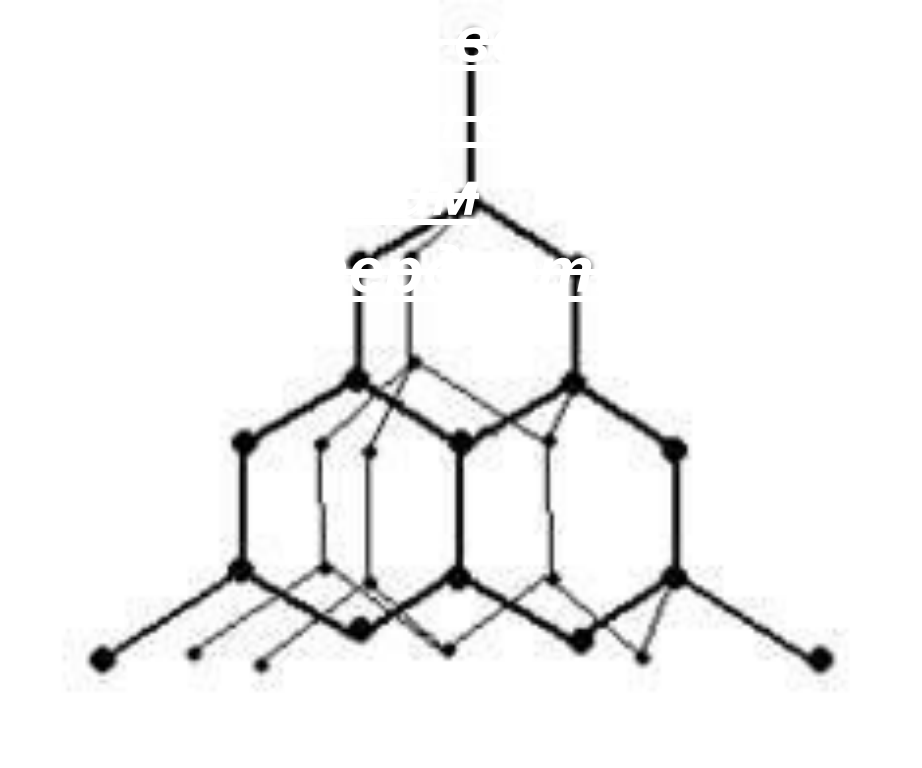


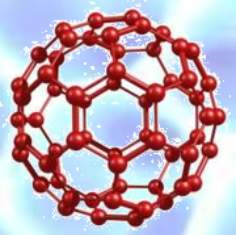
Кубан — химическое соединение с формулой C8H8, каркасный углеводород, атомы углерода которого расположены в пространстве в углах куба. Впервые получено в 1964 году. Патентные ограничения истекли в 2010 году. Ультрасовременный молекулу C20H20 додекаэдрической формы, которая образована соединением



Алмаз sp^3

Каждый атом углерода в алмазе окружен четырьмя другими, расположенными от него в направлении от центра в тетраэдрее к вершинам. Расстояние между атомами в тетраэдрах равно 0,154 нм, [illegible] связей одинакова. Таким об[illegible] алмазе «упакованы» очень [illegible] объясняется его исключит[illegible]

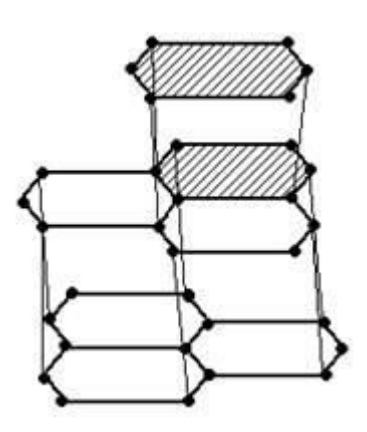


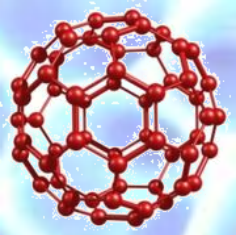


Графит sp^2

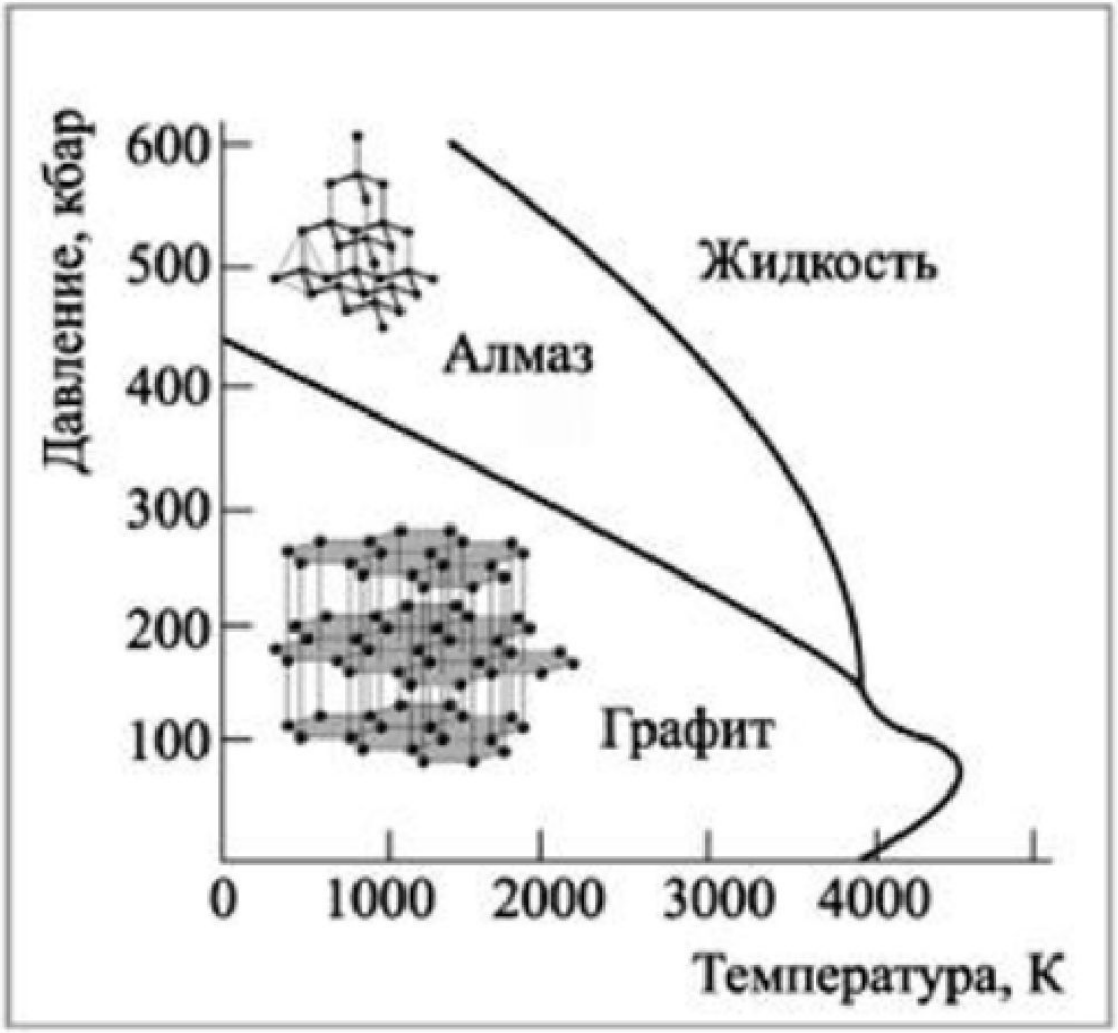
Углы между направлениями связей равны 120 градусов. В результате образуется сетка, состоящая из правильных шестиугольников. Расстояние между соседними ядрами атомов углерода внутри слоя составляет 0,142 нм.

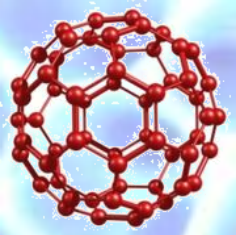
Графит имеет низкую механическую [illegible] а легко расщепляется на чешуйки, кот[illegible] по себе очень прочны.



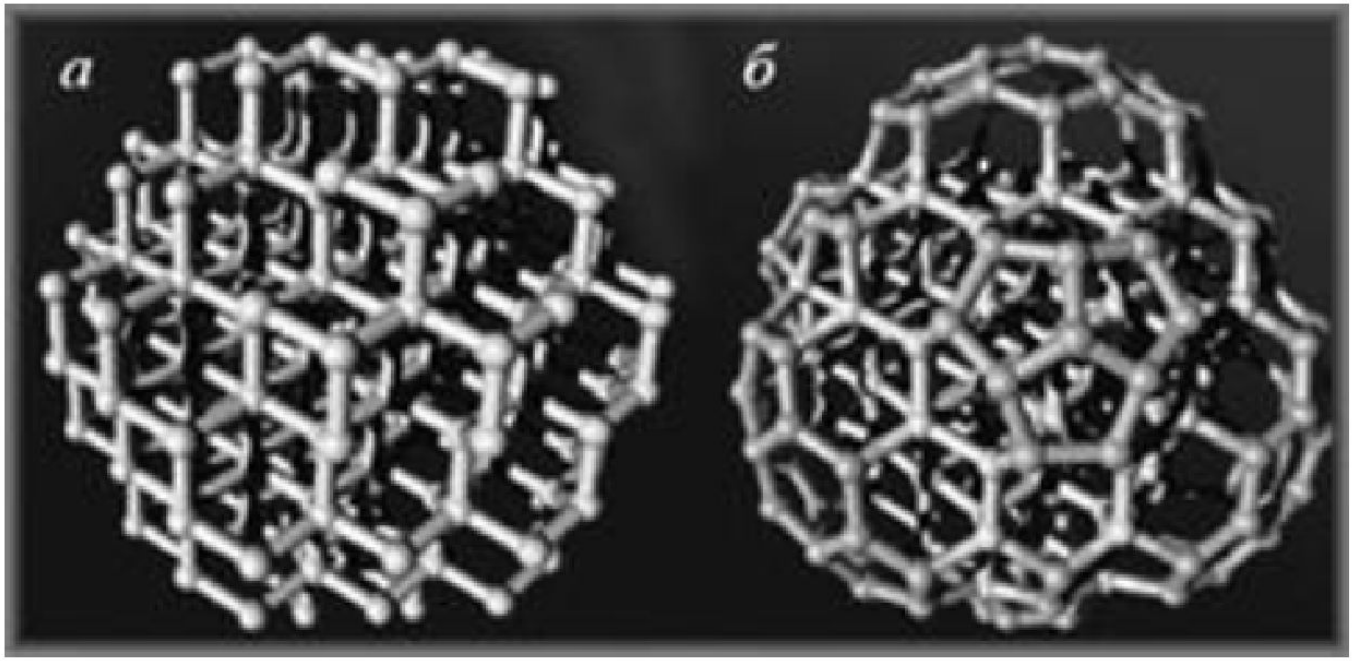


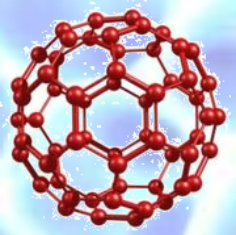
устойчивых аллотропных формы





Наноалмазы

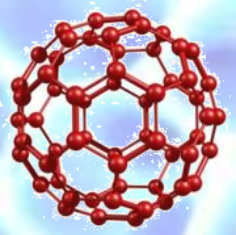




Наноалмазы

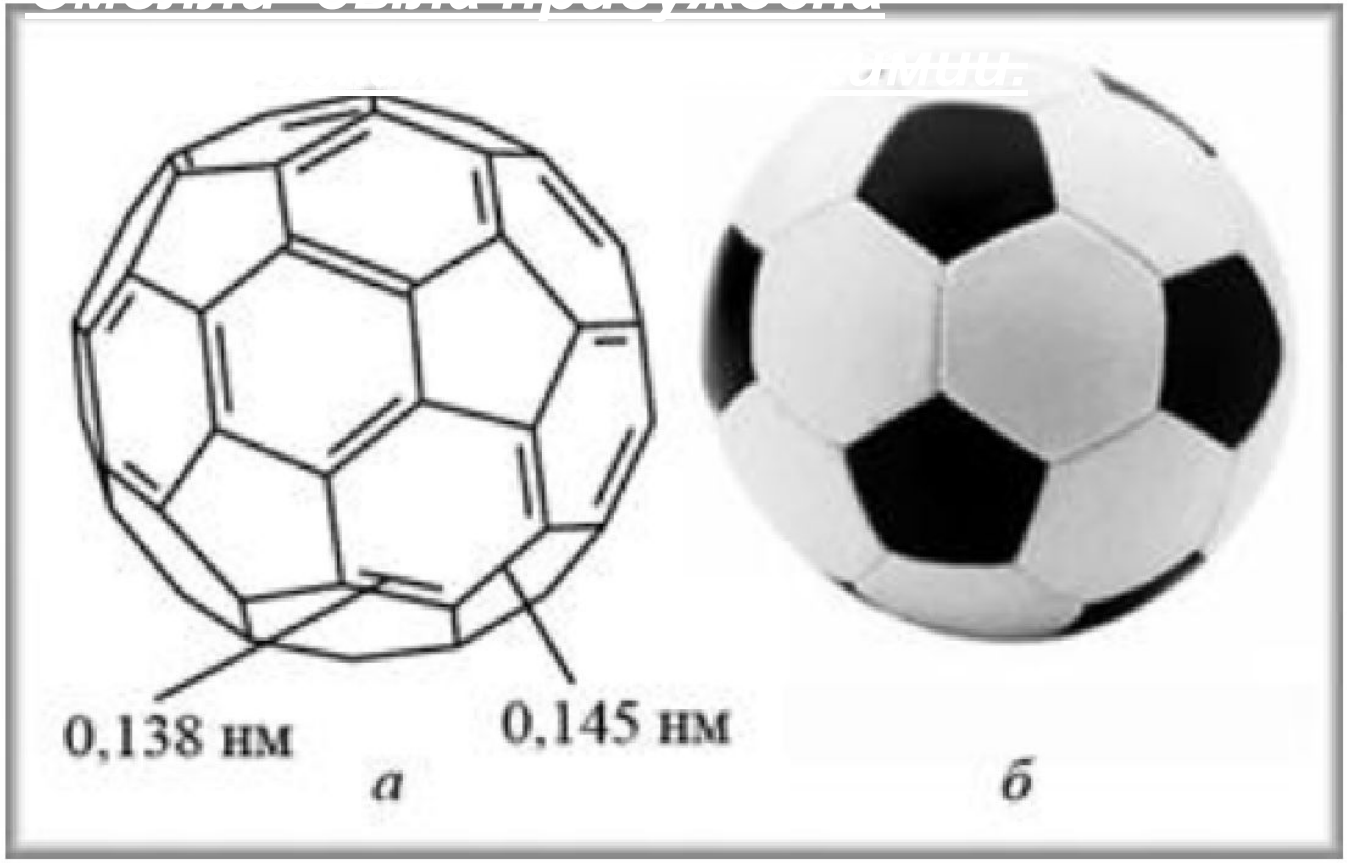
Теплоты образования алмаза и наноалмаза

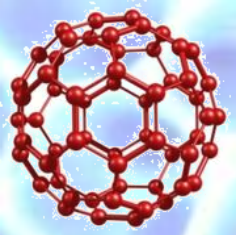
Вид алмаза	$Q_{обр}$(298 К), кДж/моль	$\Delta H_{обр}$(298 К), кДж/моль
Обычный алмаз	–1,8	+1,8
Наноалмаз (5 нм)	+4,0	–4,0



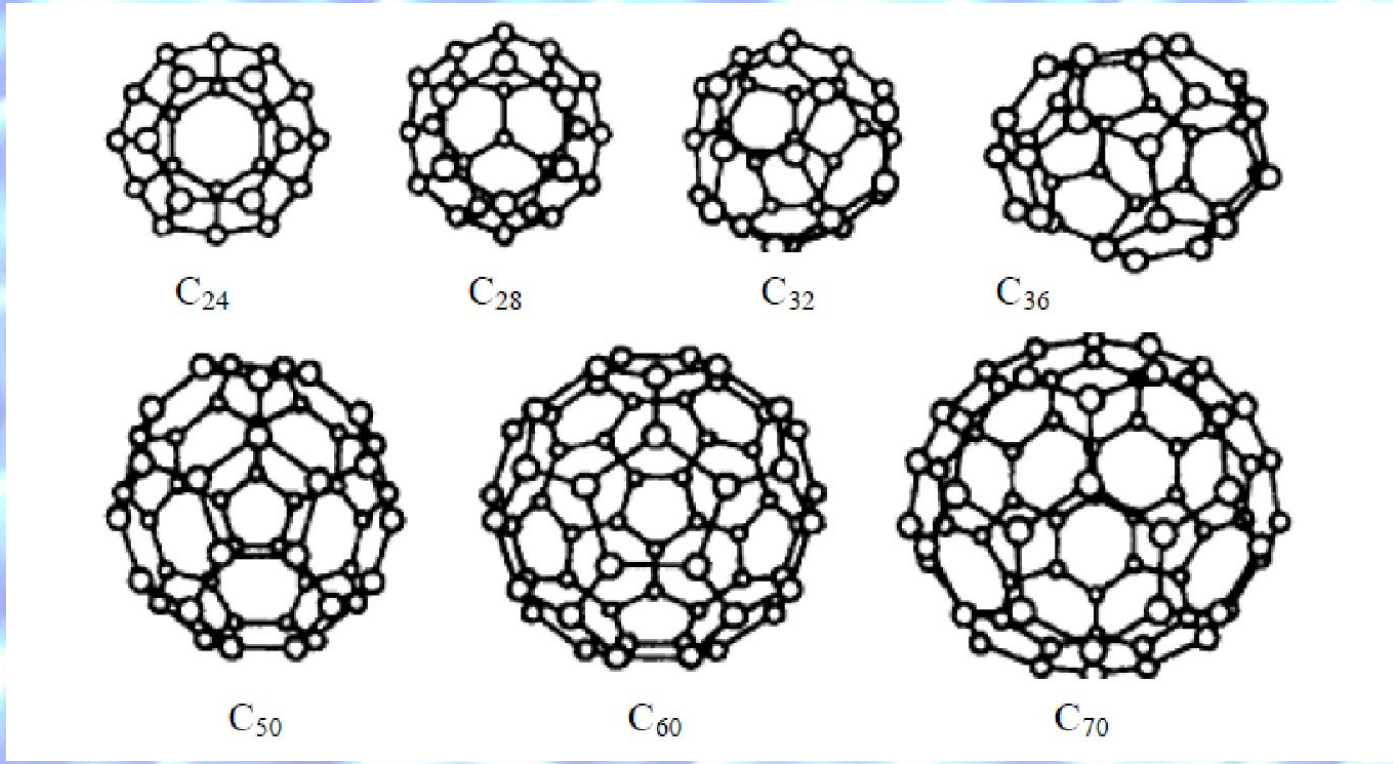
Бакминстера (buckyballs)

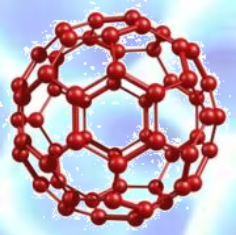
В 1996г. первооткрывателям фуллеренов Р.Керл, Х.Крото, Р.Смолли, Э.Нобелевская премия.





Разновидности фуллеренов





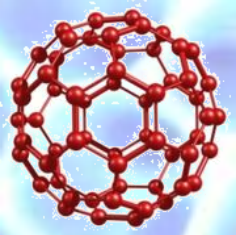
Сверхпроводимость

Молекулярные кристаллы фуллеренов - полупроводник

В начале 1991 г. было установлено, что легирование твердого C60 небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала

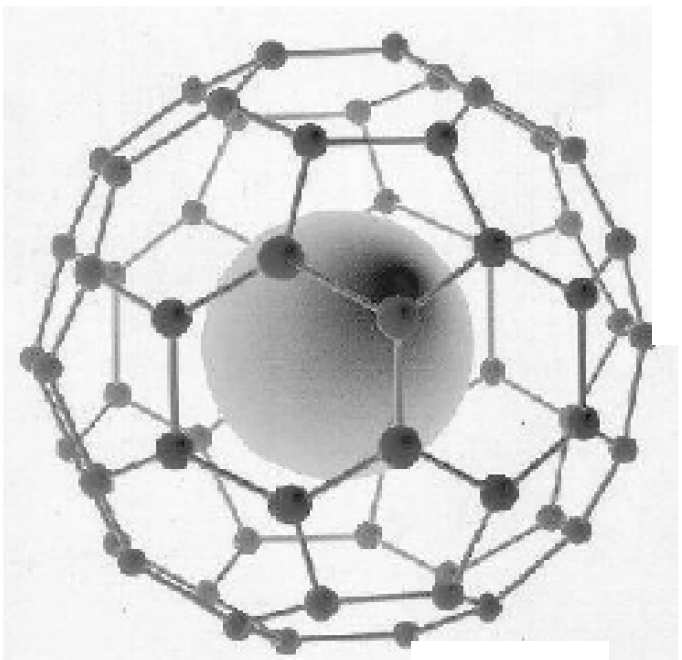
соединения типа K_3C_{60} и Rb_3C_{60} являются сверхпроводниками

температурах перехода в сверхпроводник



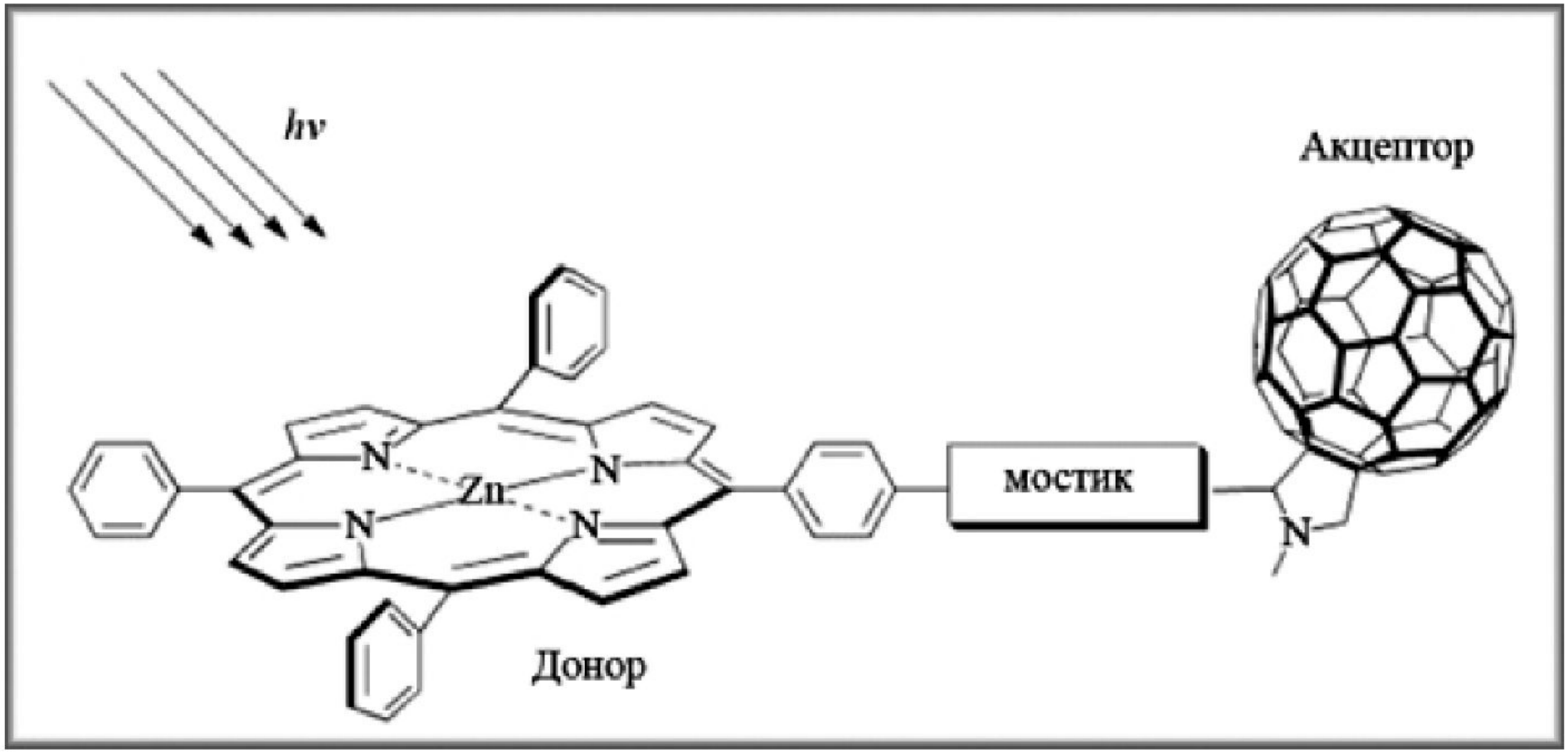
Возможность инкапсулирования радиоактивных элементов

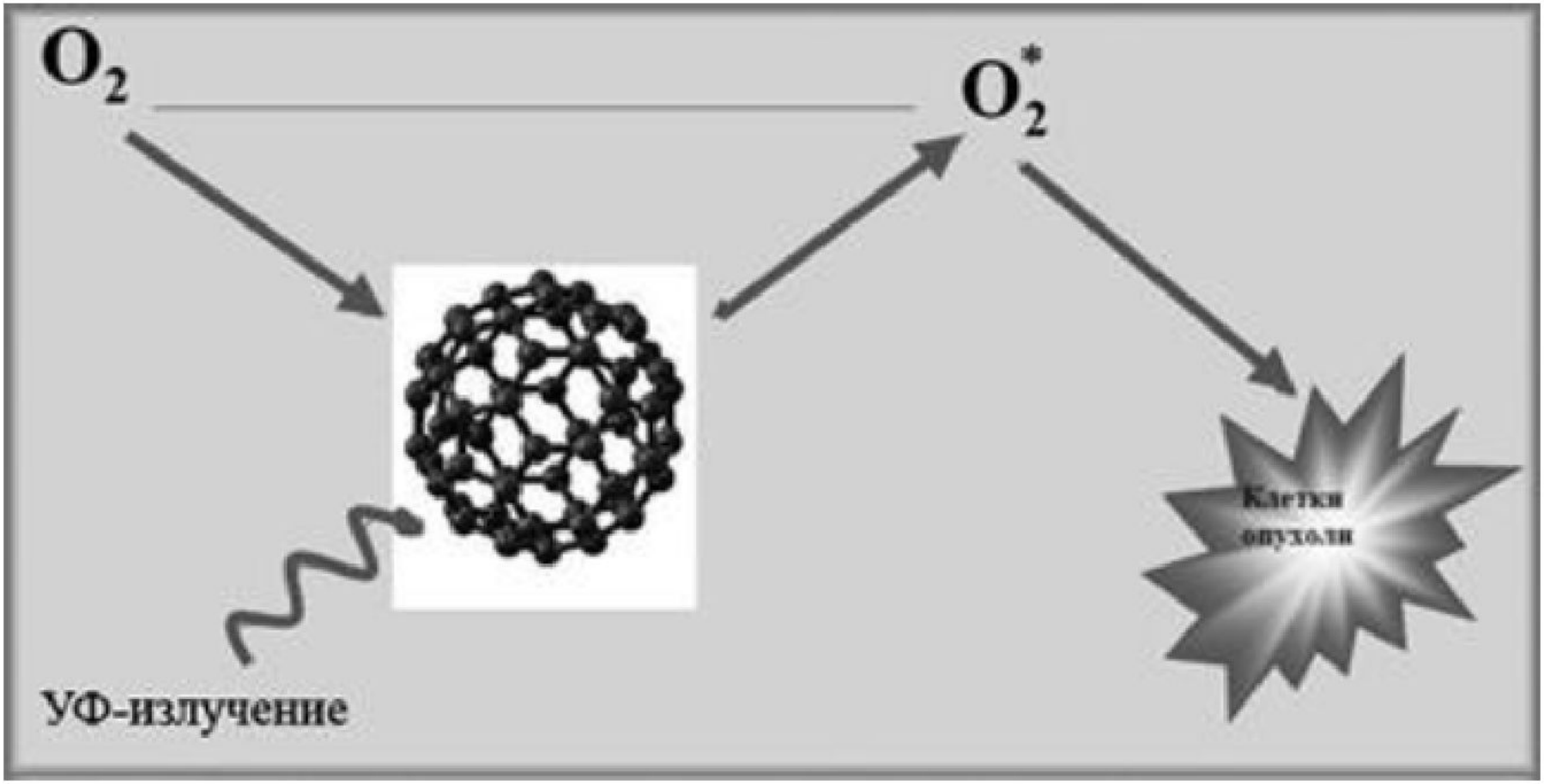
Особенностью заполненных фуллеренов является то, что атомы, заключенные в фуллереновую оболочку, с одной стороны, практически теряют свои индивидуальные химические свойства, а, с другой стороны, оказываются блокированными фуллереновой оболочкой, что можно эффективно использовать для утилизации радиоактивных отходов – путем внедрения радиоактивных атомов в клетки фуллеренов. Действительно, поскольку фуллерены не растворяются в воде, то инкапсулированные атомы радиоактивных элементов могут длительное время содержаться в подземных хранилищах, не вступая в реакцию с окружающей средой и не оказывая на нее вредного воздействия.



$La@C_{60}$

Солнечные батареи




O_2
O_2^*
Клетки опухоли
УФ-излучение

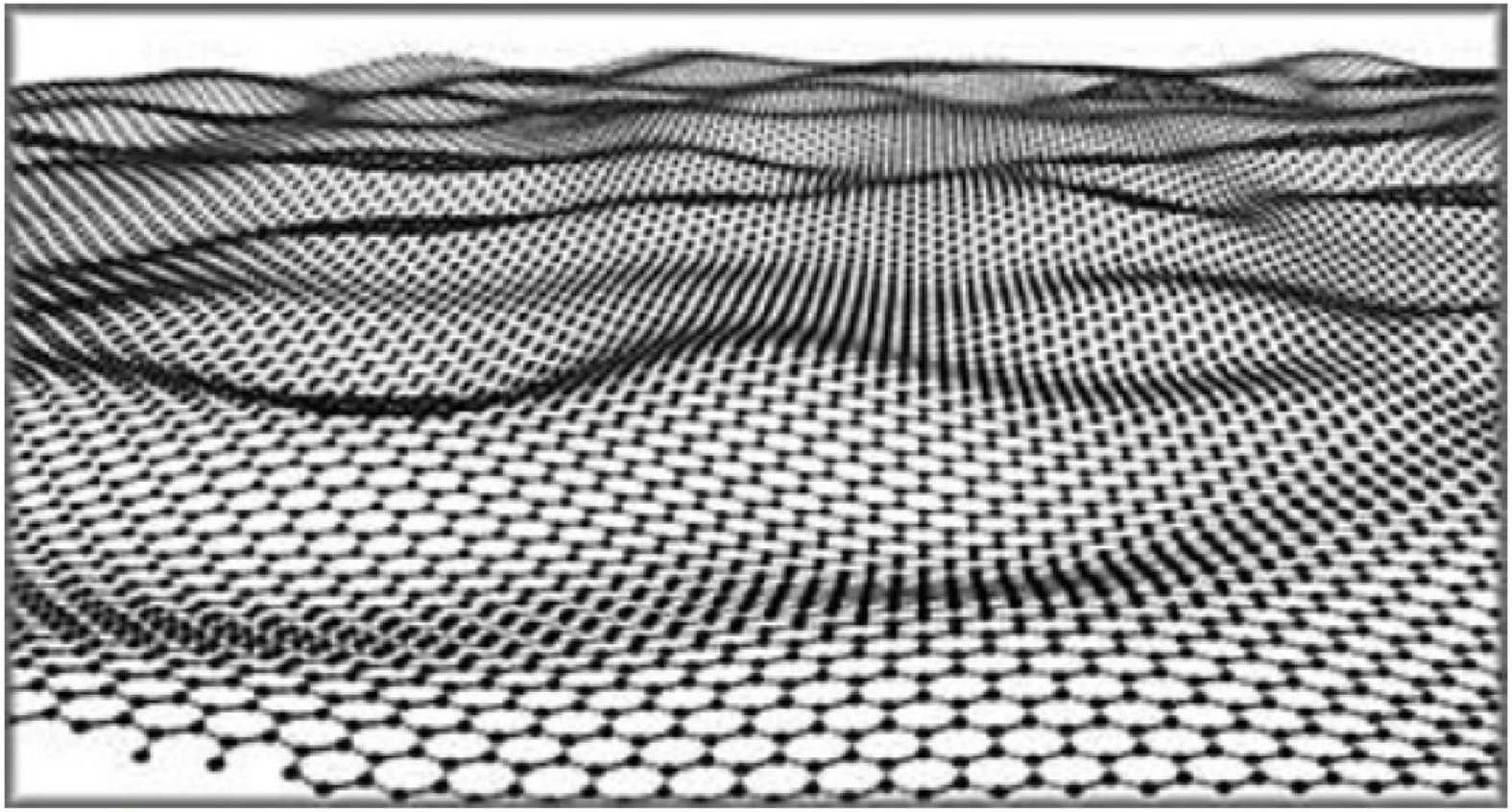
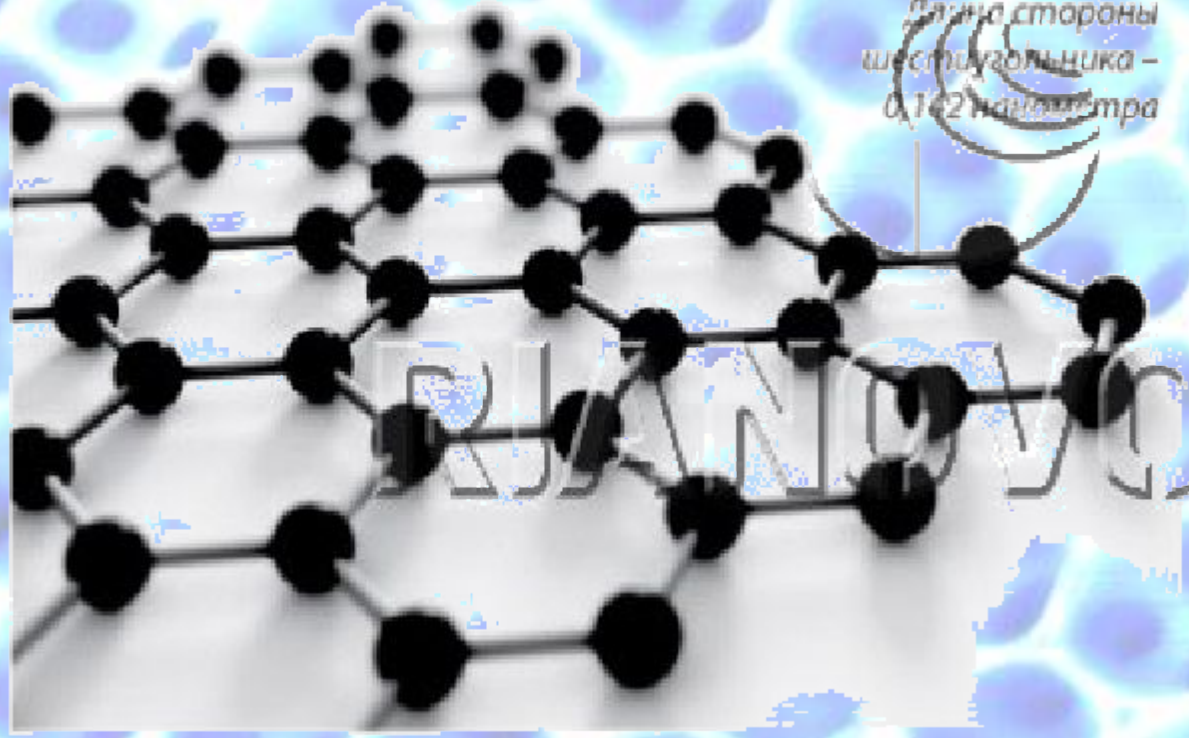


Рис. 12. Структура графенового монослоя

- Впервые экспериментально получен и описан в 2004 году группой российских и британских ученых
- В 2010 году К. Новоселову и А. Гейму присуждена Нобелевская премия по физике: «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена»



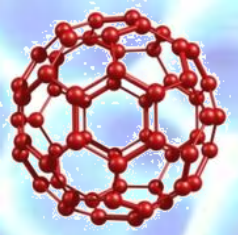
Длина стороны шестиугольника – 0,142 нанометра

***Графен** – углеродный наноматериал, слой атомов углерода толщиной в один атом, соединенных в двумерную кристаллическую решётку из правильных шестиугольников*

Графен очень прочен и гибок. Он уникален тем, что способен проявлять свойства как проводника, так и полупроводника

Ожидается, что графен:

- заменит кремний в микросхемах: считается, что чипы на основе графена станут легче, производительнее, стабильнее в работе, будут потреблять меньше электроэнергии и меньше ее рассеивать в виде тепла
- придет на смену тяжелым медным проводам в авиации и космонавтике
- будет использован при создании гибких сенсорных дисплеев и солнечных батарей
- найдет применение в качестве сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ



Как известно, фуллерен (C60) был открыт группой Смолли, Крото и Керла в 1985 г., за что в 1996 г. эти исследователи были удостоены Нобелевской премии по химии. Что касается углеродных нанотрубок, то здесь нельзя назвать точную дату их открытия. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Иидзимой в 1991 г., существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. Так, например в 1974 – 1975 гг. Эндо и др. опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 А, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 в Nature была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдались в

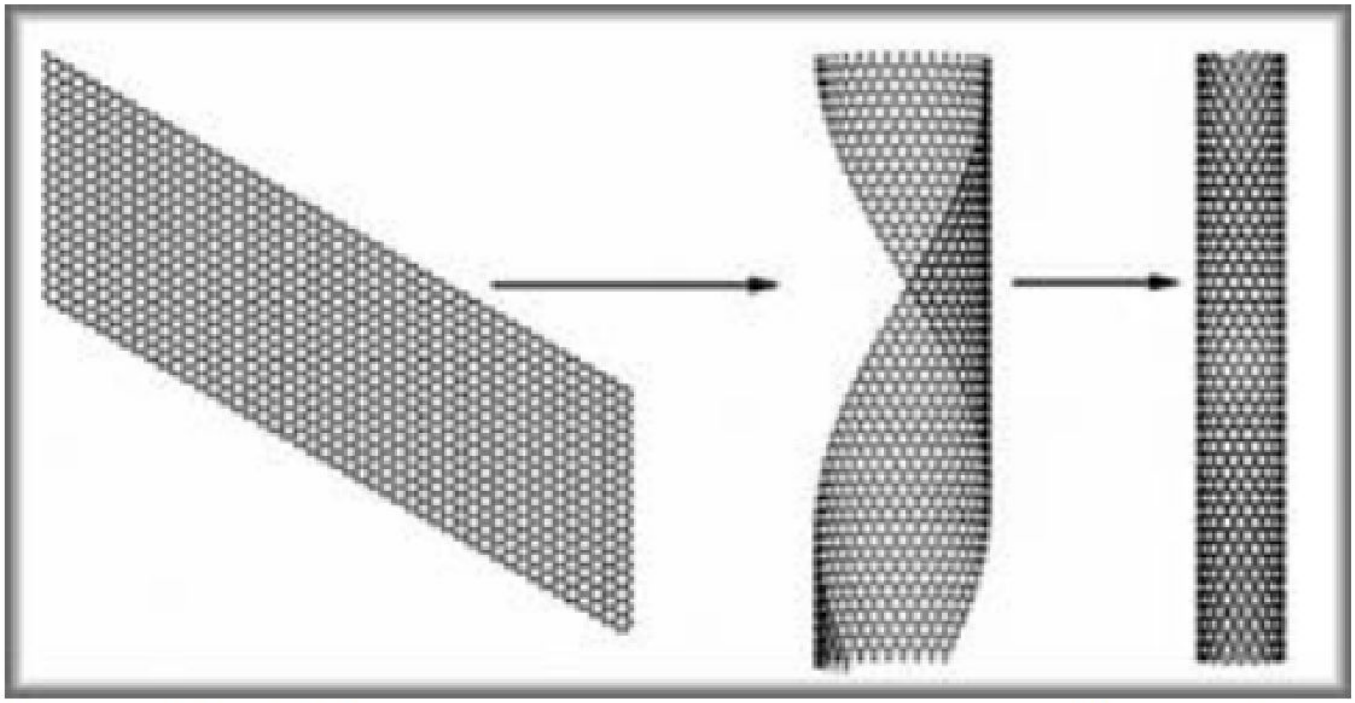


Рис. 13. Образование одностенной трубки при сворачивании графенового слоя

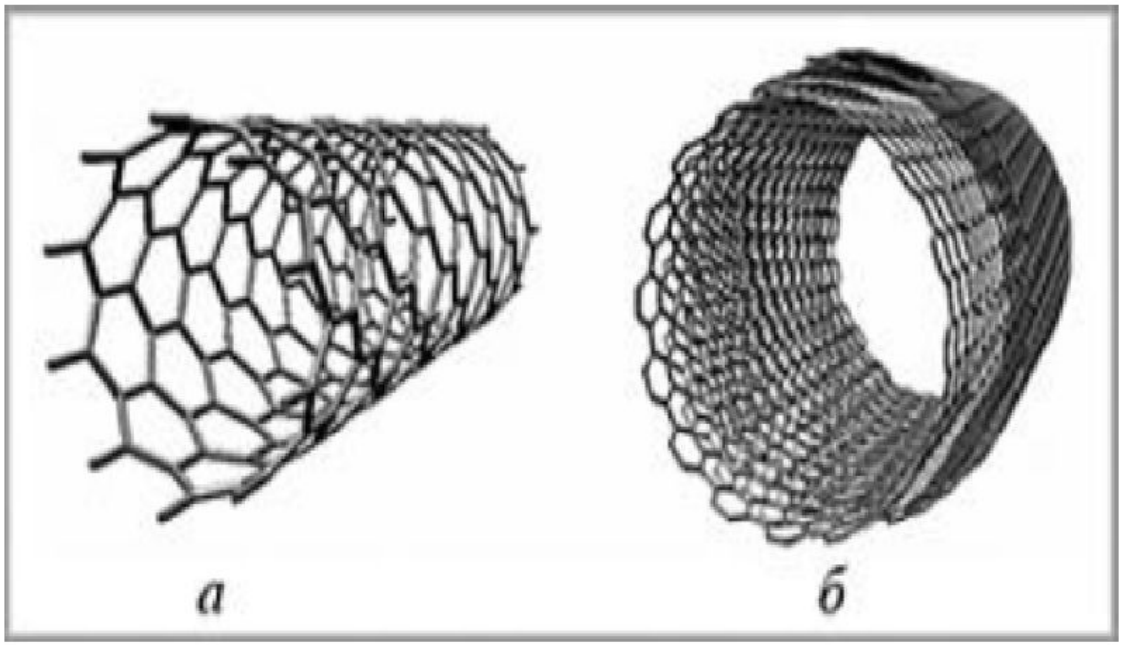
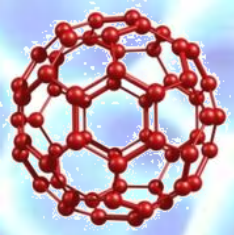


Рис. 14. Одностенные (а) и многостенные (б) углеродные нанотрубки



Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна 1000 $м^2/г$, а плотность составляет 1.3 $г/см^3$. Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности – такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

Решение

Возьмем 1 г материала, его объем равен 1/1.3 = 0.77 см^3 = $7.7\cdot10^{-7}$ м^3, а площадь поверхности, по условию, составляет 1000 м^2. Отношение объема к поверхности:

$$V / S = 7.7\cdot10^{-7}\ \text{м}^3 / 1000\ \text{м}^2 = 7.7\cdot10^{-10}\ \text{м}.$$

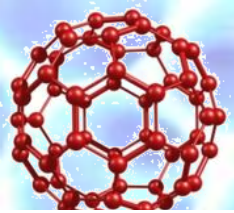
Открытые одностенные нанотрубки можно представить в виде цилиндра диаметром d и длиной l. Для цилиндра отношение объема к поверхности равно:

$$\frac{V}{S} = \frac{\left(\pi d^2 / 4\right) l}{\pi d l} = \frac{d}{4}$$

Отсюда $d = 4\cdot7.7\cdot10^{-10} = 3.1\cdot10^{-9}$ м **≈ 3 нм**.

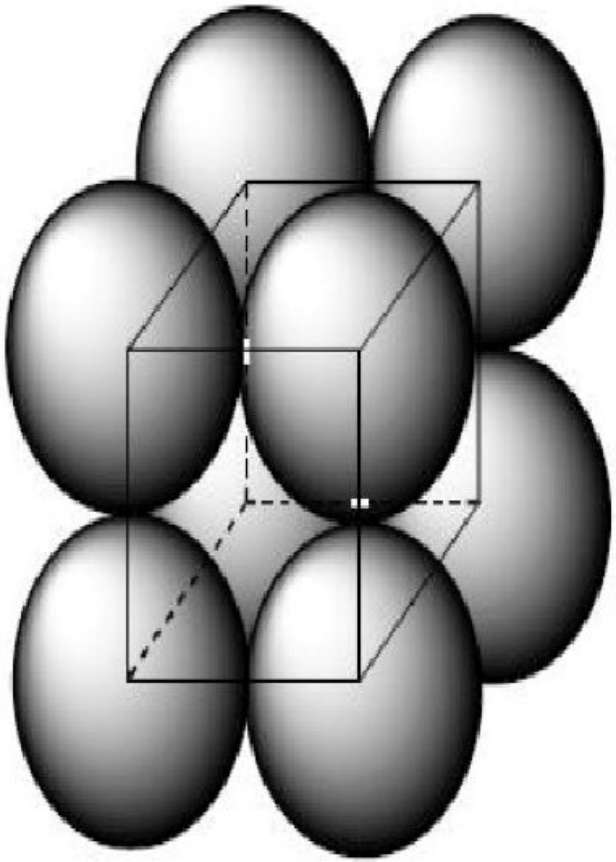
На самом деле, у материала отношение V/S больше, чем у одной трубки, так как трубки не могут плотно заполнить весь объем, и между ними существует свободное пространство. Поэтому реальный диаметр таких нанотрубок – меньше, чем 3 нм.

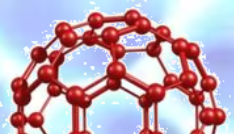
Ответ. 3 нм.



Найдите расстояние между центрами соседних молекул фуллерена в его низкотемпературной модификации (плотность 1.7 г/см^3), которая имеет примитивную кубическую решетку, где молекулы находятся только в вершинах кубической элементарной ячейки.

В примитивной кубической решетке каждая молекула в вершине куба принадлежит 8 соседним элементарным ячейкам. На одну ячейку приходится 8·1/8 = 1 молекула C_{60}.





Объем одного моля фуллерена составляет:

$$V_m = M / \rho = 720.6 / 1.7 = 424 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Объем одной элементарной ячейки:

$$V_{яч} = V_m / N_A = 424 / 6.02 \cdot 10^{23} = 7.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = 0.704 \text{ нм}^3.$$

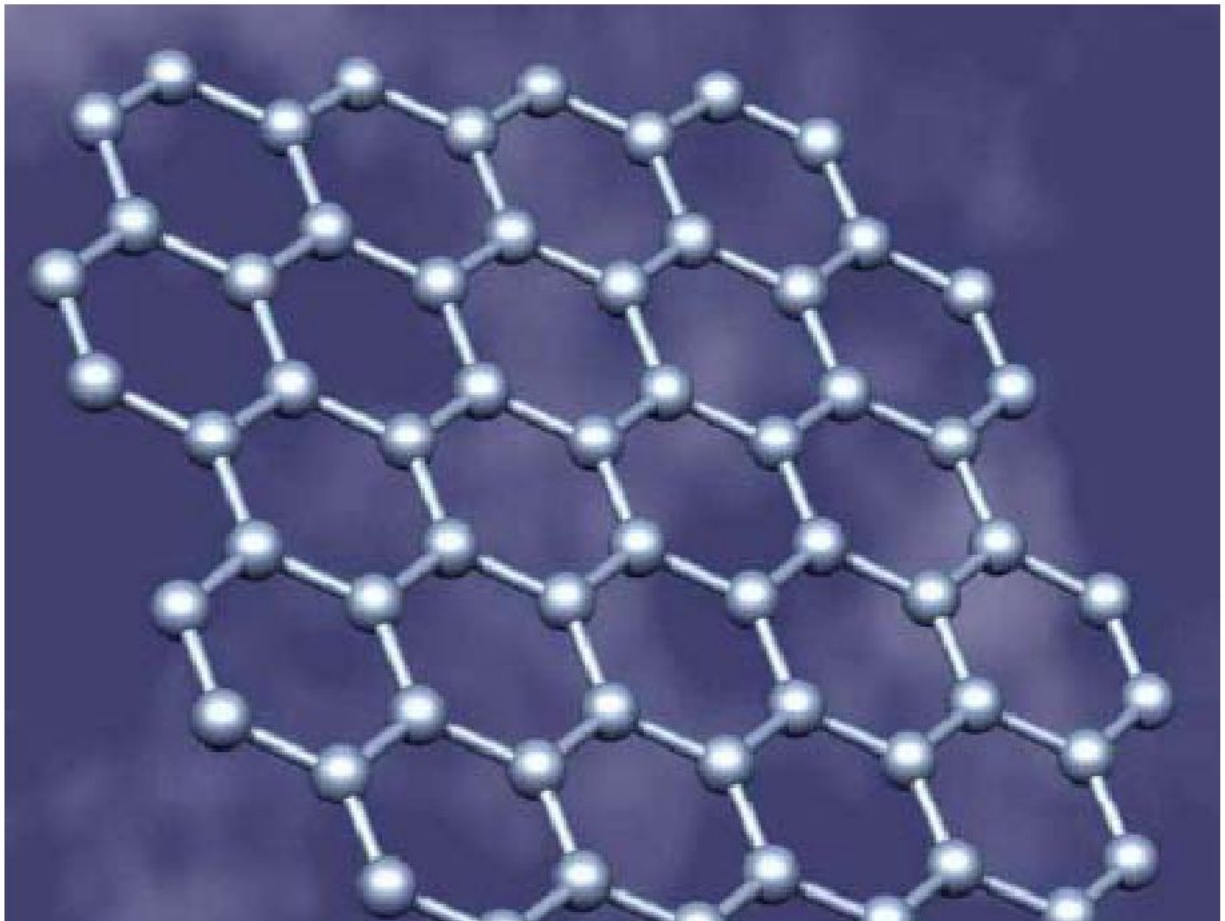
Расстояние между центрами соседних молекул равно ребру элементарной ячейк

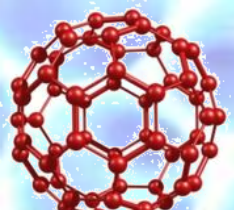
$$a = V_{яч}^{1/3} = \mathbf{0.89\ нм}.$$

Ответ. 0.89 нм.

(Олимпиада «Ломоносов», 2011)

Монослой графита – двумерную сетку правильных шестиугольников из атом углерода – называют графеном.





В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов, работающие в Англии, смогли выделить такой сл
из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниев
подложки. В октябре 2010 г. это достижение было отмечено Нобелевской премией
физике.

Рассчитайте массу графенового квадрата размером 10×10 мм. Длину связи С
в графите найдите в справочной литературе.

Для насыщения свободных валентностей углерод в графене способен образов
вать связи с газообразными веществами. Чему равно максимальное число атомов во
рода, которые может присоединить указанный выше графеновый квадрат?