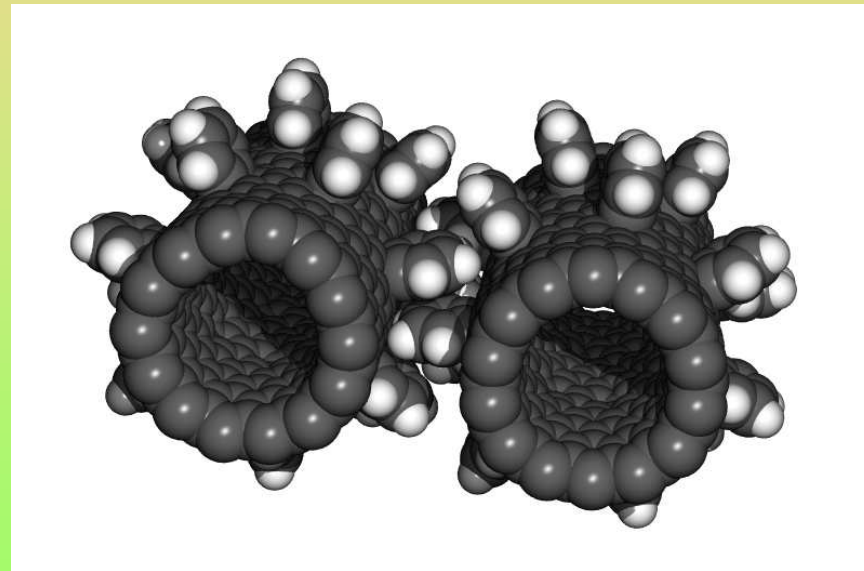
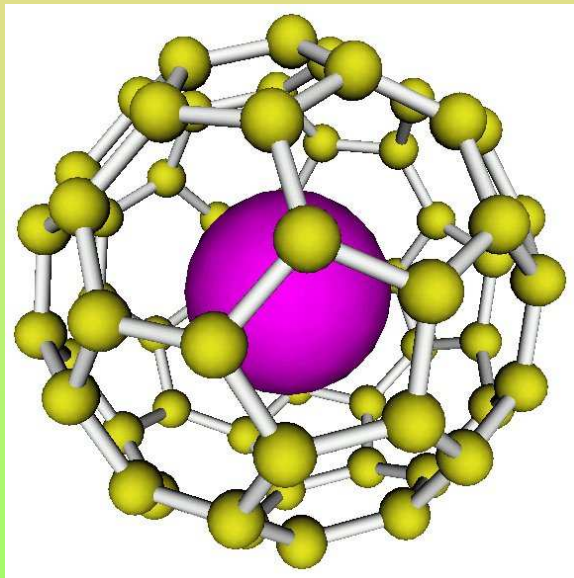
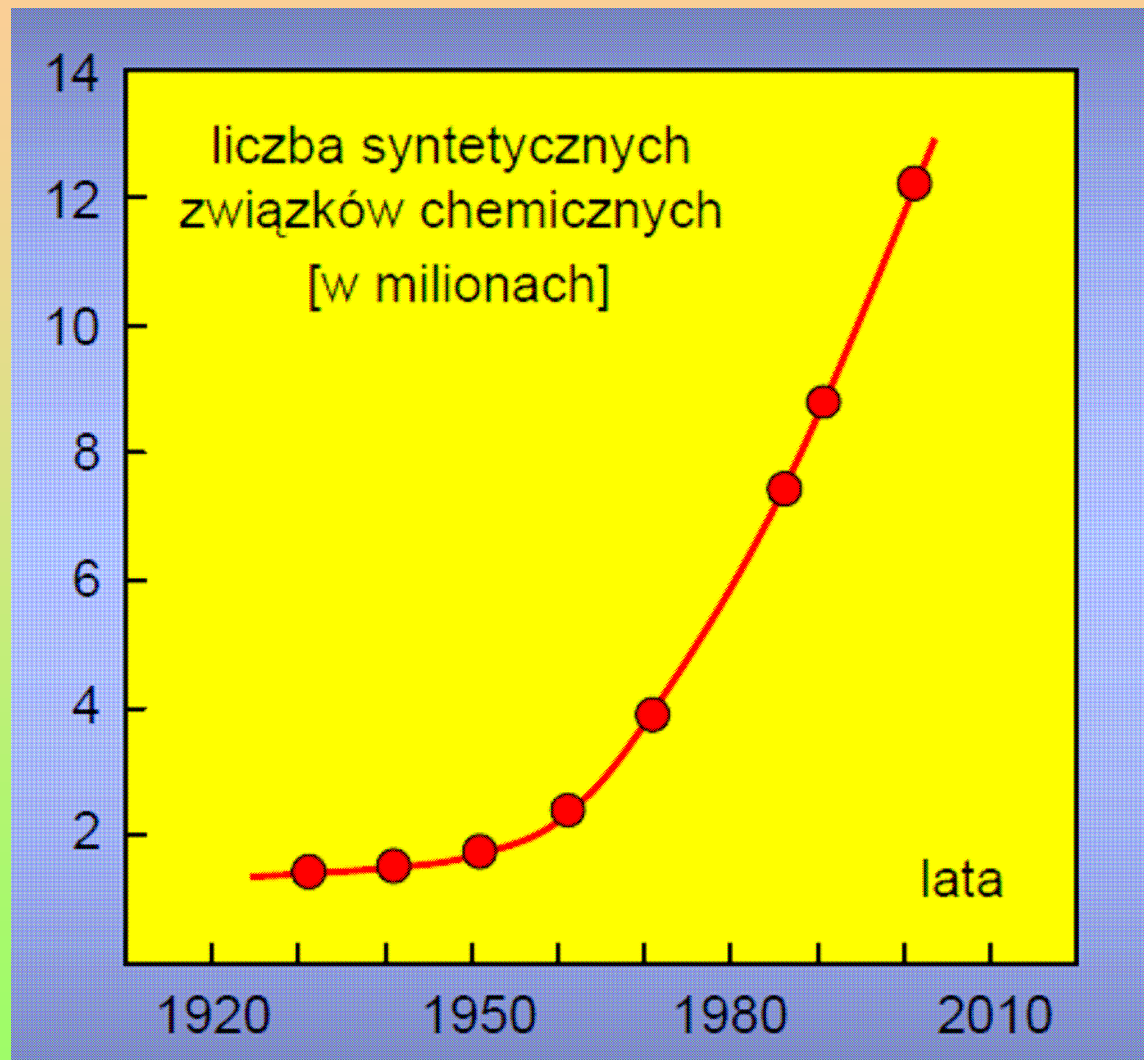


# MATERIAŁY WSPÓŁCZESNEJ ELEKTRONIKI



Dr Stanisław W. Tkaczyk

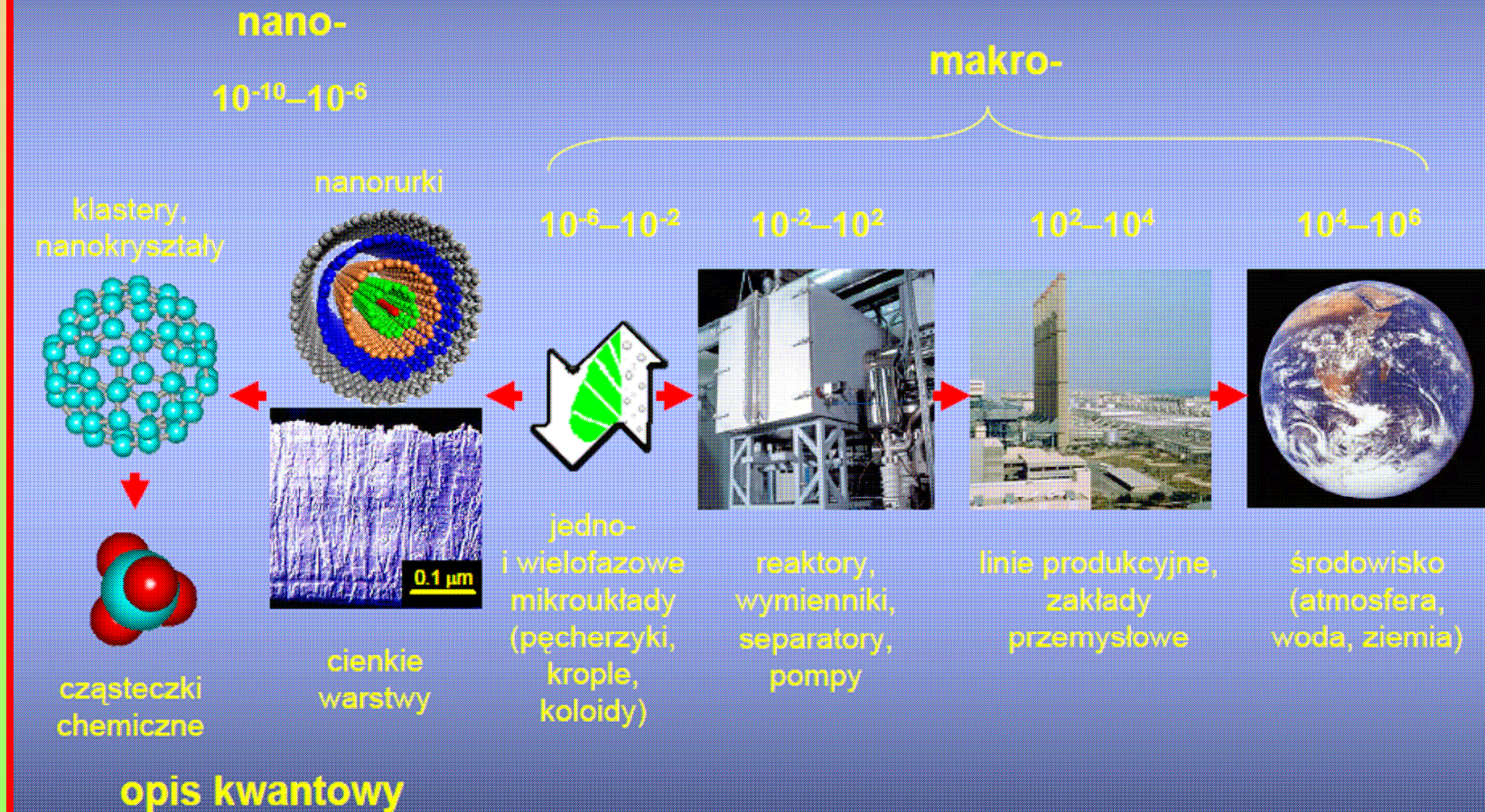


Dr Stanisław W. Tkaczyk

2

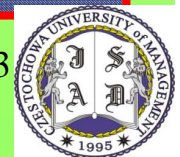
# Skala układów

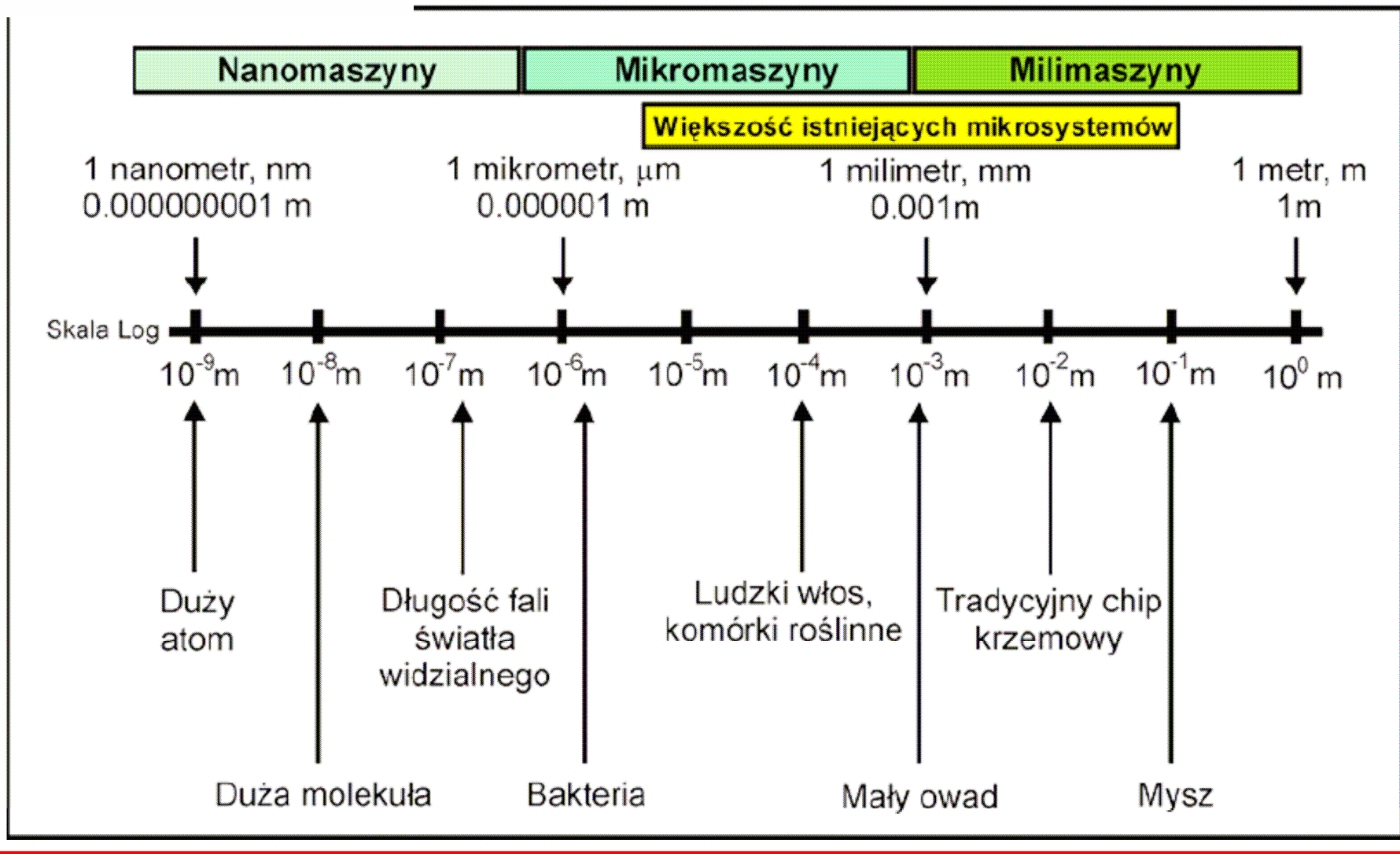
(w metrach)



Dr Stanisław W. Tkaczyk

3





Dr Stanisław W. Tkaczyk

4



**2000 r. - Robert Armstrong, Jackie Ying, MIT; James Wei, Princeton Univ. - rozpoczyna się era inżynierii molekularnej procesów i produktów**

**Inżynieria procesów  
molekularnych**

Projektowanie  
procesów na poziomie  
molekularnym

Prowadzenie i kontrola  
procesów na poziomie  
molekularnym

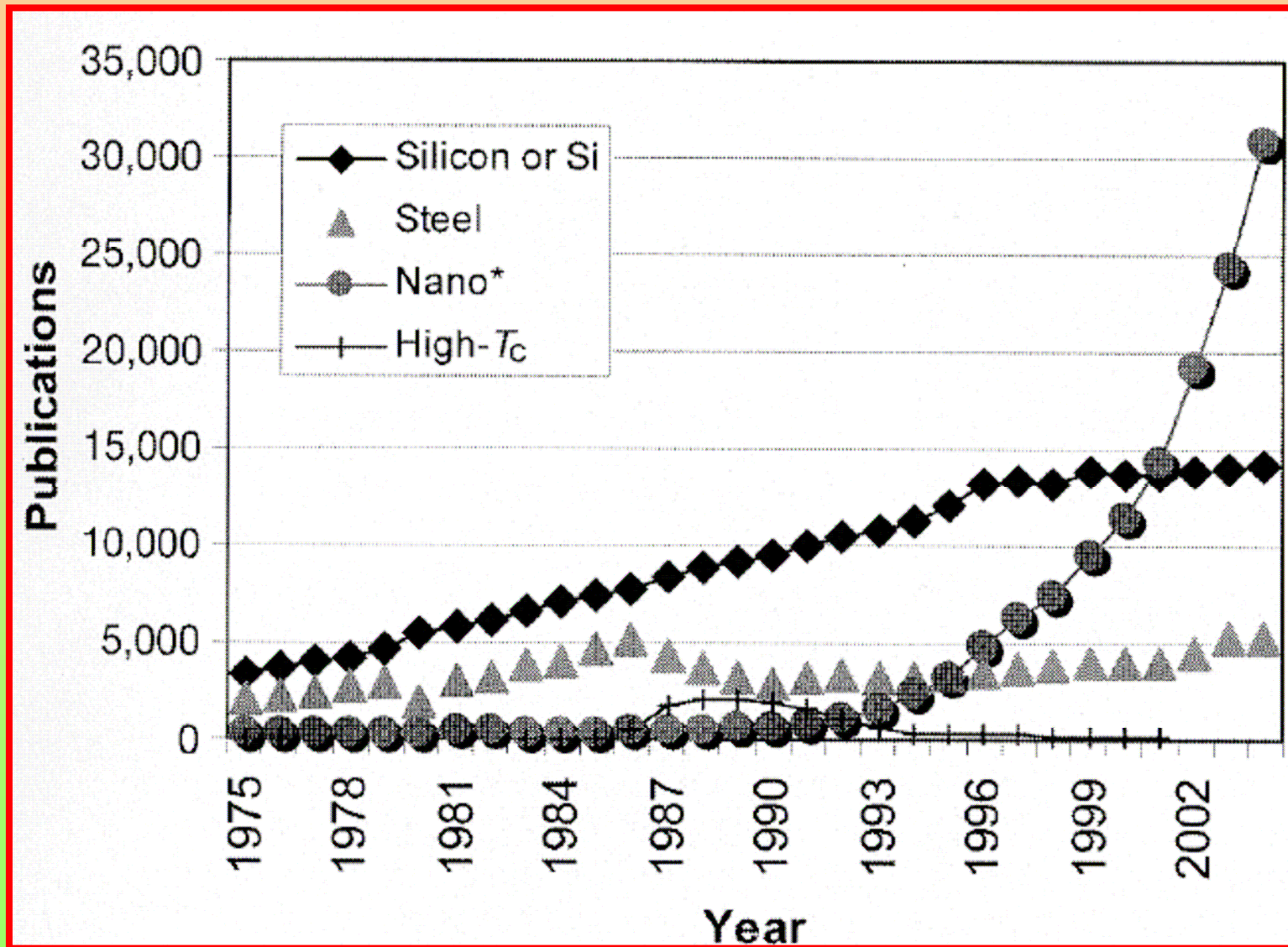
**Inżynieria molekularna  
produktów**

Produkt o żądanych  
właściwościach

Projekt na poziomie  
molekularnym

Procesy makroskopowe  
(lub molekularne)  
do jego wytworzenia

# Publikacji (nanofizyki, nanochemii) materiałowej



Dr Stanisław W. Tkaczyk



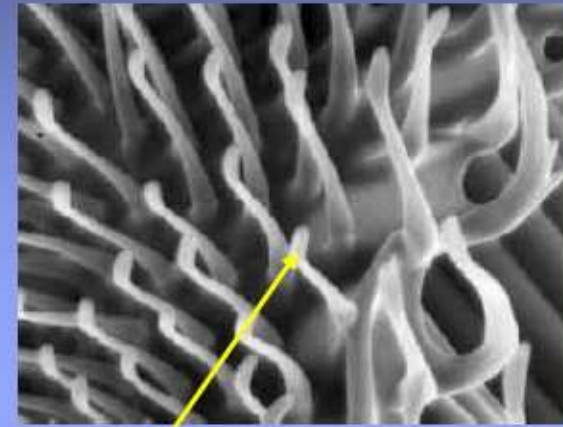
## Czym tak niezwykłym jest nanoskala ?

1. Występują zupełnie nowe, nieznane dotąd zjawiska;
2. Układy nanoskala + makroskala (np. nanokompozyty) wykazują niezwykle, nieoczekiwane właściwości;

Co należy zrobić aby wprowadzić elementy nanometryczne

1. Zdobyć umiejętności badania nanoukładów;
2. Zdobyć umiejętności porozumiewania się naszego makroświata z nanoświatem;
3. Opracować metody wytwarzania odpowiednio zaprojektowanych nanoukładów i rozwinąć je na skalę przemysłową;

.....nanoukłady , nanosystemy , .....ż y c i e ..... NATURA.....



nanoukłady adhezyjne



fotoczule nanosystemy

Dr Stanisław W. Tkaczyk





Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt pt.: „Nauczyciel przedmiotów zawodowych” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Dr Stanisław W. Tkaczyk

11

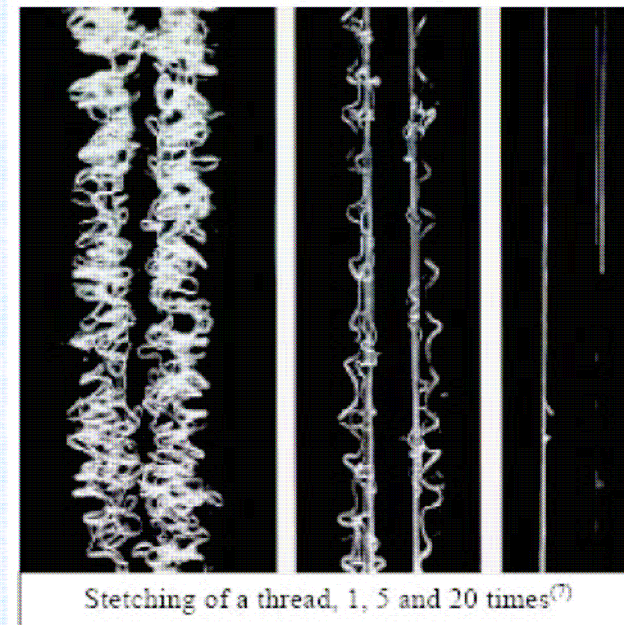
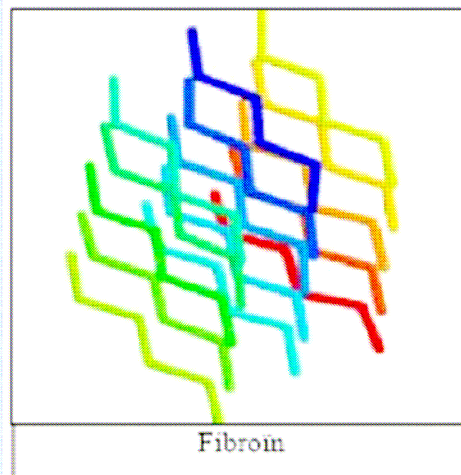
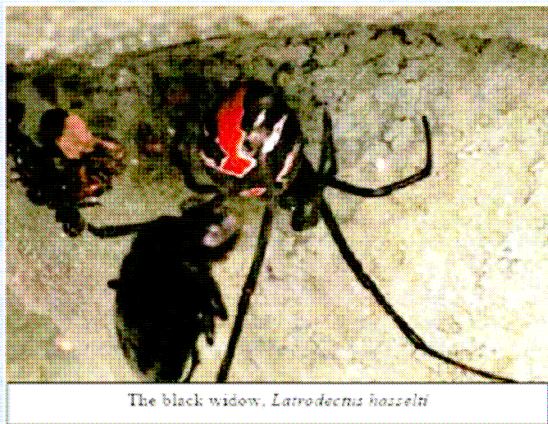
WYŻSZA SZKOŁA ZARZĄDZANIA W CZĘSTOCHOWIE



# POLIAMIDY NAURALNE

Nić pajęczą ulega zerwaniu pod własnym ciężarem, gdy ma długość 45-72 km (5-8 dernier). Stalowa ma wartość ok. 3.

Niść składa się z protein o masie molowej 30 000 g/mol wewnątrz gruczołu i fibroiny o masie molowej 300 000 na zewnątrz. Nie ulega destrukcji pod działaniem grzybów i bakterii. Wydłużenie przy zerwaniu 2000 %, nylon 20 %.



Dr Stanisław W. Tkaczyk

12



Dr Stanisław W. Tkaczyk

13



Dr Stanisław W. Tkaczyk

14



Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk

WYŻSZA SZKOŁA ZARZĄDZANIA W CZĘSTOCHOWIE

16

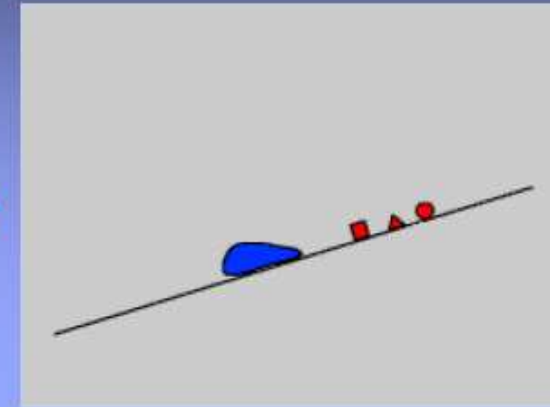
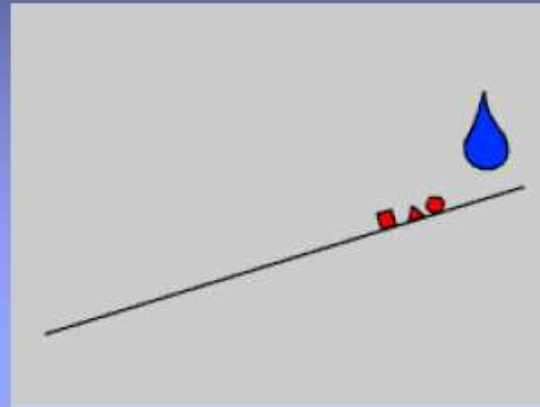




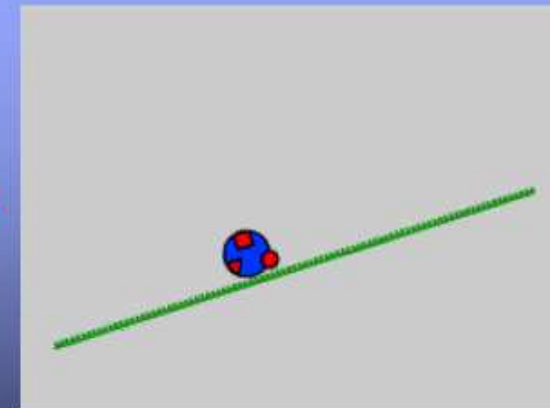
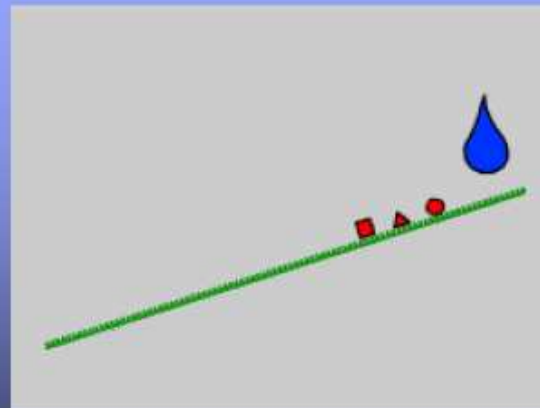
## Nanozjawiska są wokół nas

### Efekt lotosu

"zwykła"  
powierzchnia



nanostrukturalna  
powierzchnia



Dr Stanisław W. Tkaczyk

17

## Nanozjawiska są wokół nas

### Efekt nitrogliceryny



Alfred B. Nobel  
1833 - 1896



Dynamit



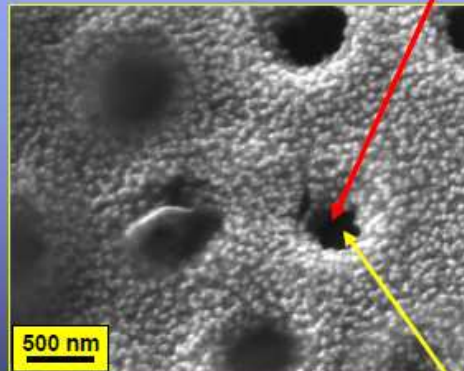
Nitrogliceryna



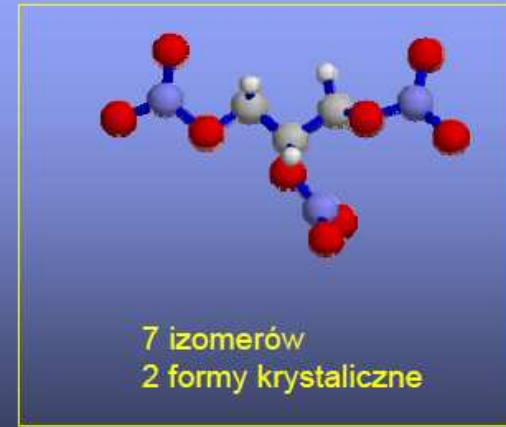
Nitrogliceryna w akcji



Okrzemki



Nanopory



Dr Stanisław W. Tkaczyk



## Siły międzyatomowe (wewnątrzcząsteczkowe)

1. wiązania kowalencyjne
2. wiązania koordynacyjne
3. wiązania jonowe
4. wiązania metaliczne

## Siły międzycząsteczkowe

5. wiązania wodorowe
6. oddziaływania  $\pi-\pi$
7. siły van der Waalsa
8. siły hydrofobowe

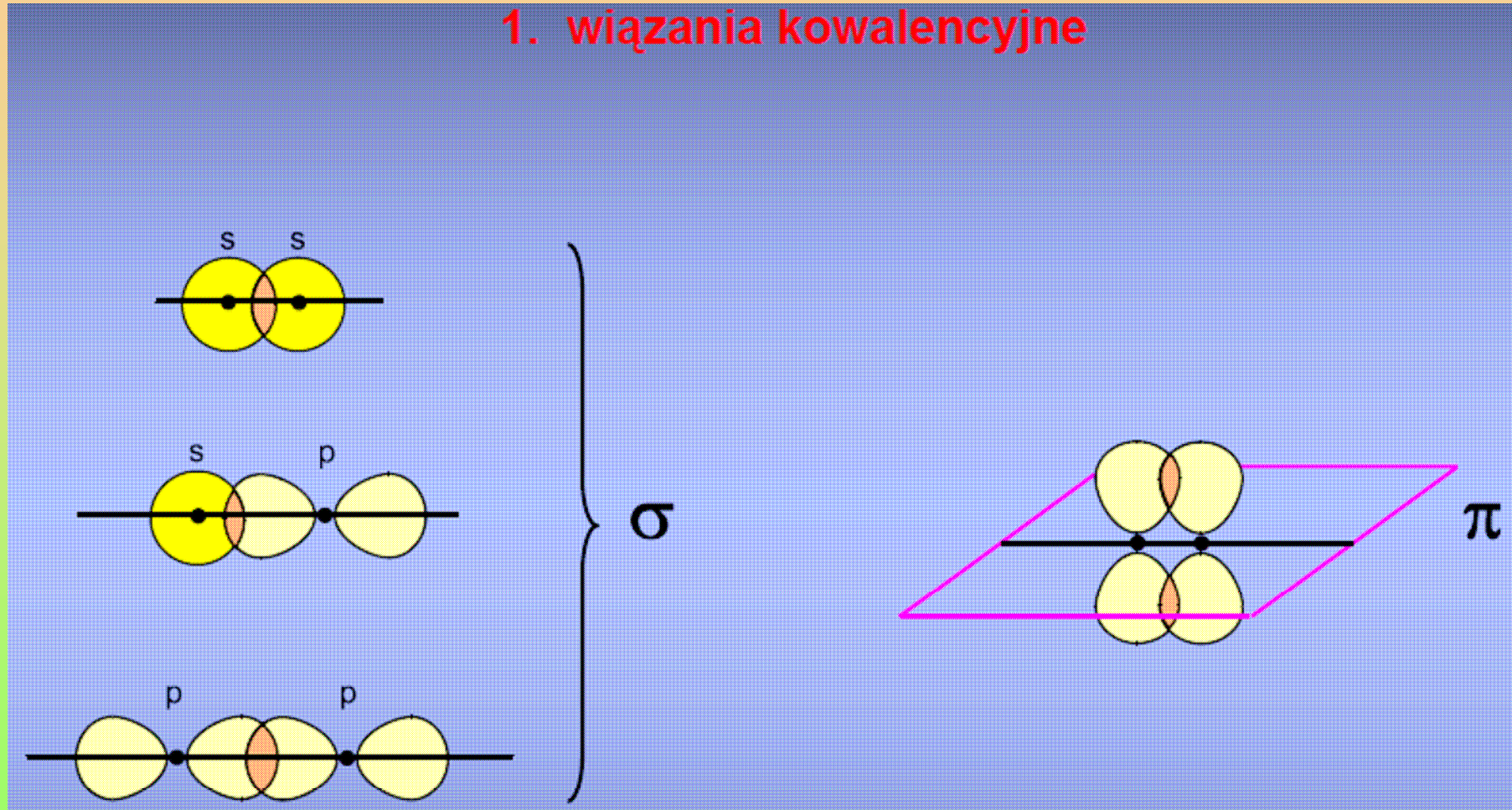
Dr Stanisław W. Tkaczyk

19



# SIŁY MIĘDZYATOMOWE

## 1. wiązania kowalencyjne

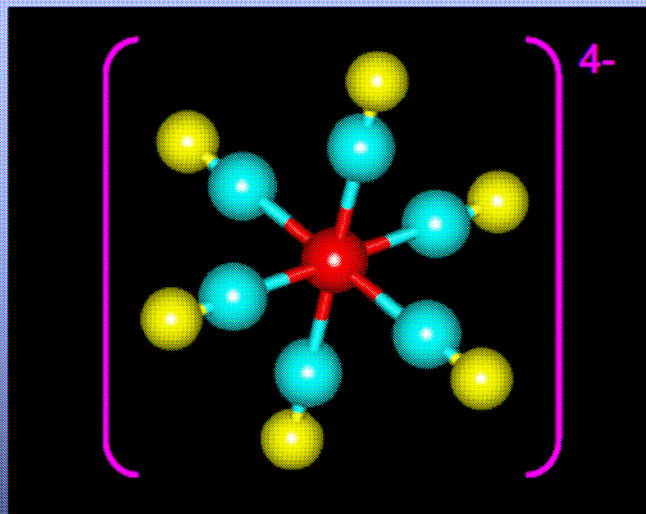
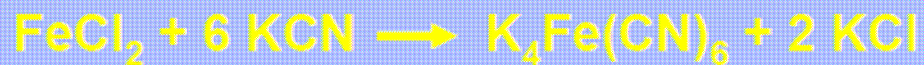


Dr Stanisław W. Tkaczyk

20

# S I Ł Y MIĘDZYATOMOWE

## 2. wiązania koordynacyjne



Dr Stanisław W. Tkaczyk

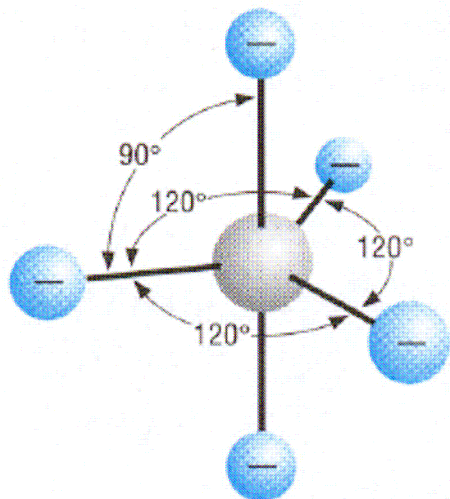
21

# SIŁY MIĘDZYATOMOWE

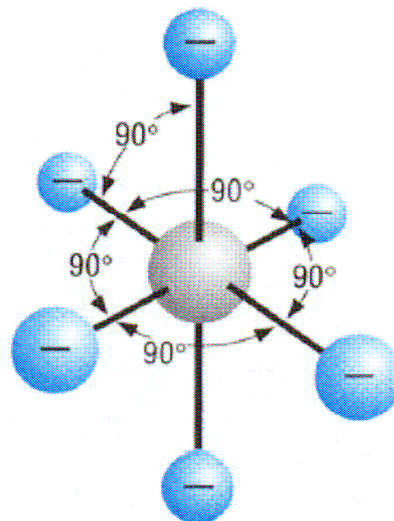
## 2. wiązania koordynacyjne

### HYBRYDYZACJA

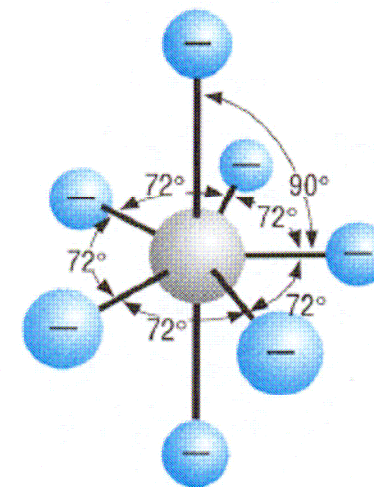
$sp^3d$



$sp^3d^2$



$sp^3d^3$



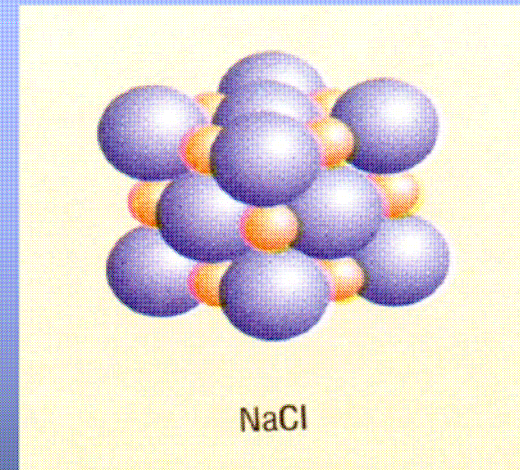
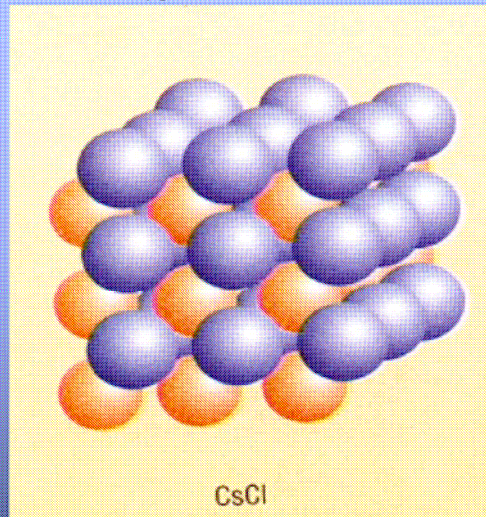
Dr Stanisław W. Tkaczyk

22

### 3. wiązania jonowe



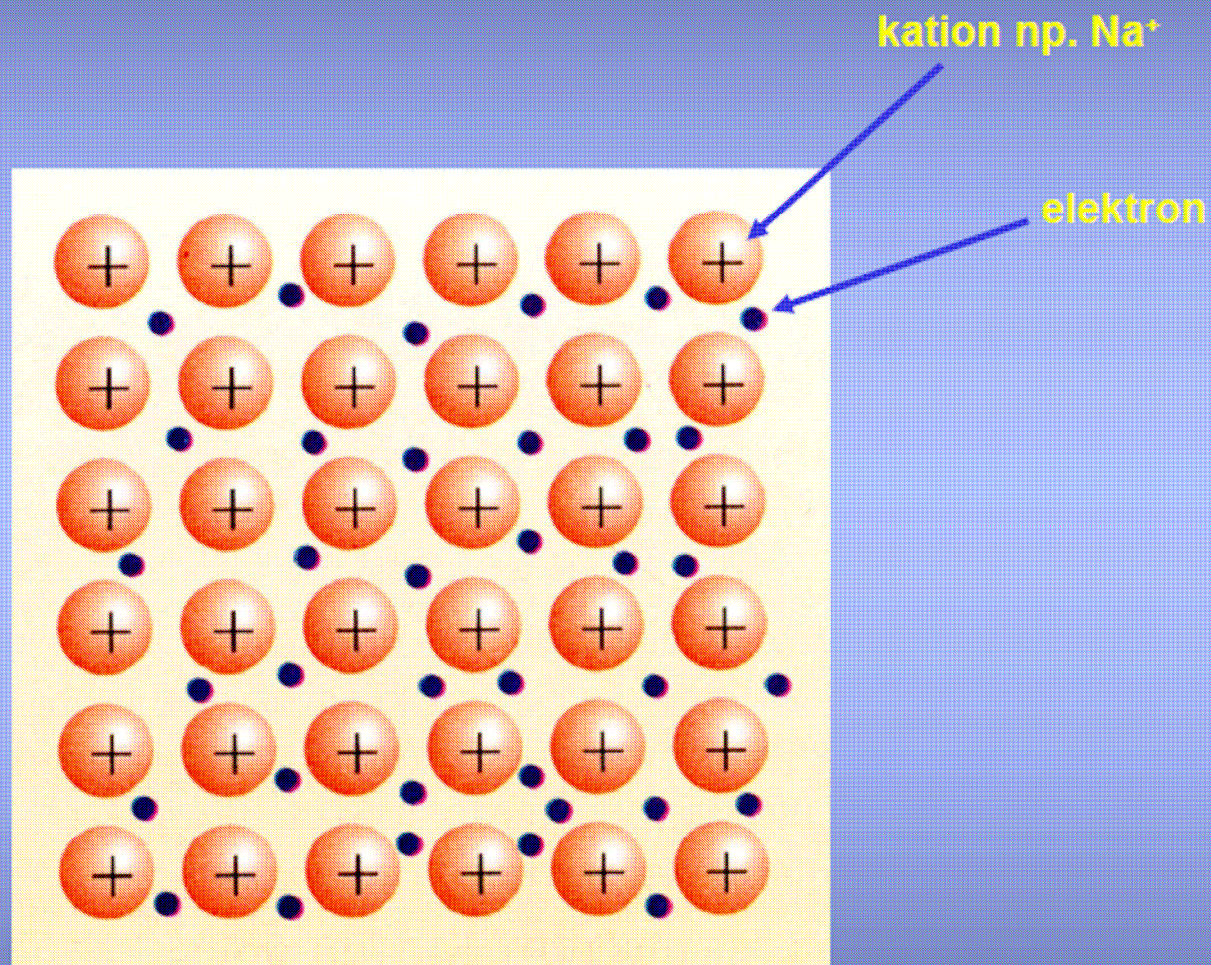
## SIŁY MIĘDZYATOMOWE



Dr Stanisław W. Tkaczyk

# SIŁY MIĘDZYATOMOWE

## 4. wiązania metaliczne



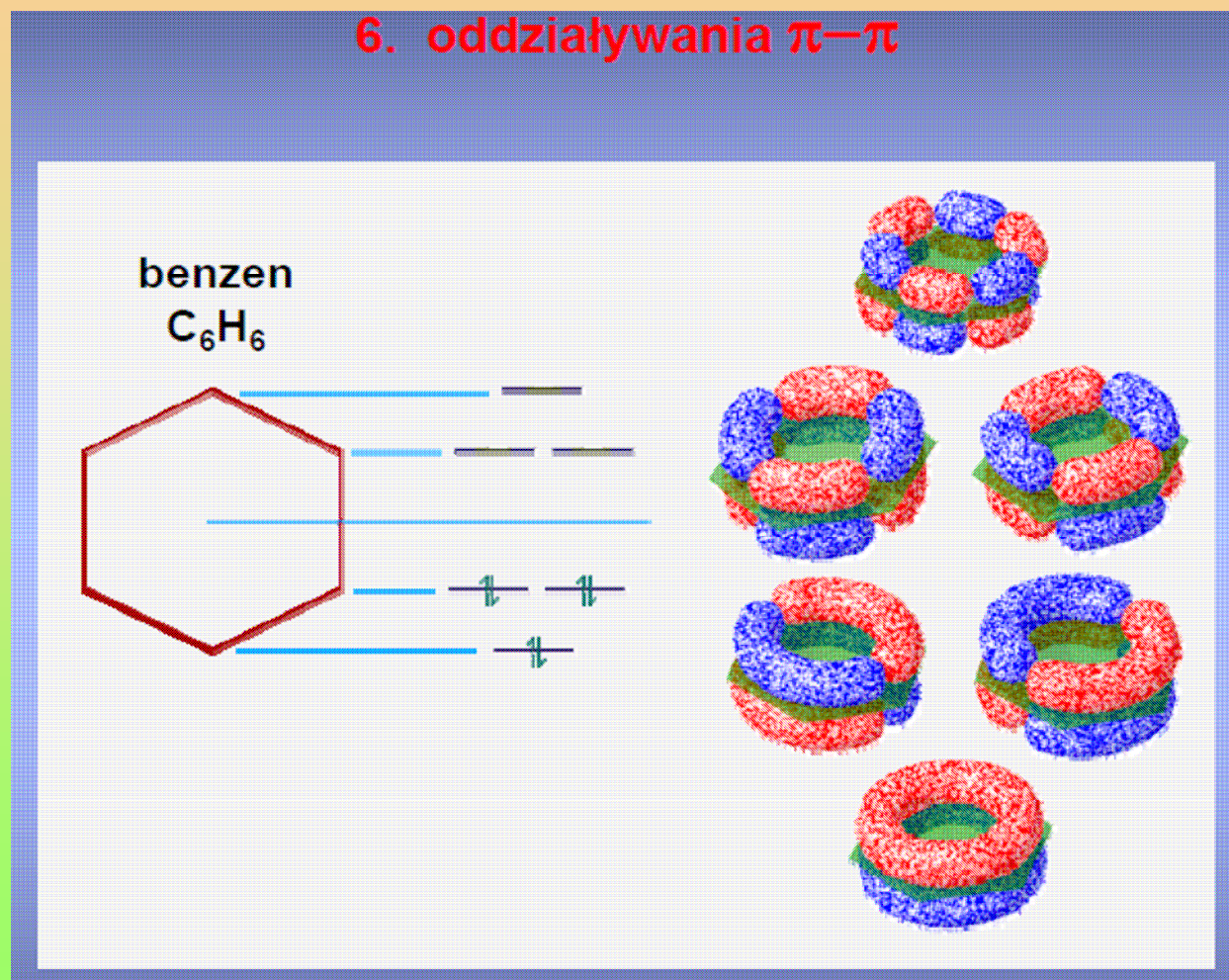
Dr Stanisław W. Tkaczyk

24



# SIŁY MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

## 6. oddziaływania $\pi-\pi$



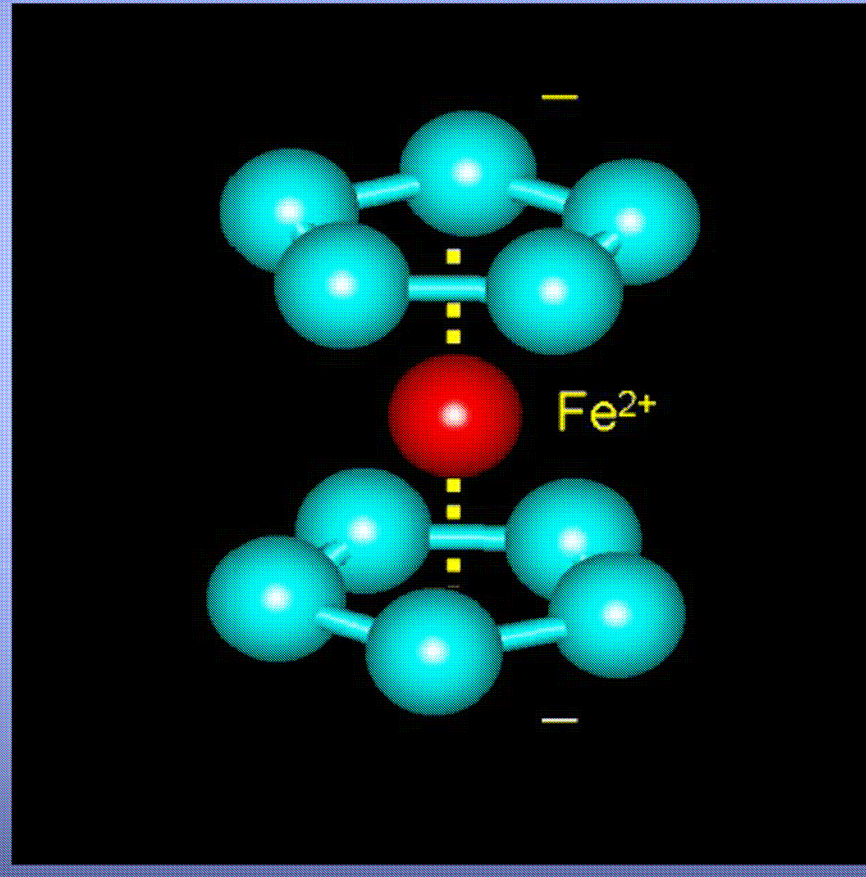
Dr Stanisław W. Tkaczyk

25

## 6. oddziaływania $\pi-\pi$

# SILY MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

ferrocen

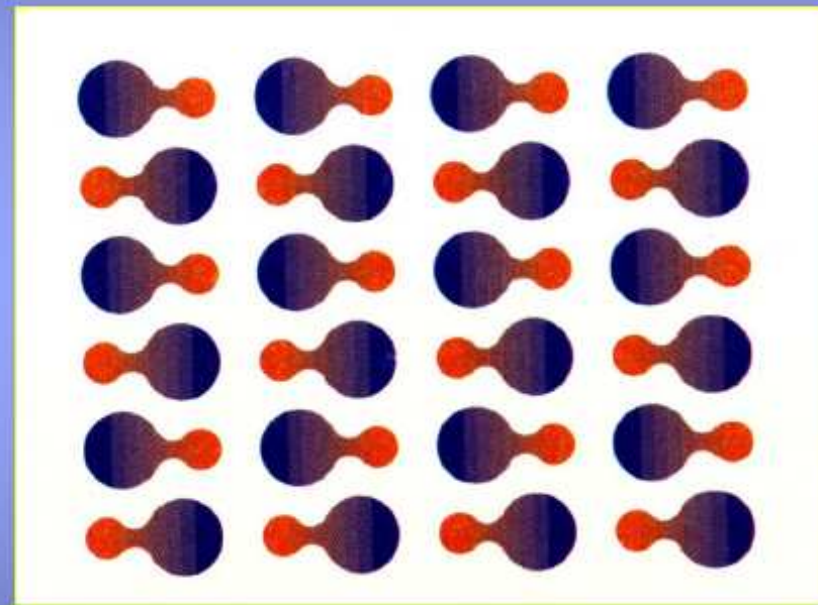
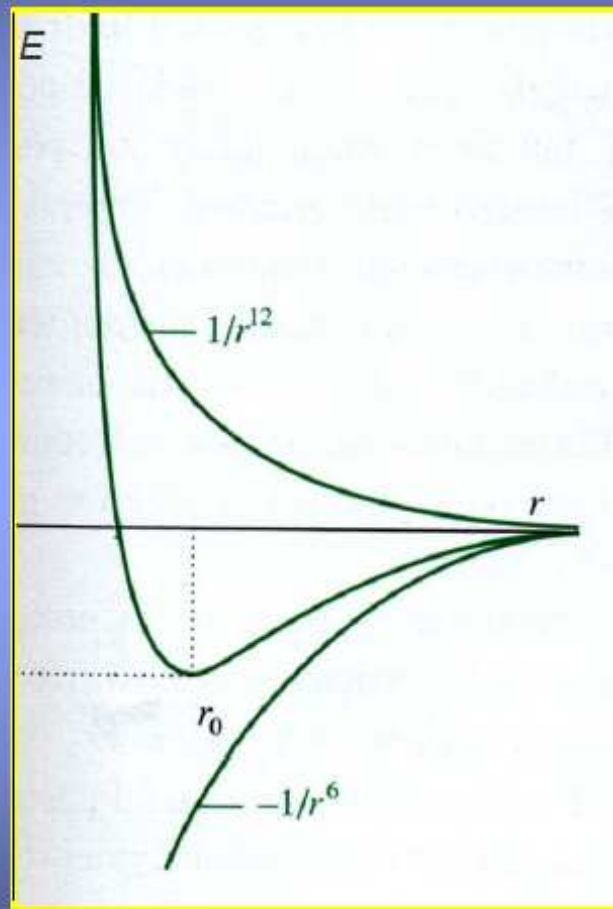


Dr Stanisław W. Tkaczyk

26

# SIŁY MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

## 7. siły van der Waalsa



np. kryształy molekularne

Dr Stanisław W. Tkaczyk

27

## Energia oddziaływań [kJ/mol]

wiązania kowalencyjne: 100 - 1000

wiązania koordynacyjne: rzędu 100

wiązania jonowe: 300 – 1500; np. NaCl 750

wiązania metaliczne: 40 – 800; np. Na 110, Fe 394

wiązania wodorowe: 15 – 150; np. lód 20

oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ : 10 – 20

siły van der Waalsa: <0.02 – 5

siły hydrofobowe: 5 – 40

H—H	432
C—C	346
C=C	602
C≡C	835

$$1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ/mol}$$

$$E = 3/2kT$$

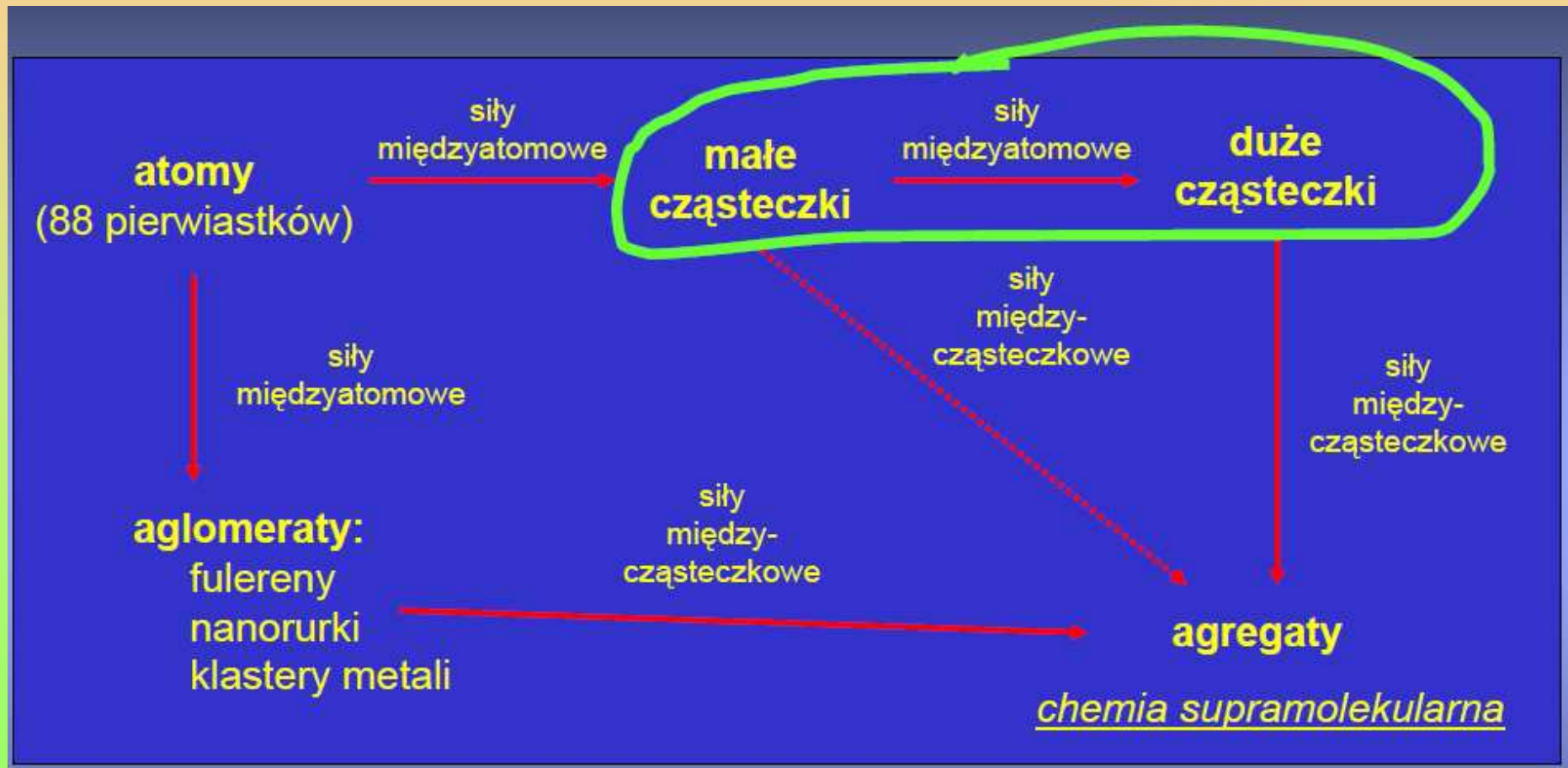
$$\text{dla } T = 300\text{K}$$

$$E = 0.038\text{eV} = 3.67 \text{ kJ/mol}$$

Dr Stanisław W. Tkaczyk

28

# NANO OBIEKTY ( ...NANOCZĄSTKI...)



# CZĄSTECZKI O SPECYFICZNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

## cząsteczki amfifilowe

grupa polarna (hydrofilowa)

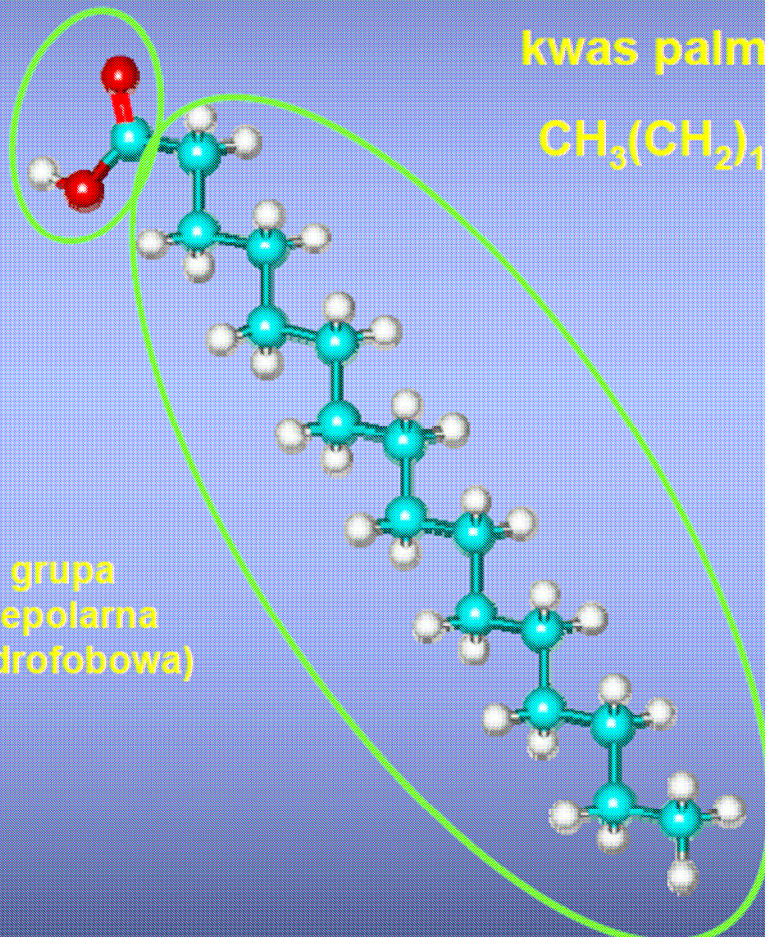
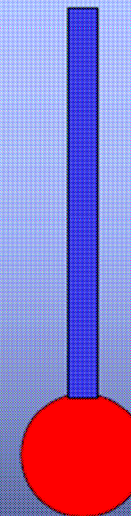
grupa niepolarna (hydrofobowa)

kwas palmitynowy



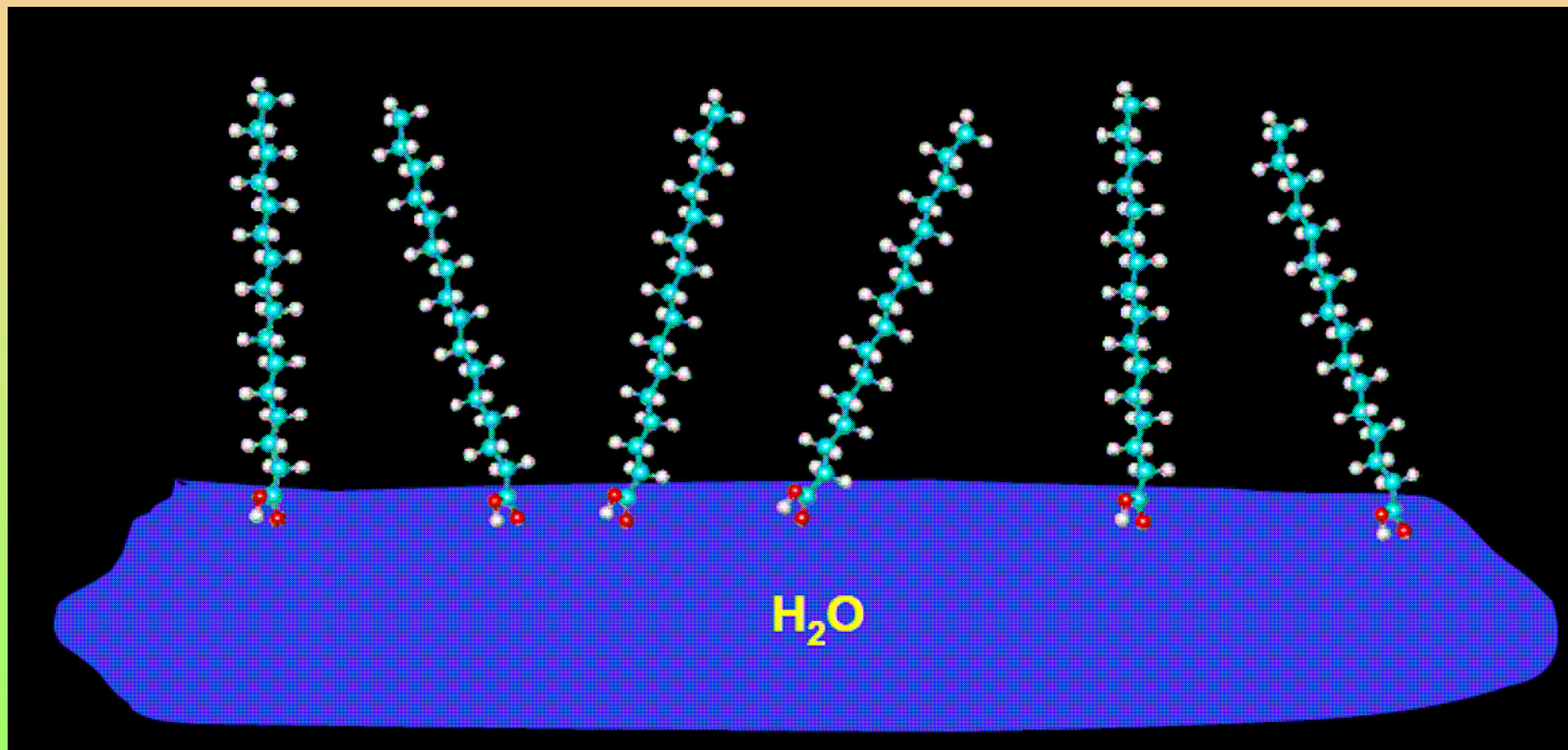
hydrofobowy ogon

hydrofilowa głowa



# CZĄSTECZKI O SPECYFICZNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

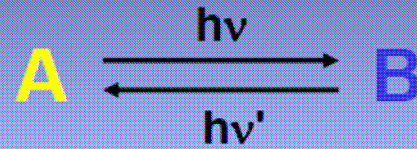
## *CZĄSTECZKI AMFIFILOWE*



Dr Stanisław W. Tkaczyk

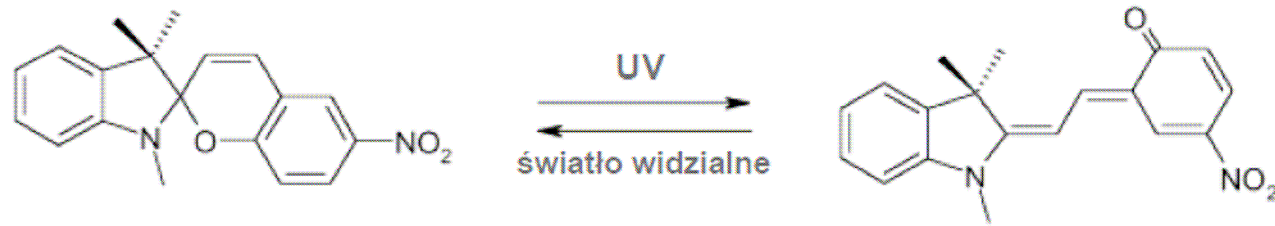
31

## CZĄSTECZKI FOTOCHROMOWE

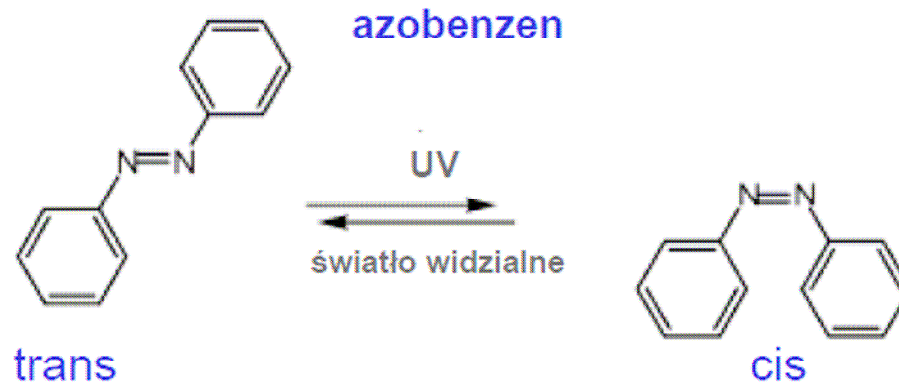


- różne widma absorpcyjne
- różne kształty cząsteczek

spiropirany



związki azowe

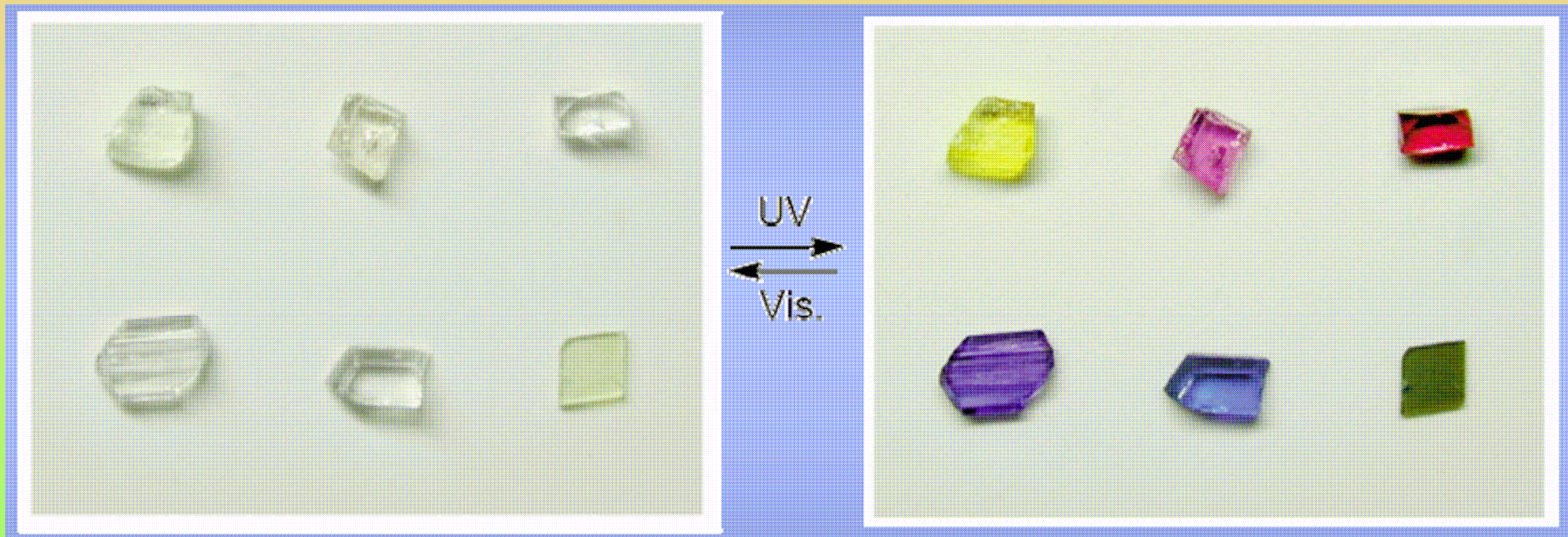


Dr Stanisław W. Tkaczyk

32



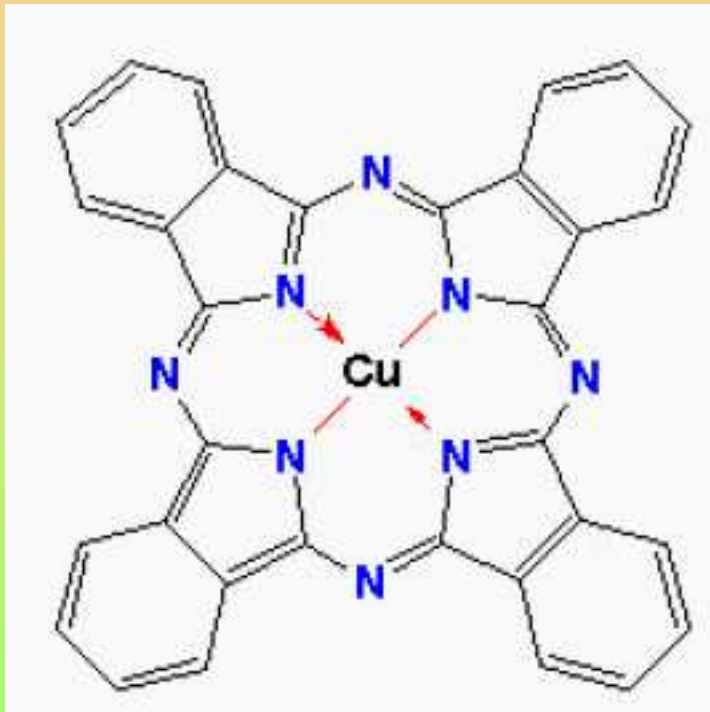
## CZĄSTECZKI FOTOCHROMOWE



Dr Stanisław W. Tkaczyk

33

## CZĄSTECZKI FOTOCZUŁE

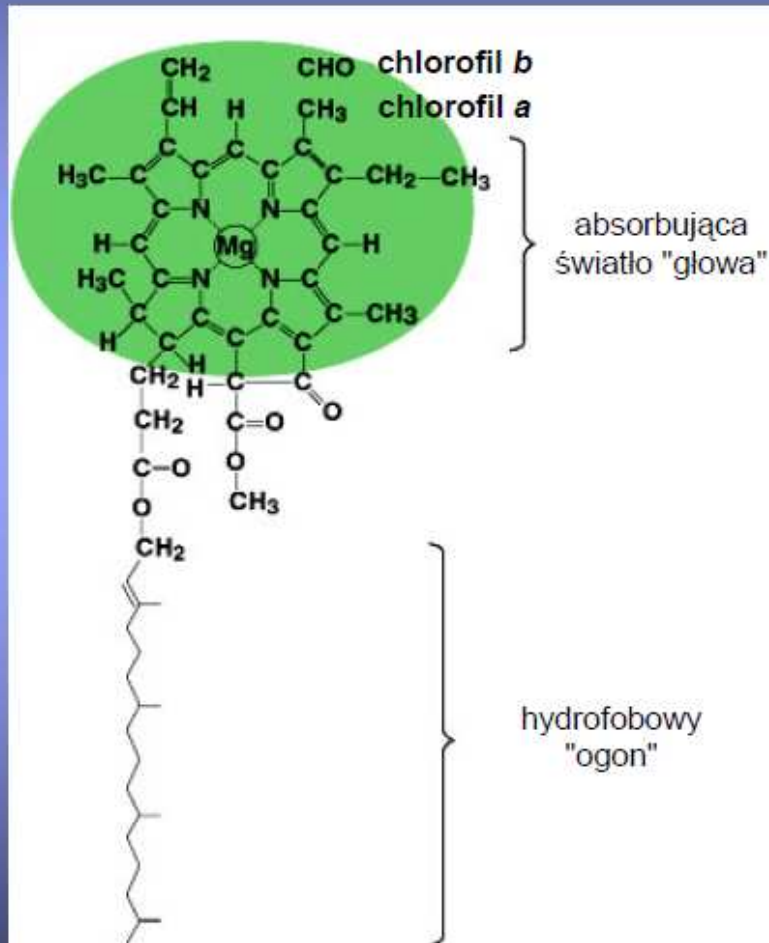


## FTALOCYJANINY

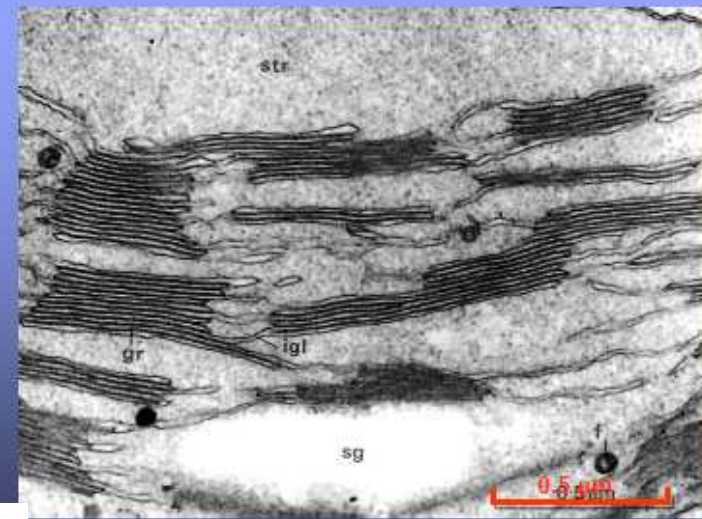
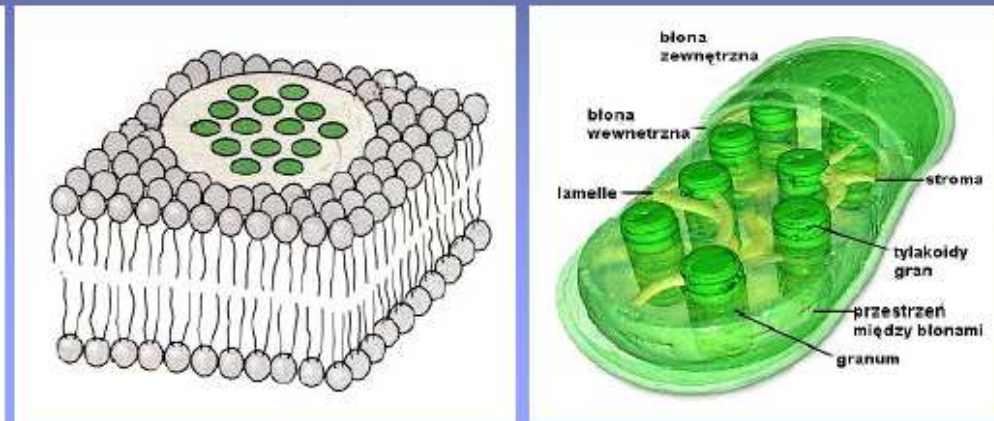
Dr Stanisław W. Tkaczyk

## CZĄSTECZKI FOTOCZUŁE

### chlorofil

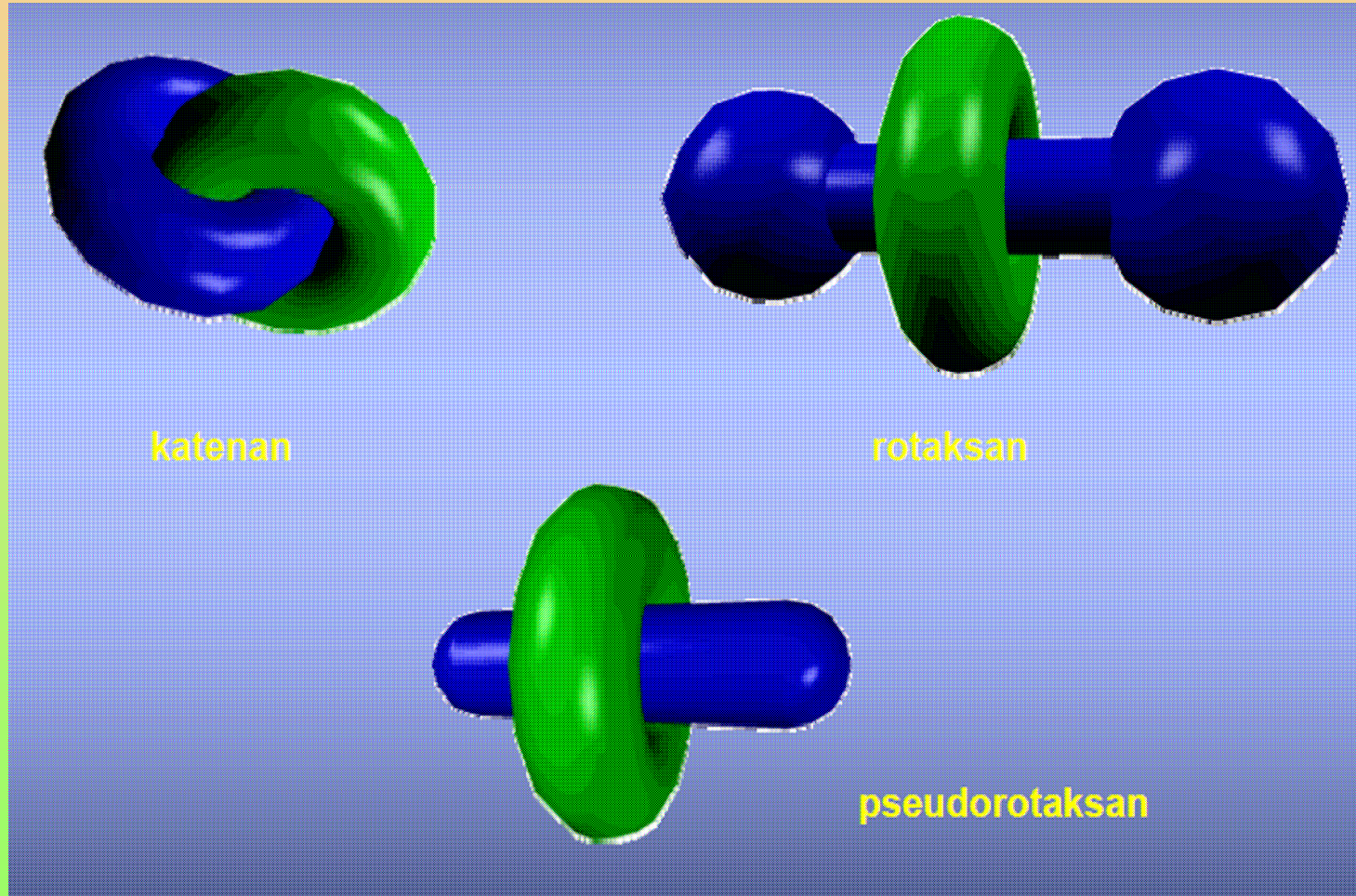


### chloroplast



# CZĄSTECZKI O SPECYFICZNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

## .....KATENANY I ROTAKSANY.....



katenan

rotaksan

pseudorotaksan

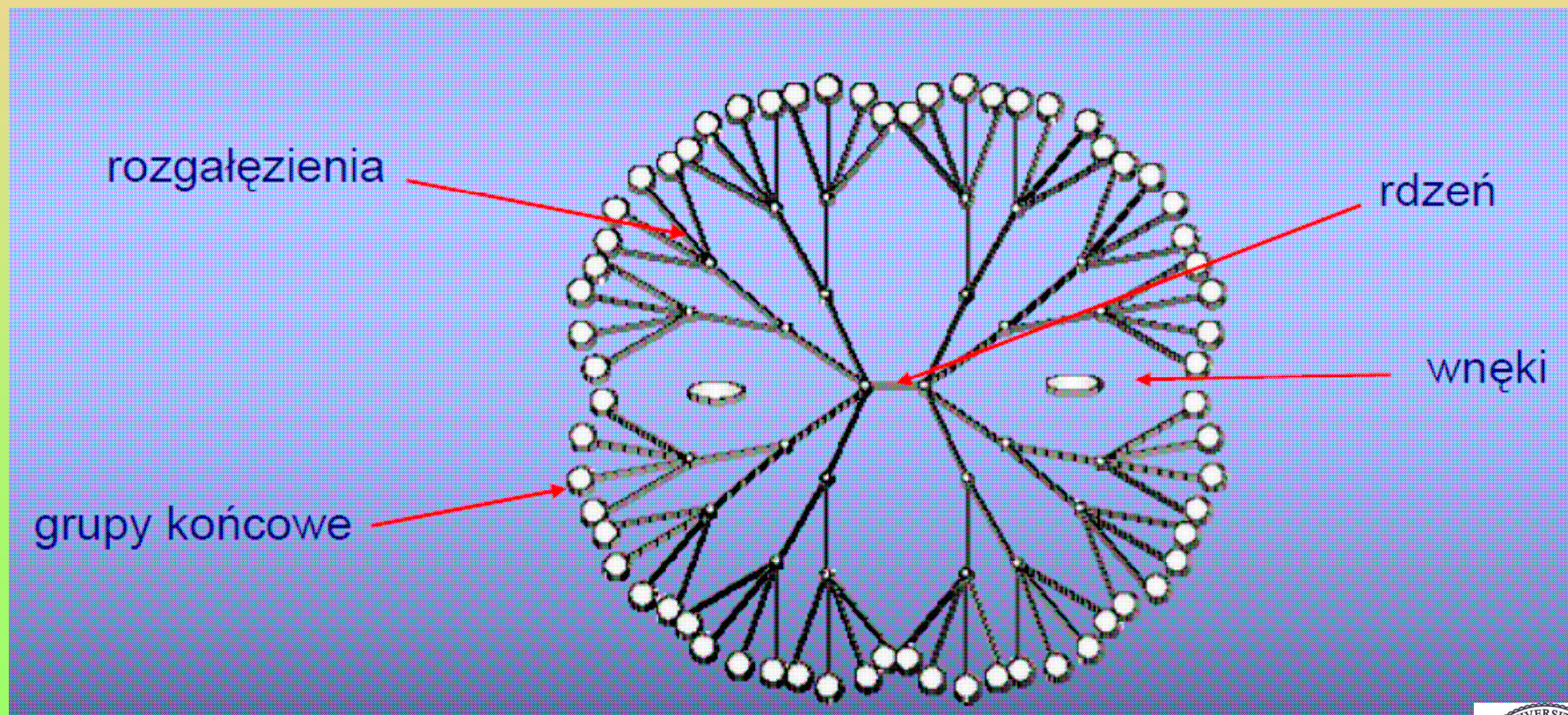
Dr Stanisław W. Tkaczyk

36

# DENDRYMERY

## Nowa klasa polimerów

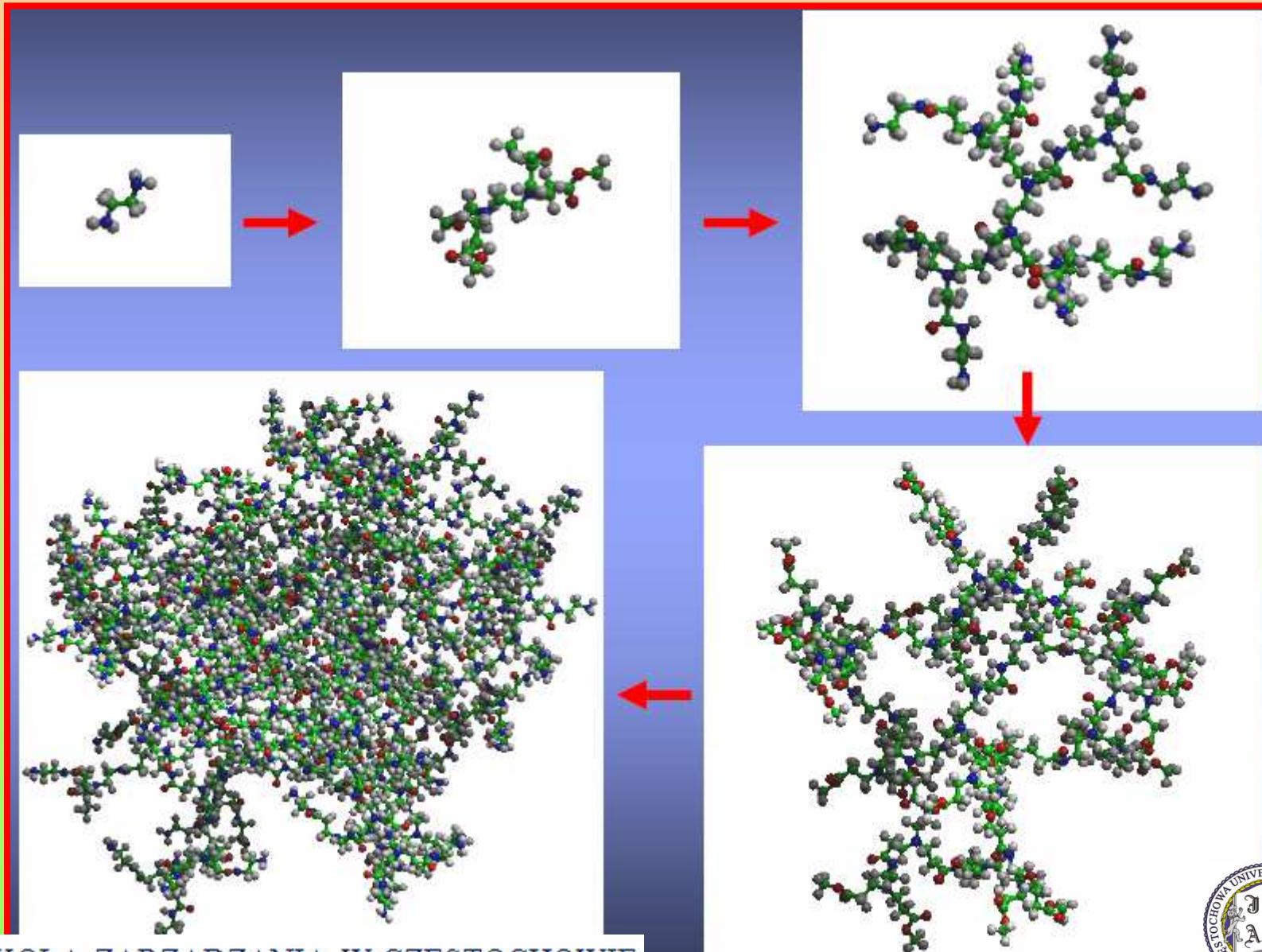
- silnie rozgałęzione
- monodispersyjne
- odkryte na początku lat 1980



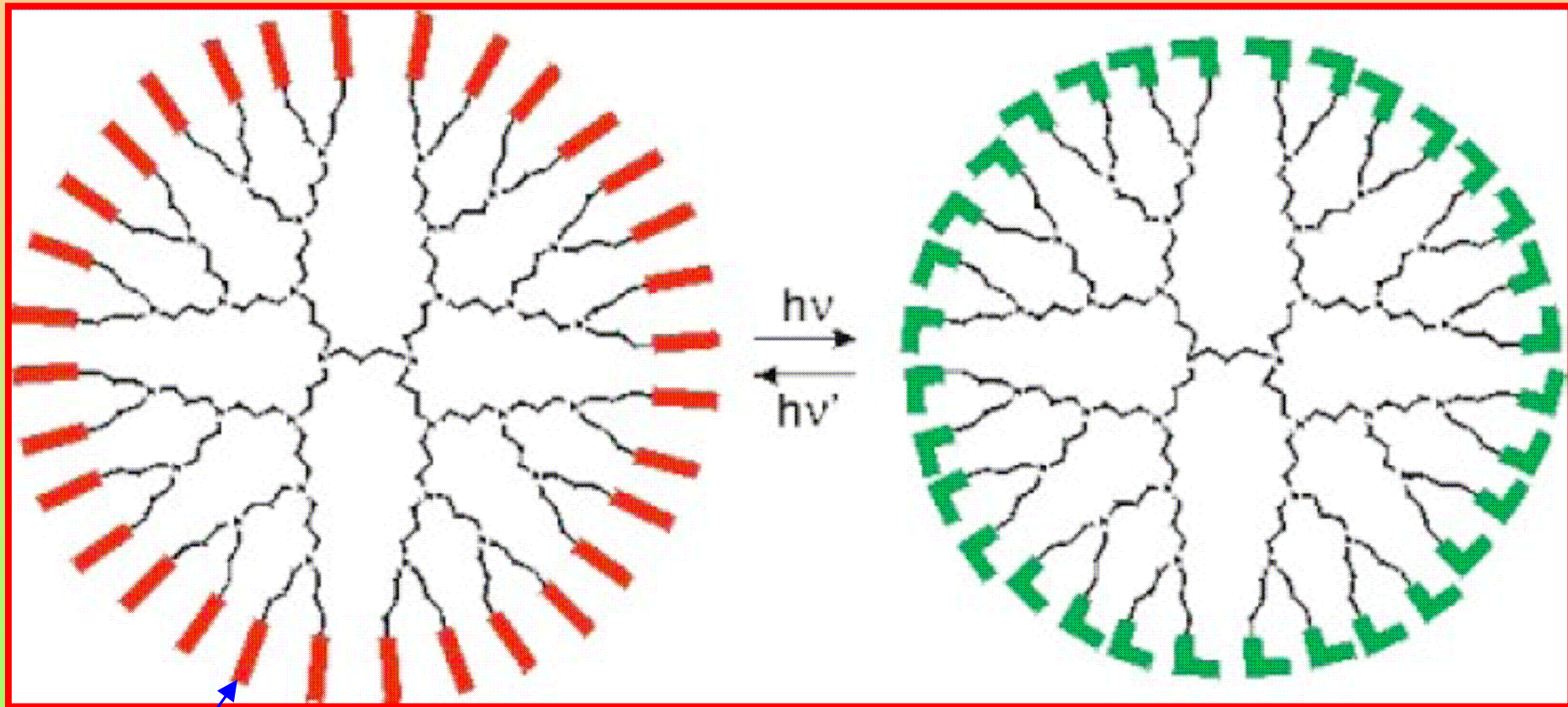
Dr Stanisław W. Tkaczyk

37

# DENDRYMERY



# DENDRYMERY



AZOBENZEN

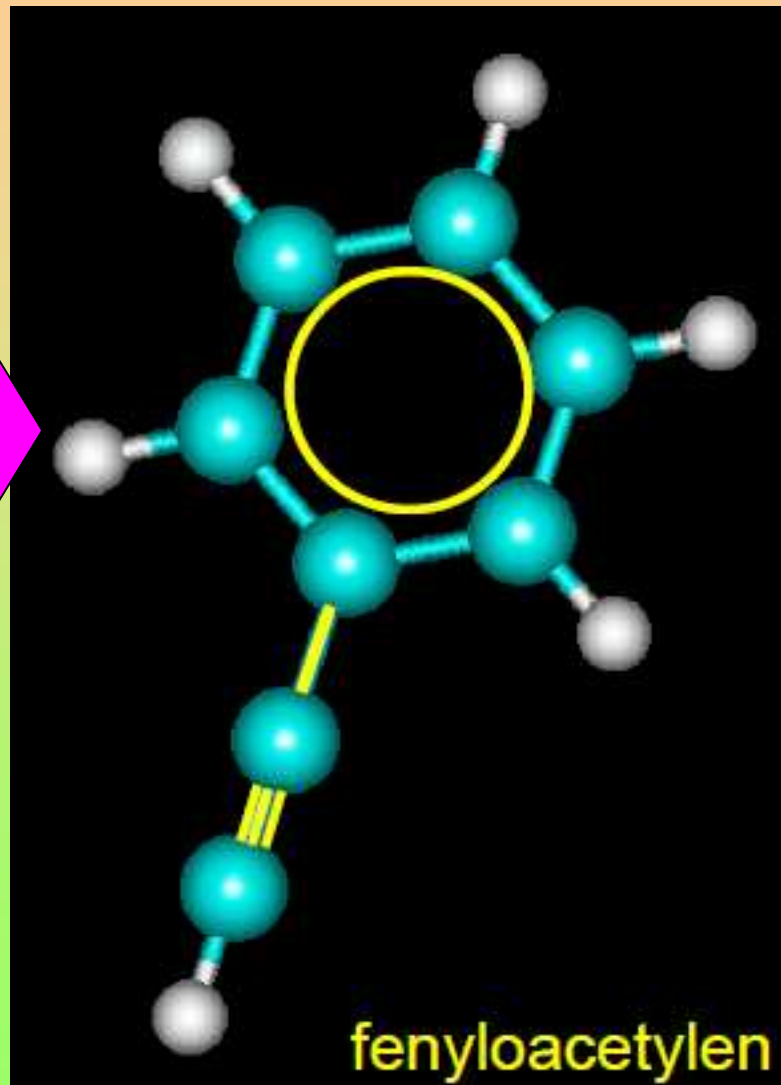
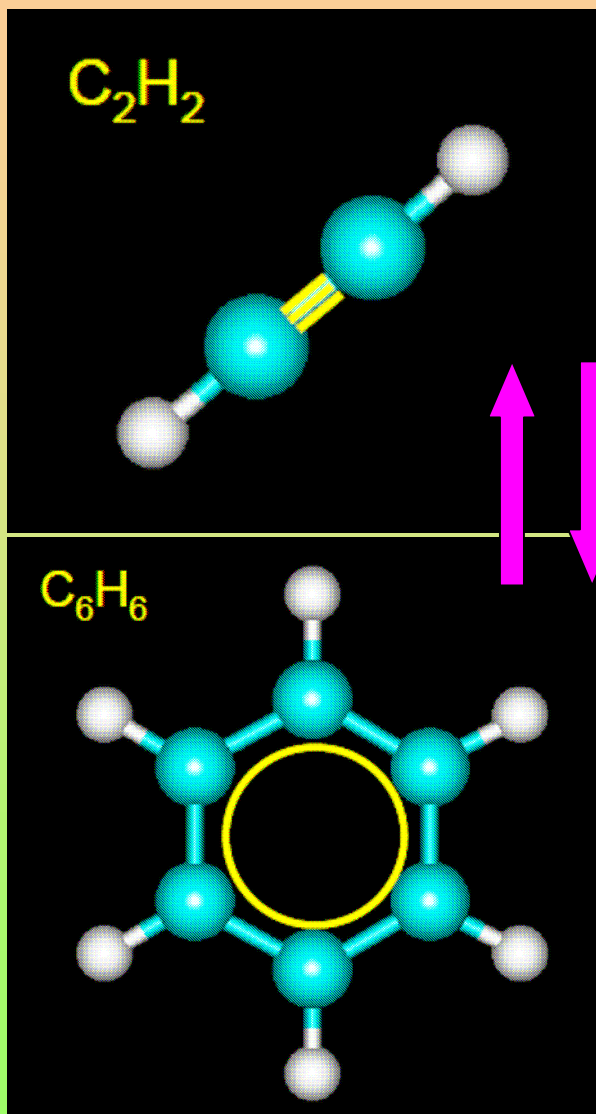
Dr Stanisław W. Tkaczyk

WYŻSZA SZKOŁA ZARZĄDZANIA W CZĘSTOCHOWIE

39



# FENYLOACETYLENY

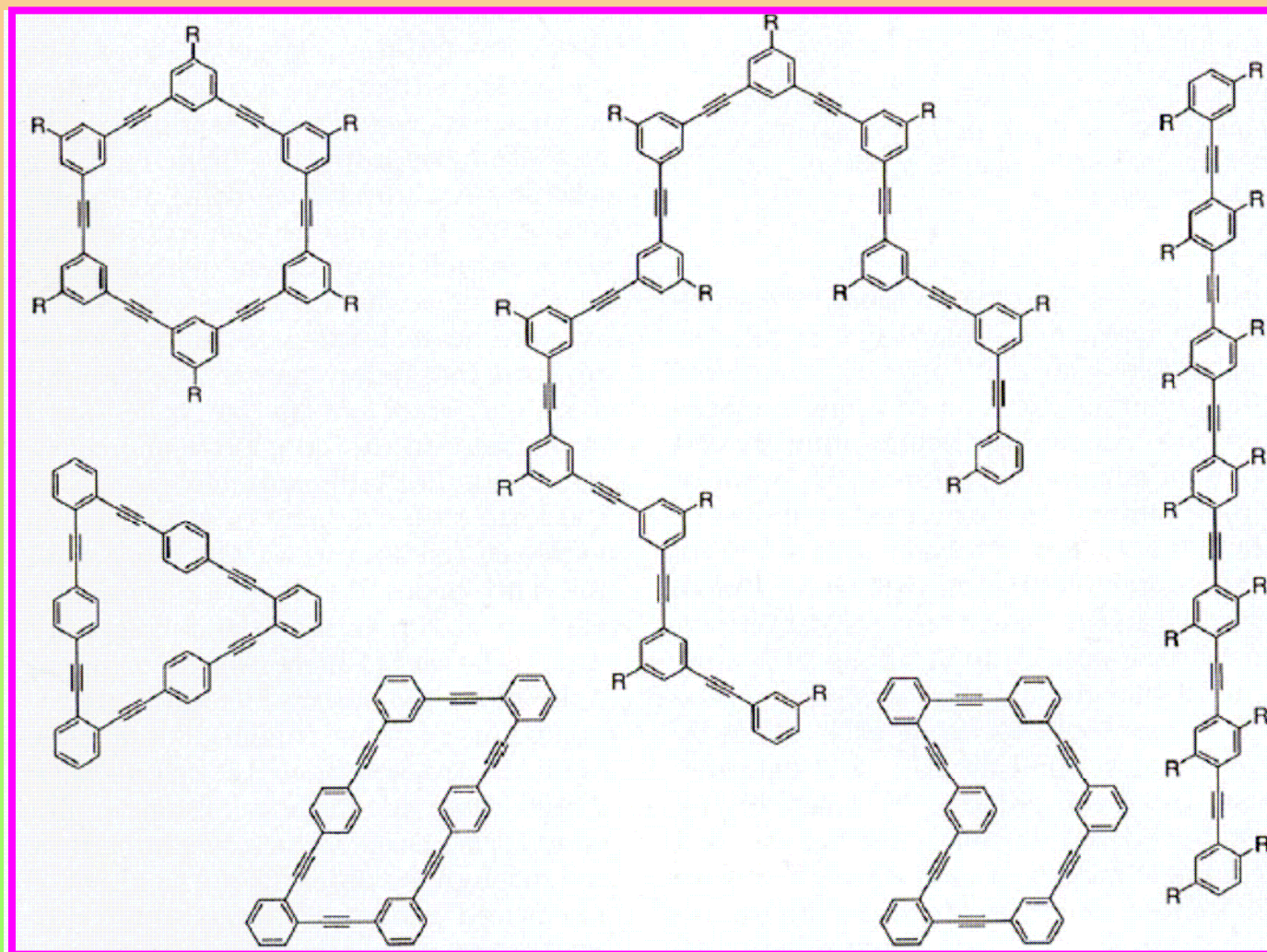


Dr Stanisław W. Tkaczyk

40



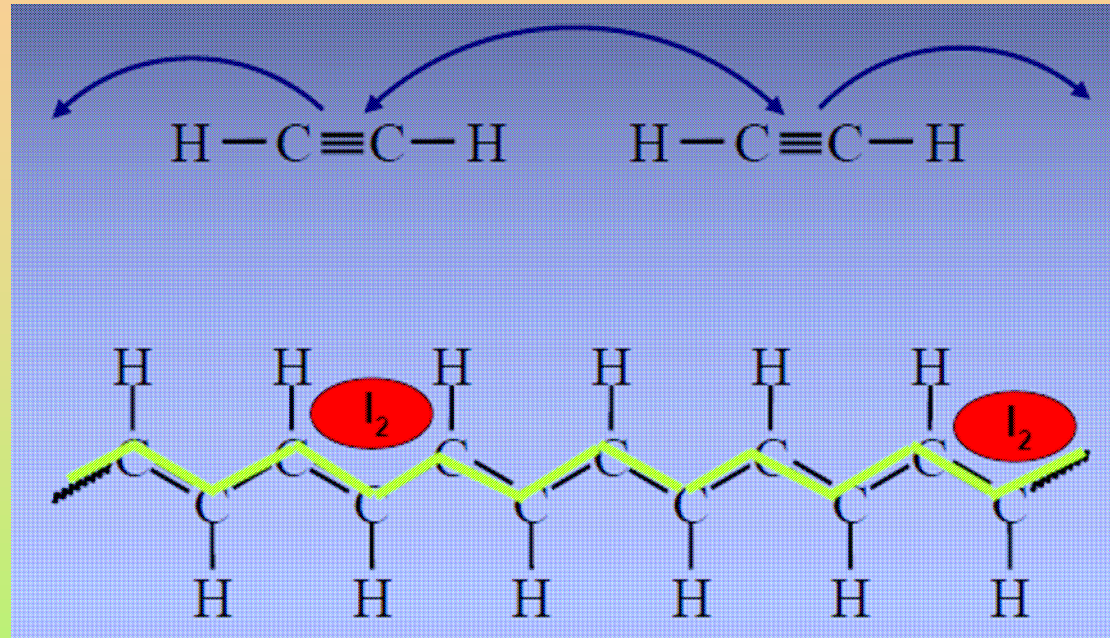
# FENYLOACETYLENY



Dr Stanisław W. Tkaczyk

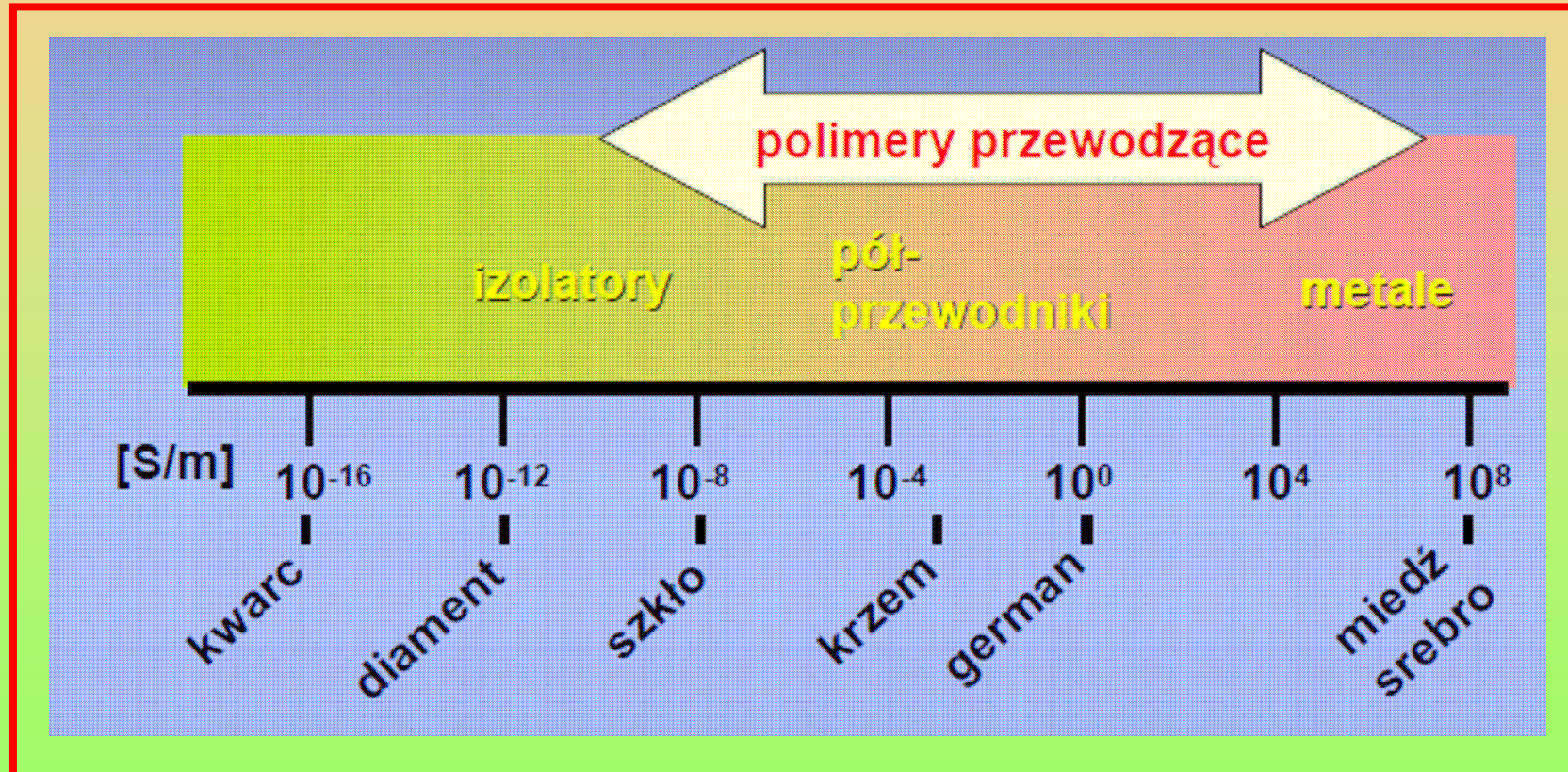
41

# POLIACETYLENY



material	przewodnictwo [S/m]
czysty poliacetylen (folia)	$10^{-3}$
domieszkowany jodem (1% mol.)	$10^4$

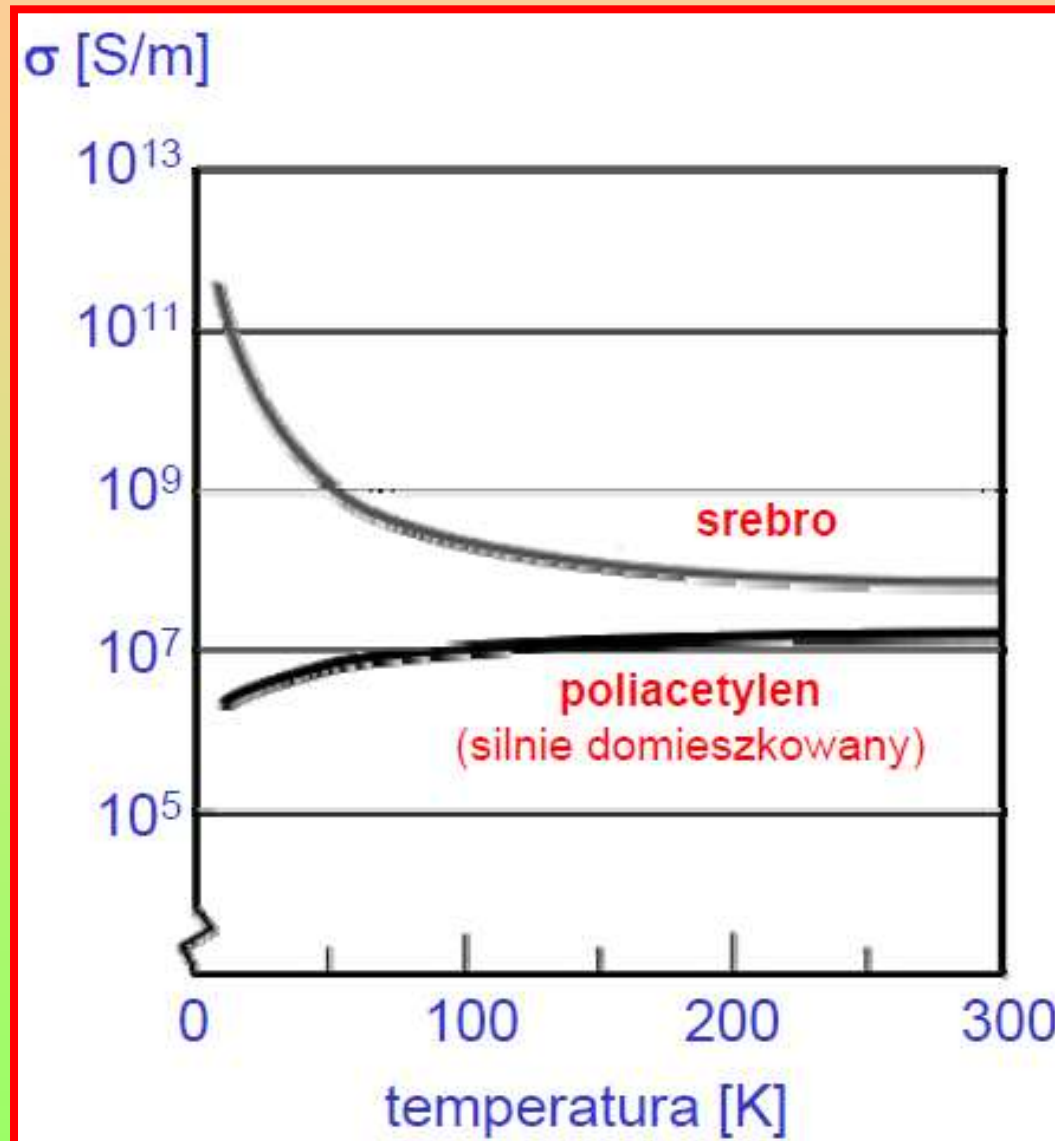
# POLIACETYLENY



Dr Stanisław W. Tkaczyk

43

# POLIACETYLENY



Dr Stanisław W. Tkaczyk

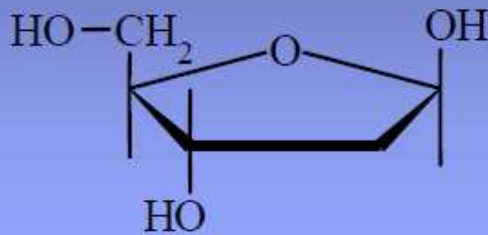
44



# KWASY NUKLEINOWE

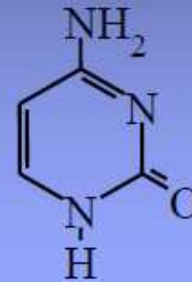
## kwas deoksyrybonukleionowy, DNA

### cukier

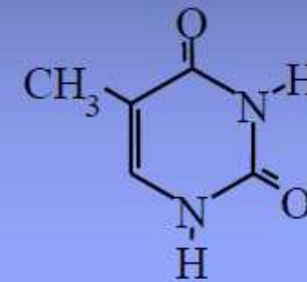


deoksyryboza  
(aldopentoza)

### pochodne pirymidyny

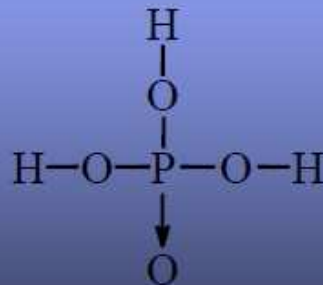


cytozyna, C

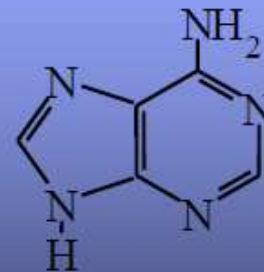


tymina, T

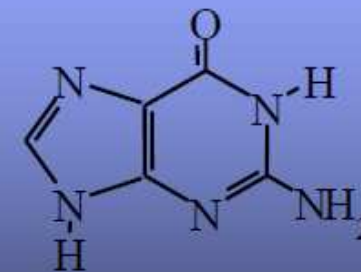
### kwaz fosforowy



### pochodne puryny

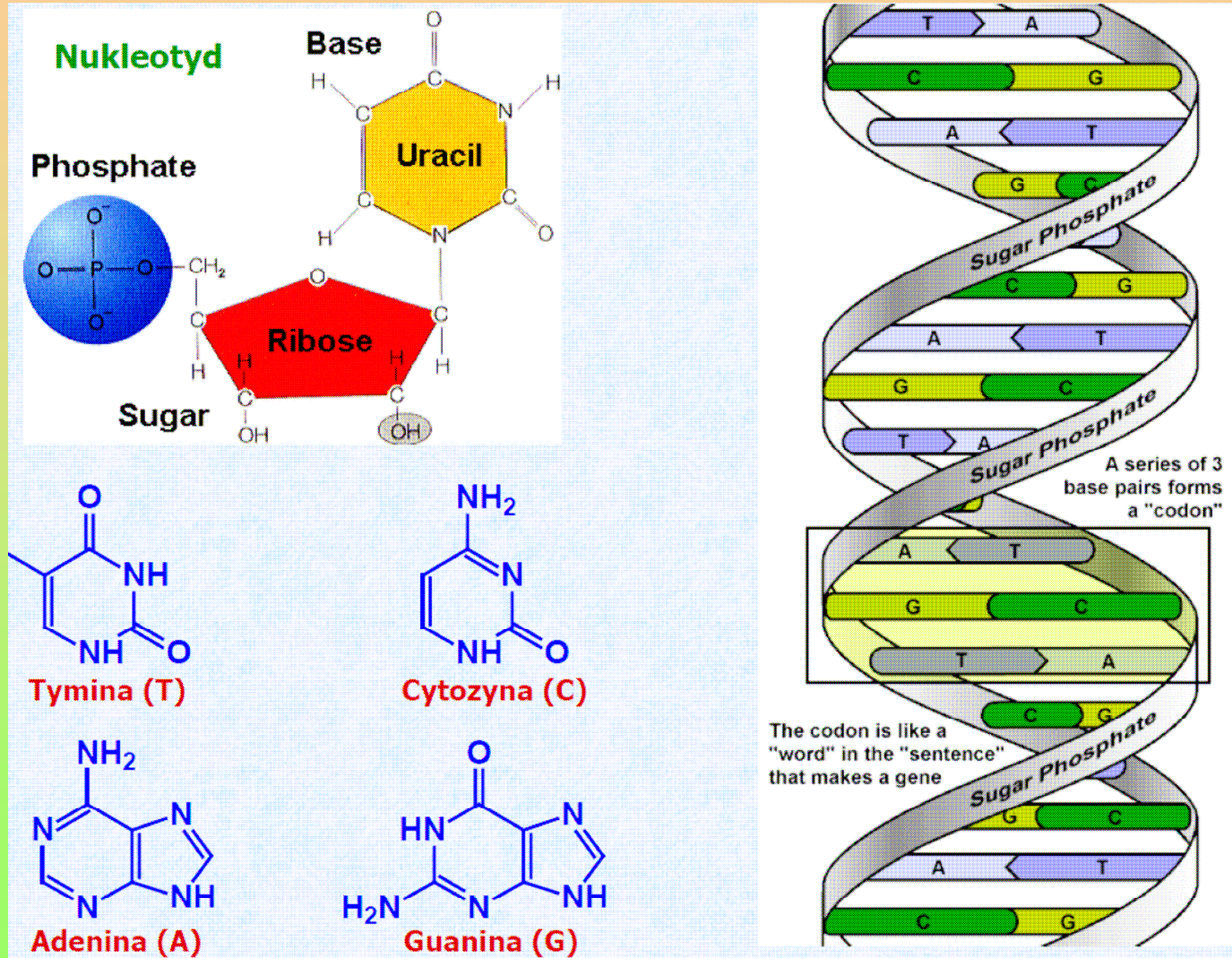


adenina, A



guanina, G

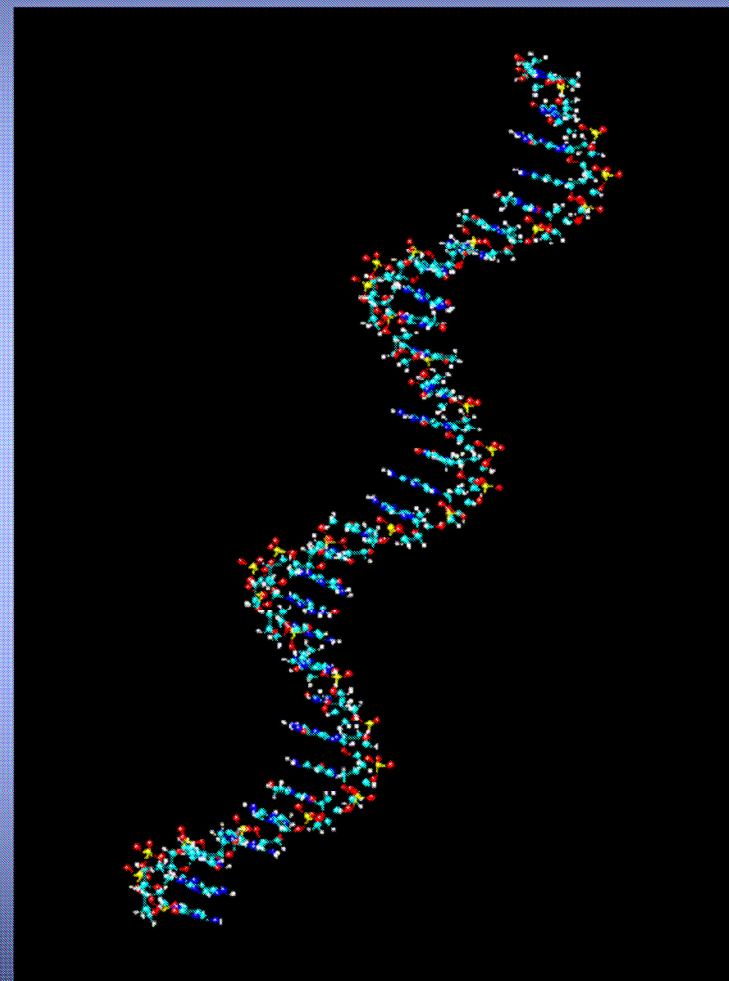
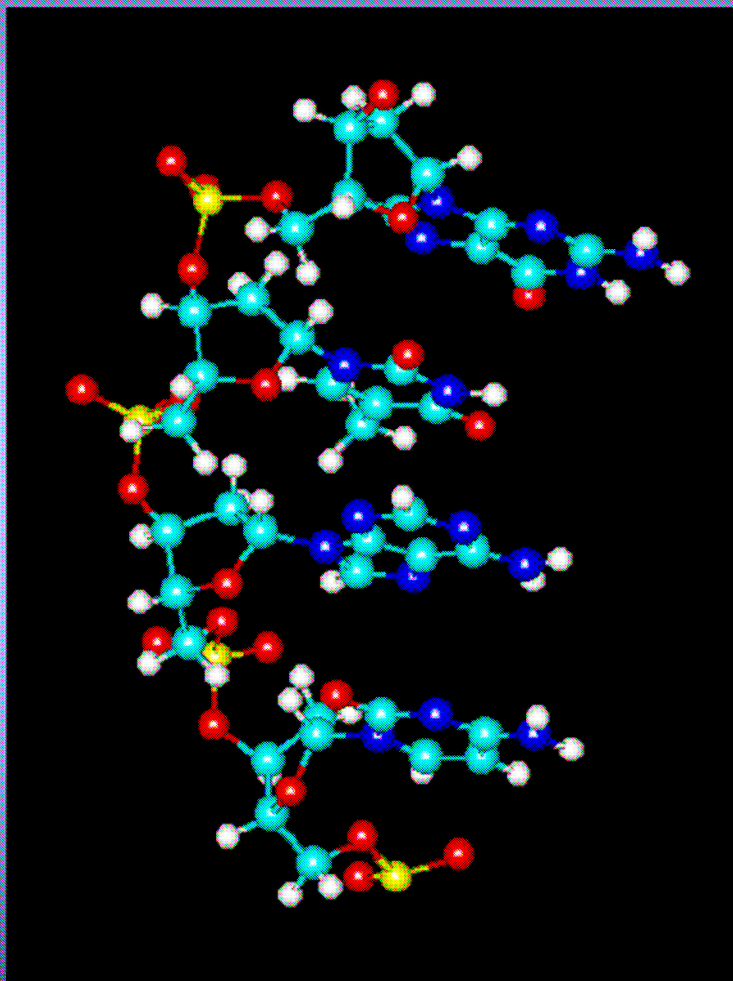
# KWASY NUKLEINOWE



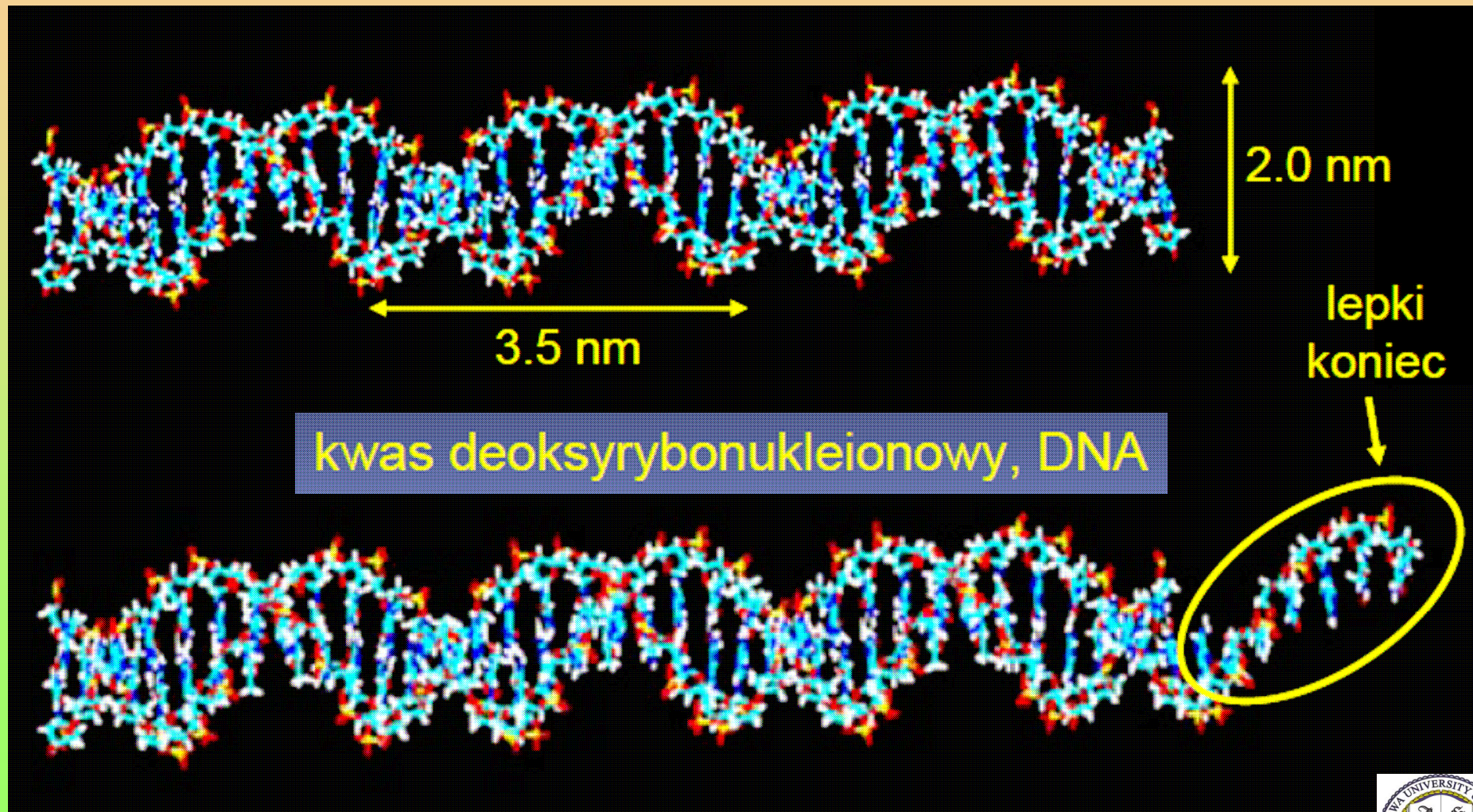
Dr Stanisław W. Tkaczyk

# KWASY NUKLEINOWE

## kwas deoksyrybonukleionowy, DNA



# KWASY NUKLEINOWE

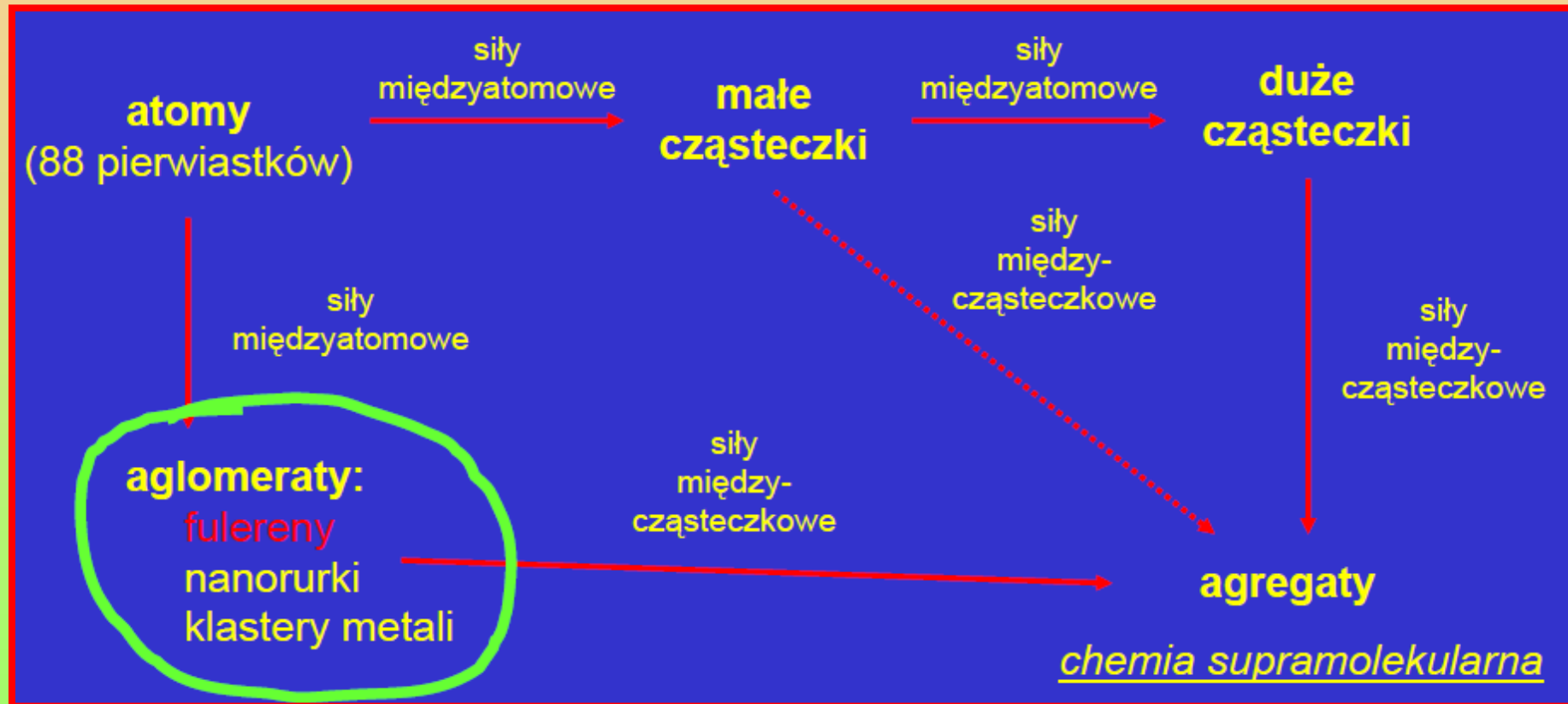


Dr Stanisław W. Tkaczyk

48



## NANOObIEKTY , NANOCZASTKI

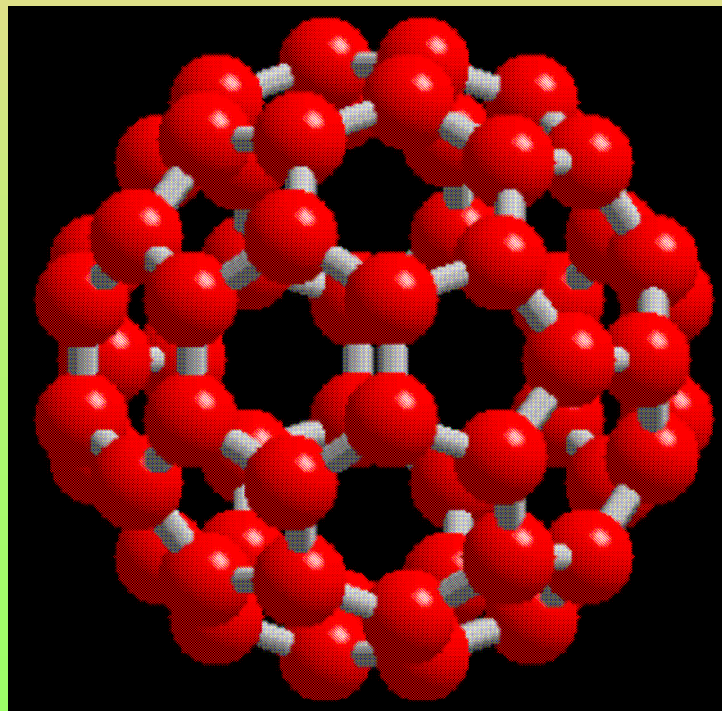


## FULERENY ( *FULLERENS* )

Fulereny – obok grafitu i diamentu – trzecia alotropowa odmiana węgla.

Nazwa obejmuje całą rodzinę cząsteczek, o ogólnym wzorze  $C_{2n}$  ( $n \geq 16$ ), w których atomy węgla położone są tylko na powierzchni bryły.

Najlepiej poznano do tej pory cząsteczkę  $C_{60}$ .

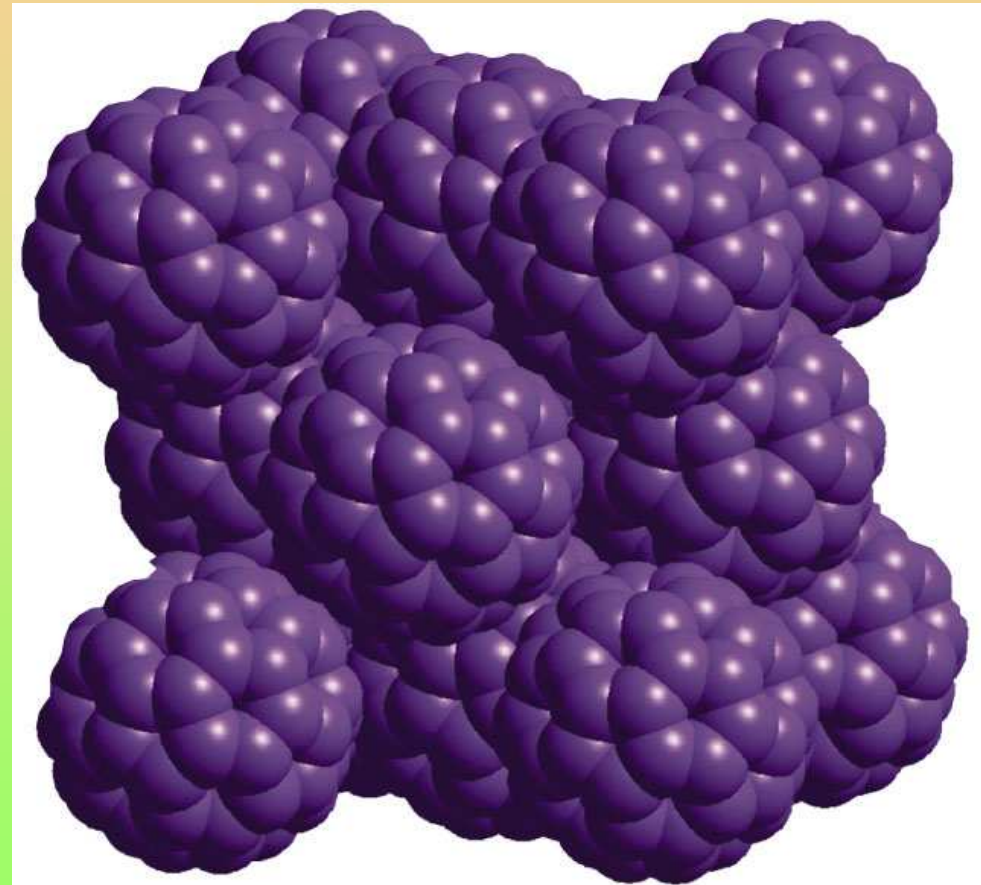


Dr Stanisław W. Tkaczyk

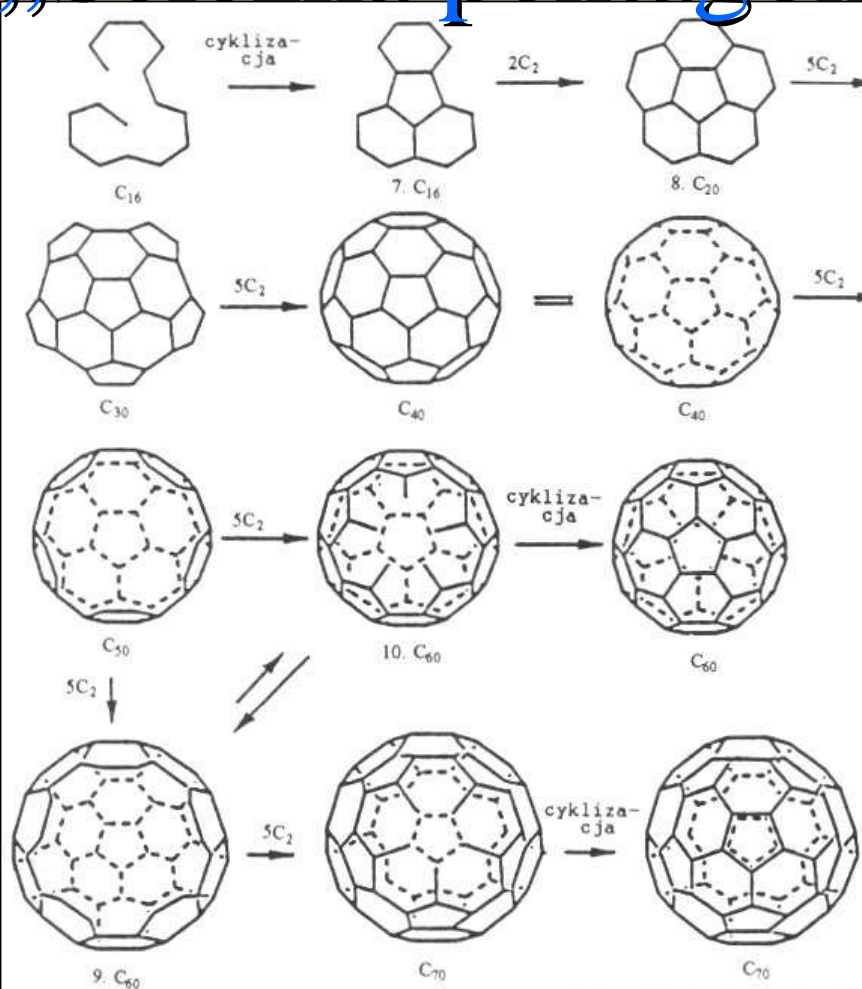
50

# Kryształ fulerenu - fuleryt

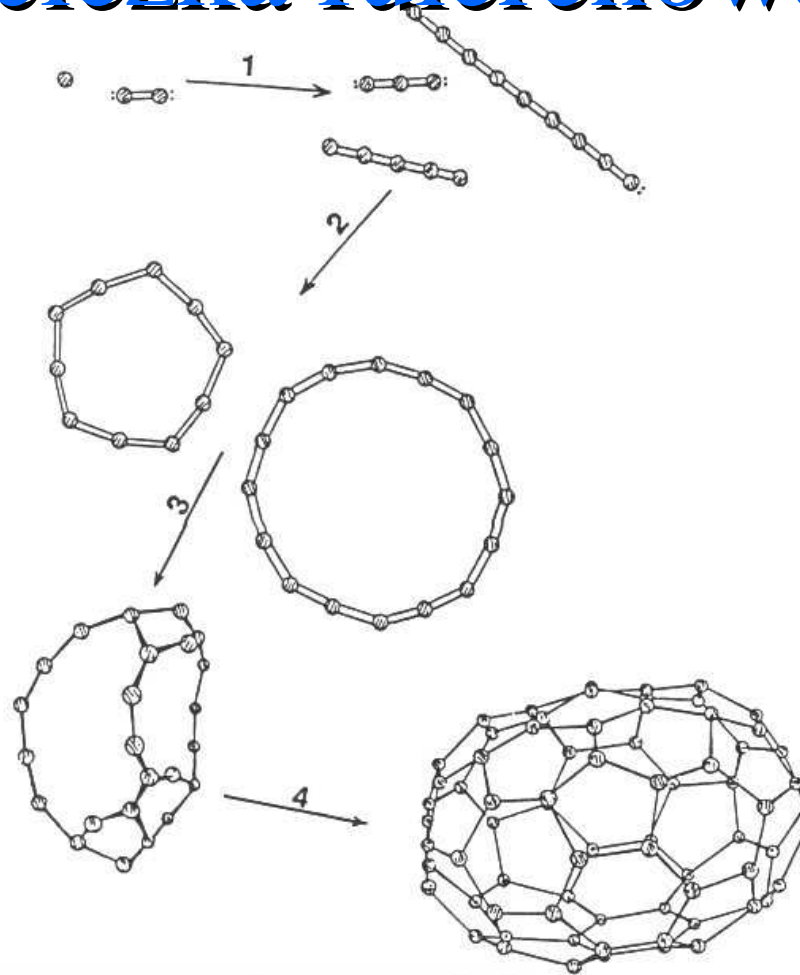
- Struktura krystaliczna
  - $T < 260\text{K}$  - sc
  - $T > 260\text{K}$  - fcc
- Stała sieci 0.142nm
- Przerwa energ. 1.5eV
- Energia jonizacji 7.6eV
- Izolator



# Mechanizm powstawania I Smalley „Ścieżka pentagonalna”

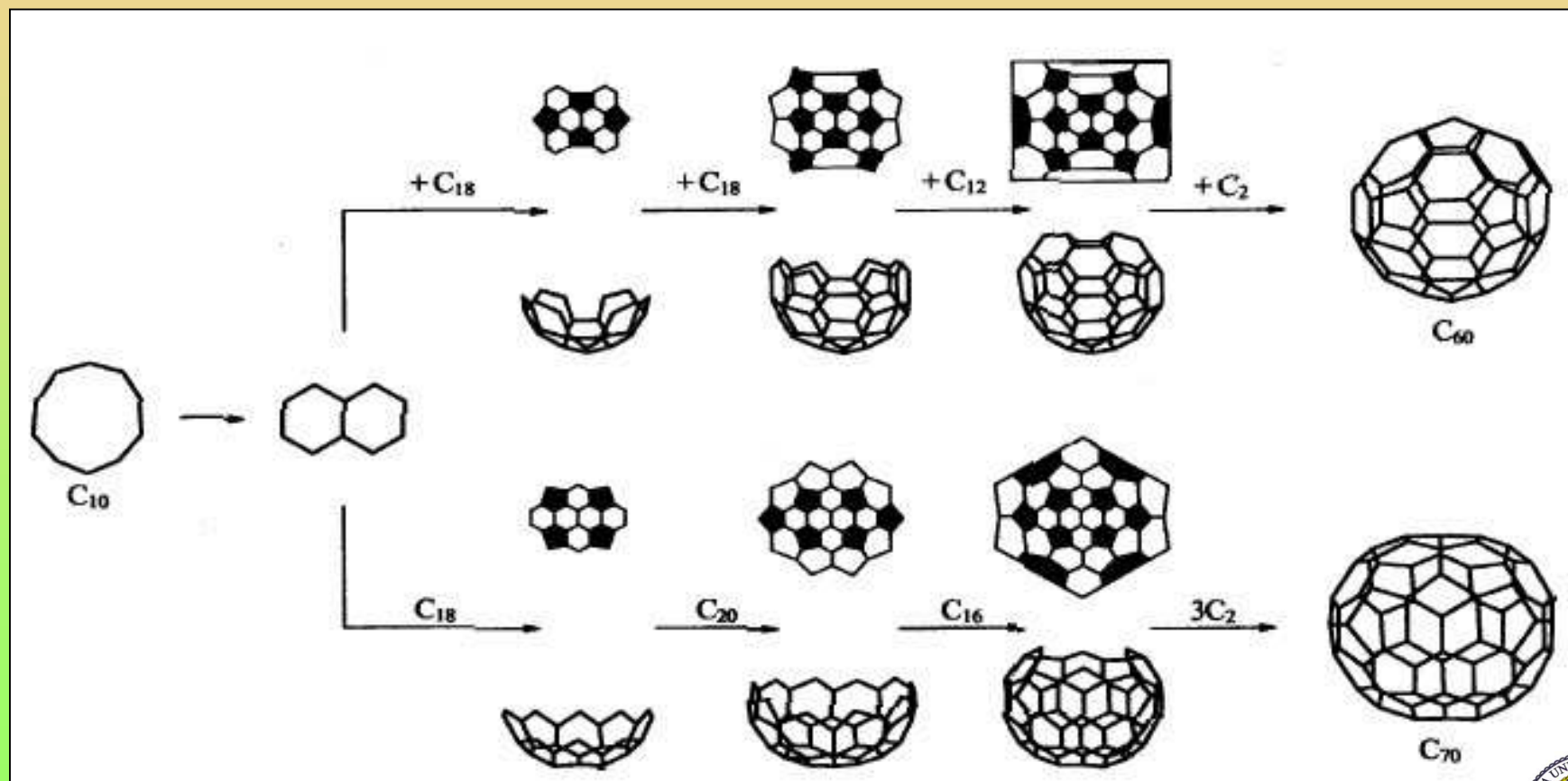


# Mechanizm powstawania II „Ścieżka fulerenowa”



# Mechanizm powstawania III

## „Przyleganie pierścieni” Wakabayashi Achiba



Dr Stanisław W. Tkaczyk

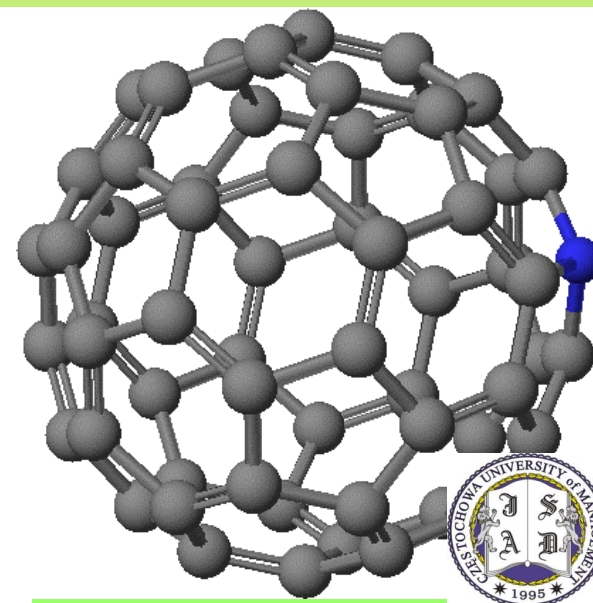
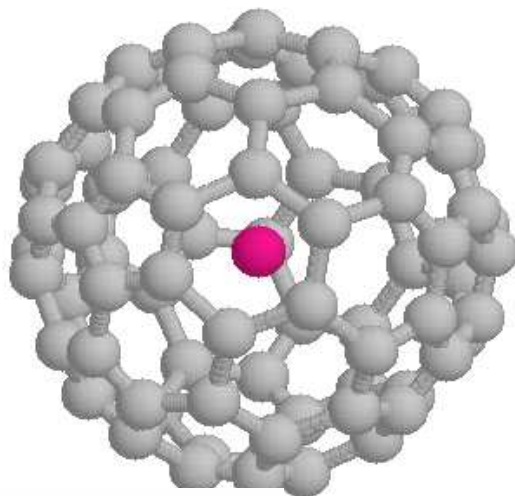
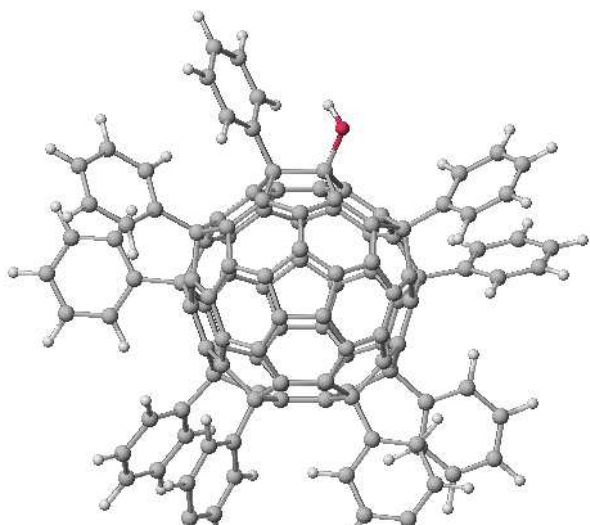
54

# Funkcjonalizacja fulerenów

**Chemia egzohedralna** – reakcje przyłączania na zewnątrz cząsteczek fulerenów

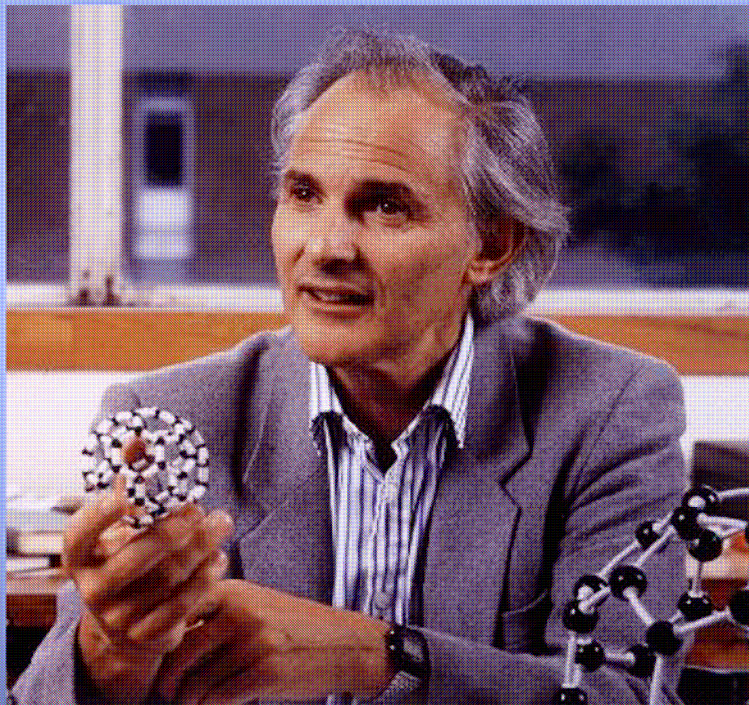
**Chemia endohedralna** – reakcje „zaklatkowania” obcego atomu w cząsteczce fulerenu

**Heterofulereny** – reakcje częściowej substytucji atomu węgla w fulerenach przez atomy innych pierwiastków



## odkrycie fulerenów – 1985 r.

Harold W. Kroto  
Richard E. Smalley  
Robert F. Curl



*AGH, Kraków 1997*

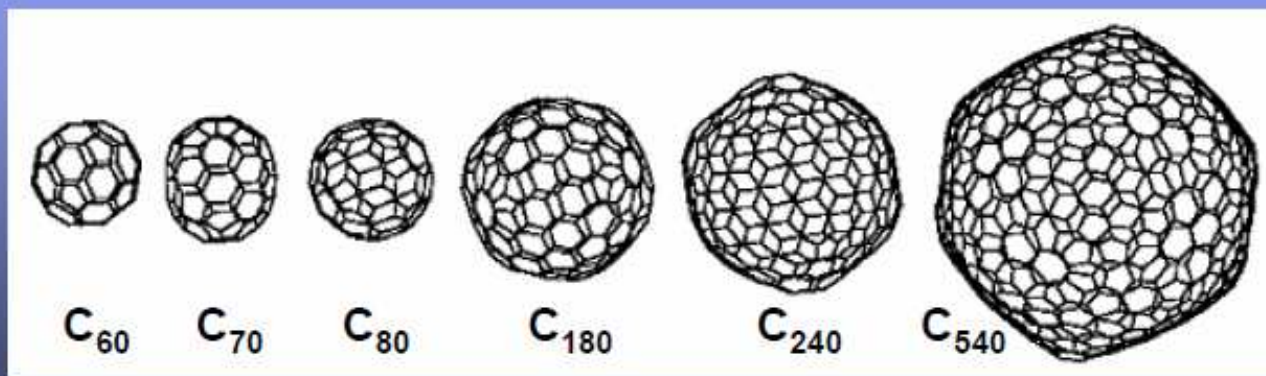
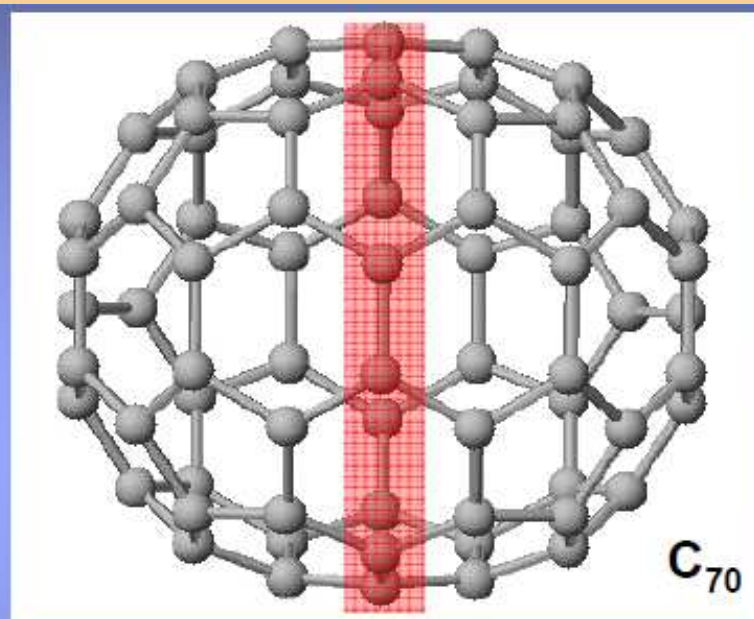
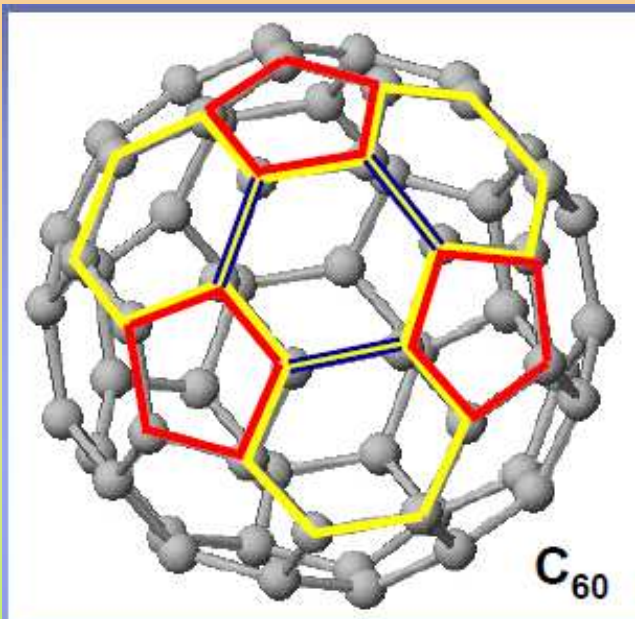
## Nagroda Nobla – 1996 r.

Dr Stanisław W. Tkaczyk

56



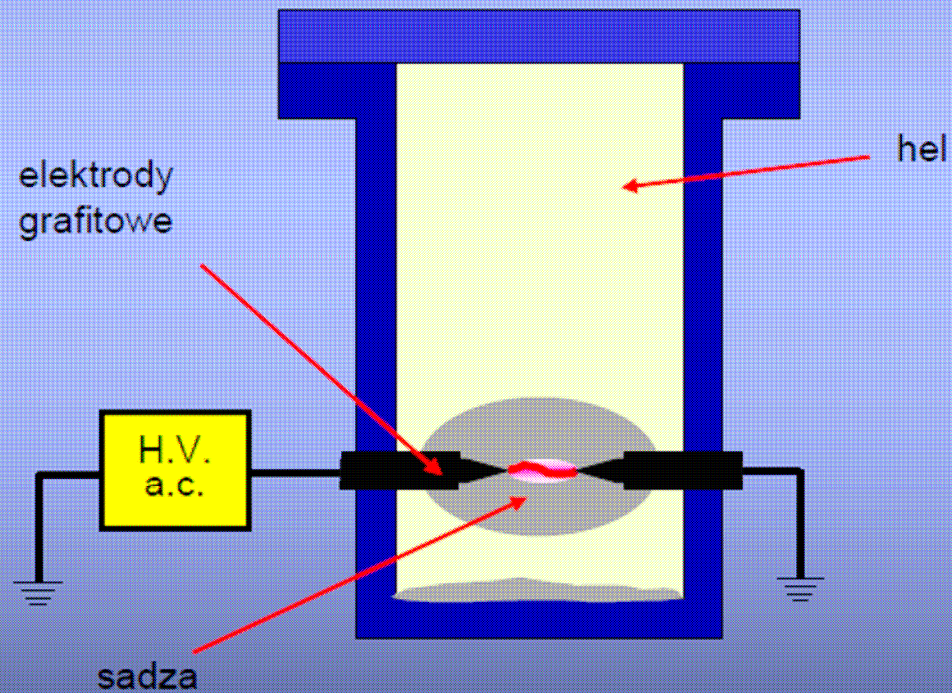
# FULERENY ( *FULLERENS* )



Dr Stanisław W. Tkaczyk

# FULERENY ( *FULLERENS* ), OTRZYMYWANIE FULERENÓW

Wolfgang Krätschmer  
Donald R. Huffman – 1990 r. metoda elektrolukowa

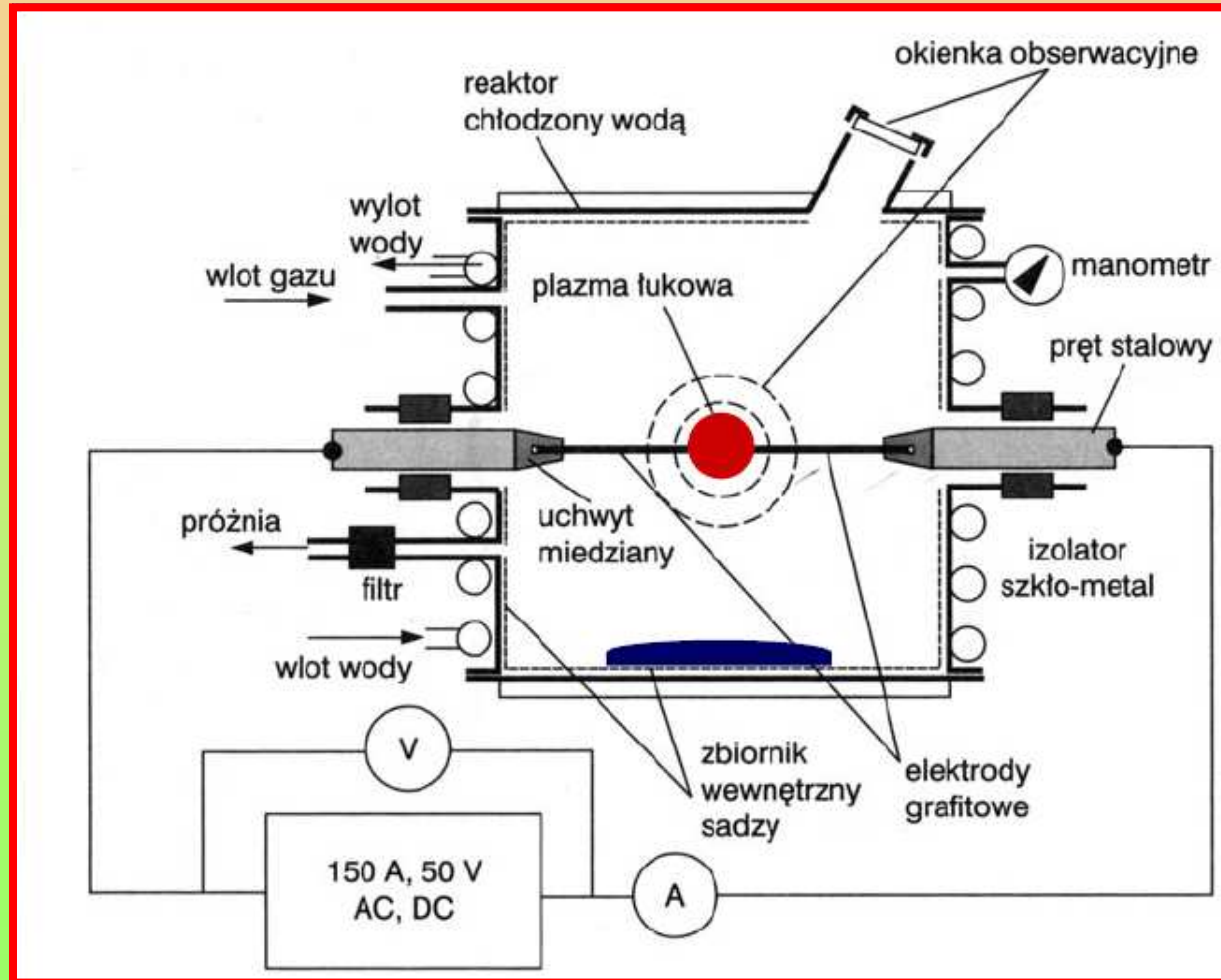


Dr Stanisław W. Tkaczyk

58



# FULERENY (FULLERENS) OTRZYMYWANIE FULERENÓW

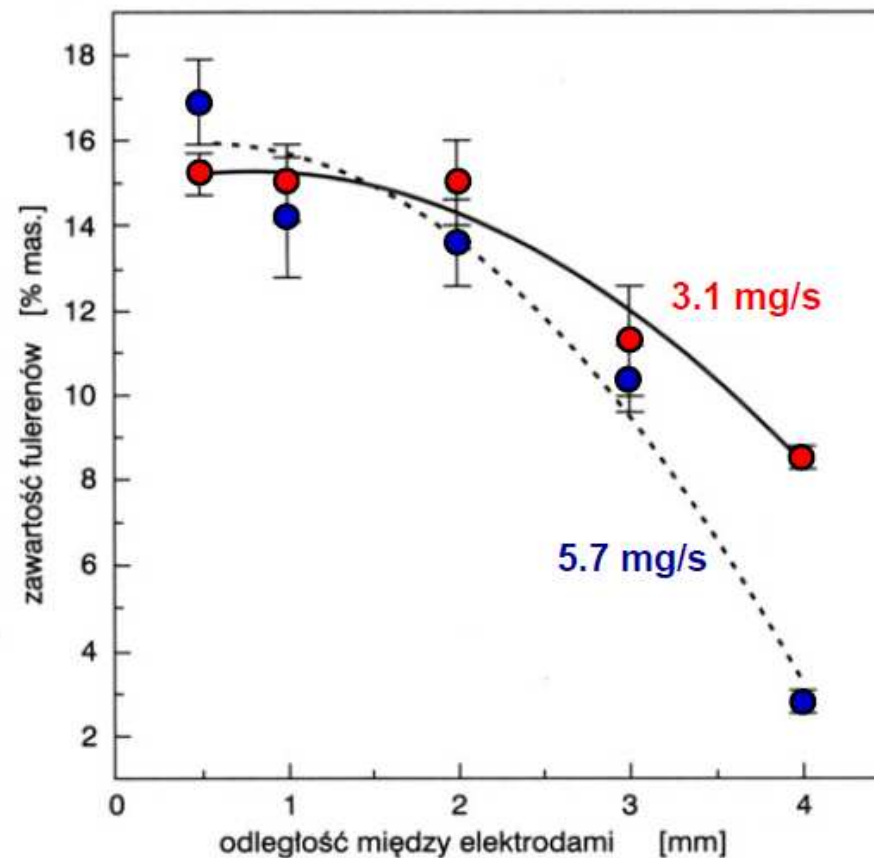


Dr Stanisław W. Tkaczyk

59



# FULERENY (FULLERENS) OTRZYMYWANIE FULERENÓW



Dr Stanisław W. Tkaczyk

60

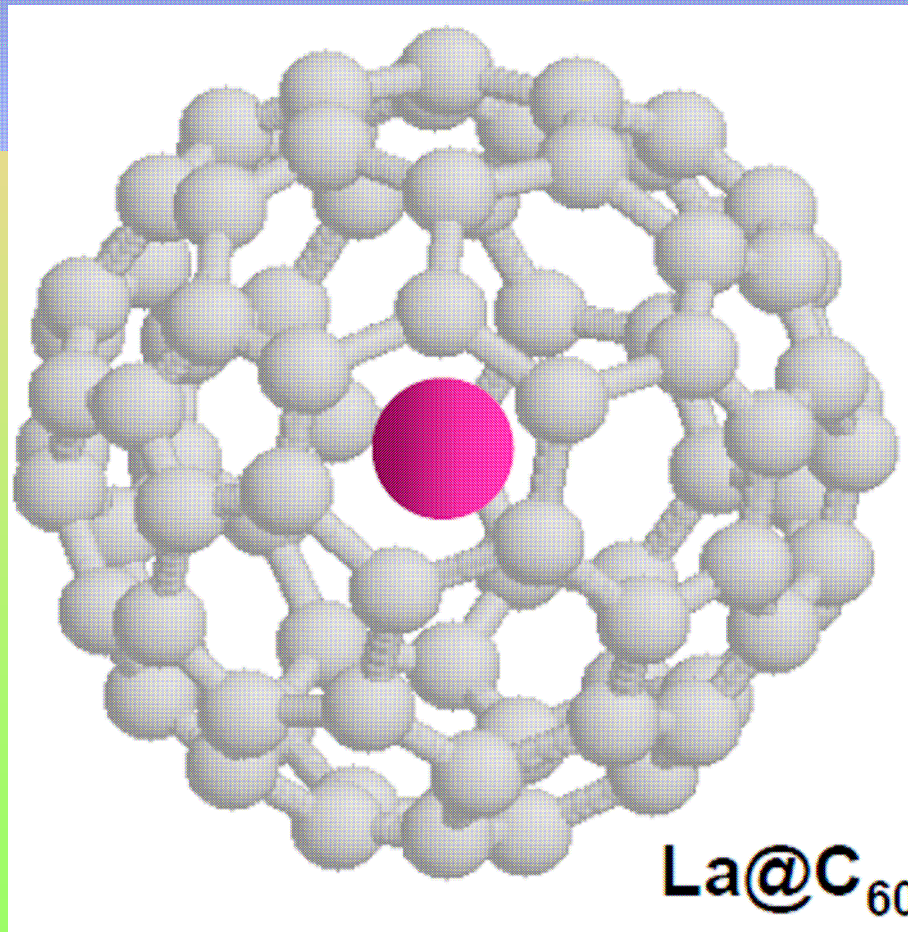


# FULERENY ( *FULLERENS* )

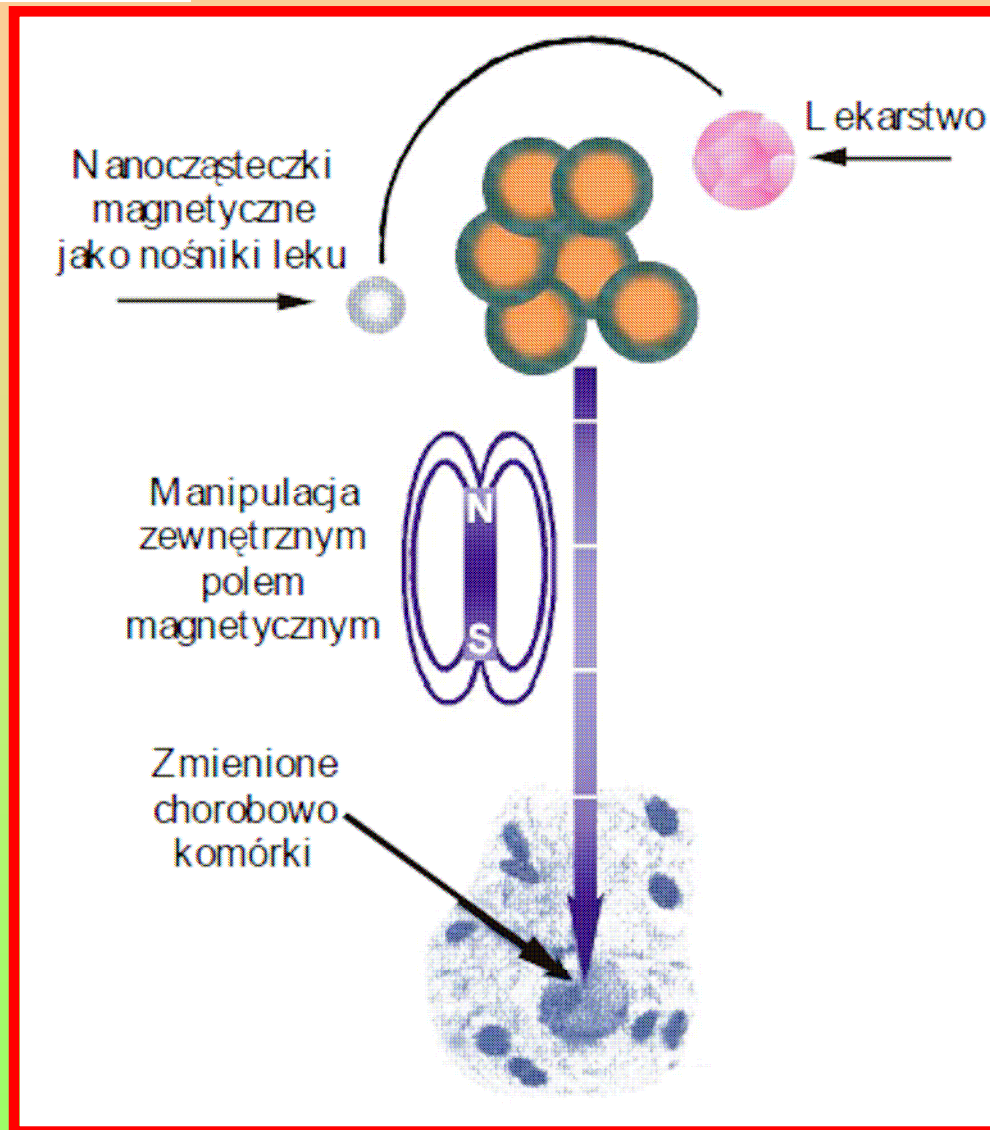
## fulereny endohedralne

(praktycznie każdy z atomów układu okresowego może zmieścić się w  $C_{60}$ )

oznaczamy je:  $X@C_n$

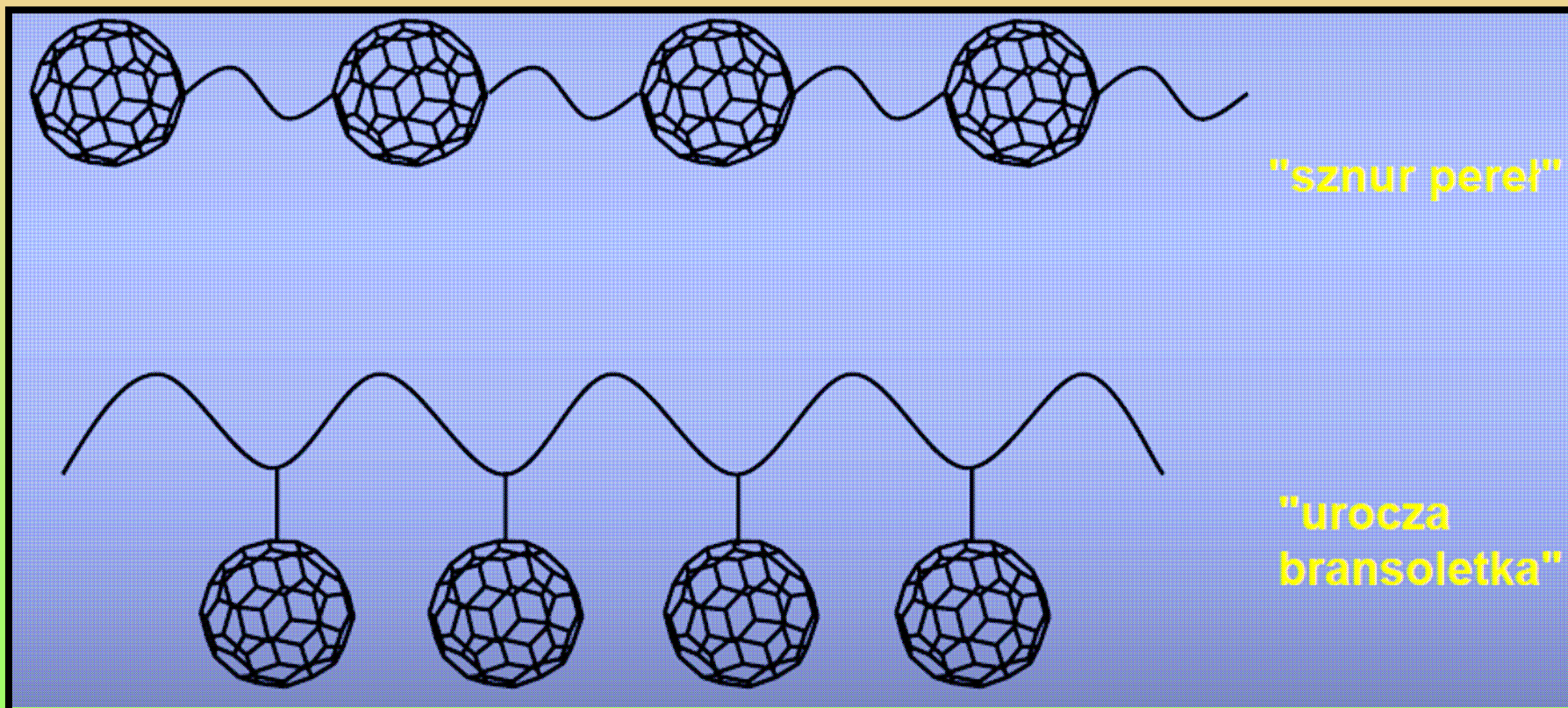


Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk

# POLIFULERENY



"sznur pereł"

"urocza  
bransoletka"

Dr Stanisław W. Tkaczyk

# Obszary perspektywicznych zastosowań fulerenów

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

- materiały smarujące
- włókna wysokowytrzymałe
- membrany molekularne
- cienkie warstwy, diamenty
- materiały ściernie
- kontenery cząsteczkowe

## WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

- katalizatory
- reagenty organiczne
- fotosensybilizatory
- preparaty farmaceutyczne
- baterie wysokoenergetyczne

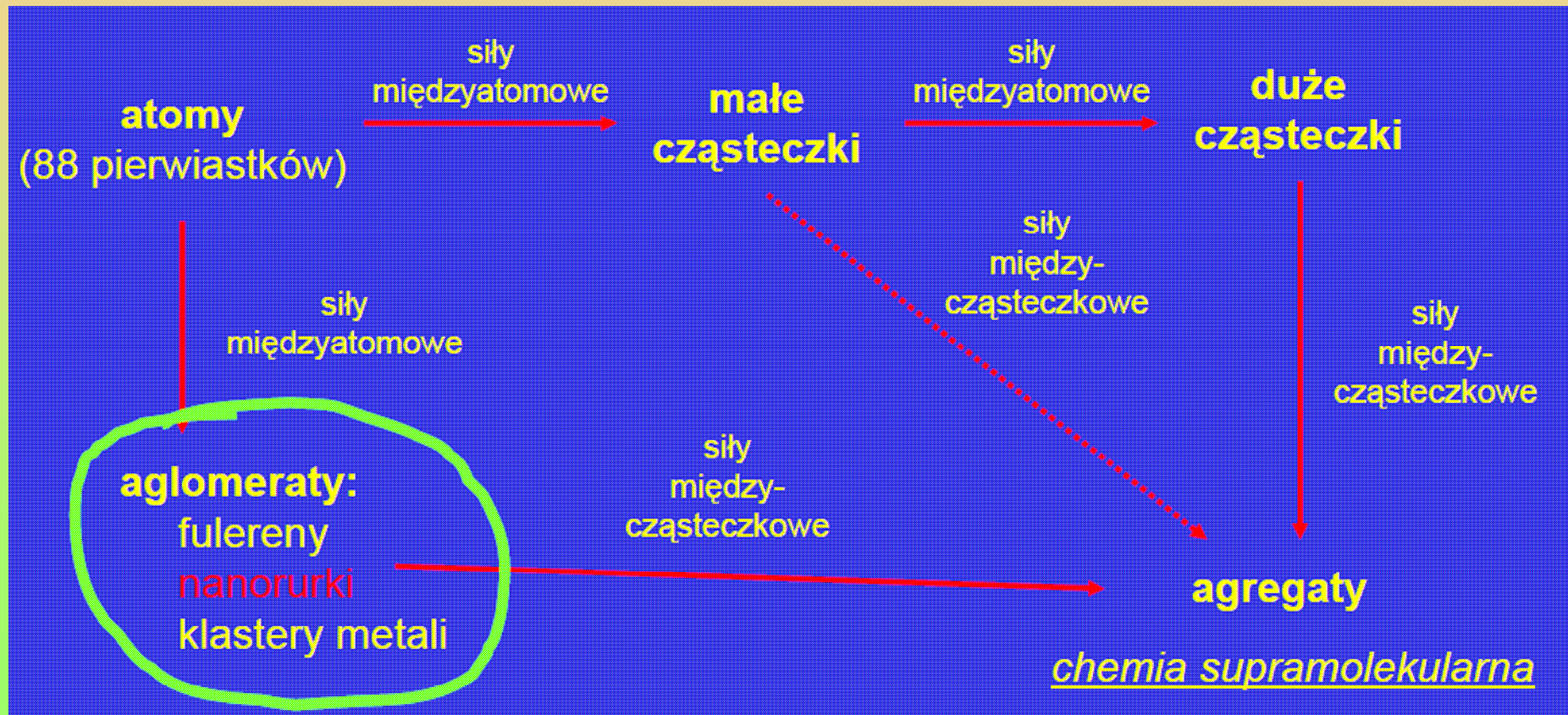
## WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE

- czujniki akustyczne
- półprzewodniki
- nieliniowe urządzenia optyczne
- nadprzewodniki
- przetworniki elektrooptyczne

Dr. Stanisław W. Tkaczyk



## NANOObIEKTY , NANOCZASTKI

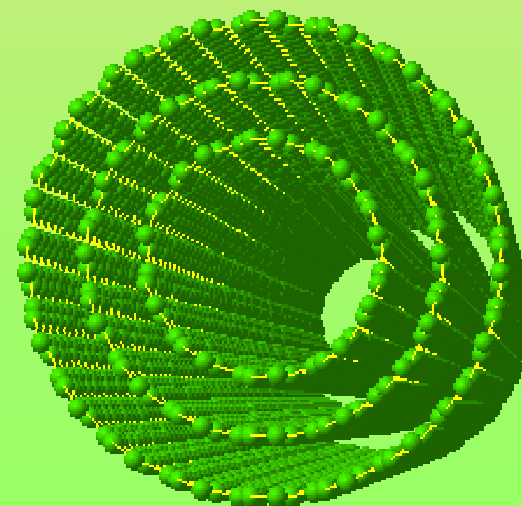
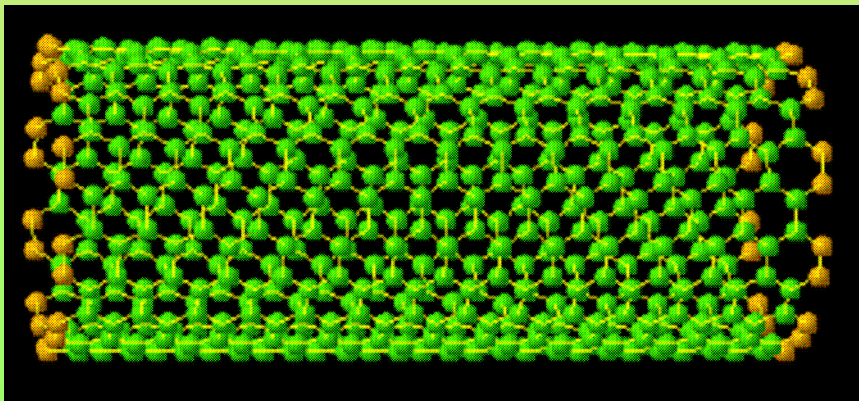


# NANORURKI WĘGLOWE

Nanorurki – nowa forma nanostrukturalnego węgla.

Tworzą się ze zwiniętych cylindrycznie, połączonych brzegami, warstw grafenowych.

Istnieją nanorurki wielościenne i jednościenne. Wielościenne mają średnice do kilkudziesięciu nm, jednościenne od 0,4 nm do 1 nm, długość nawet do kilku  $\mu\text{m}$ .



Dr Stanisław W. Tkaczyk

	SWNT	porównanie
<b>rozmiar</b>	$\varnothing 0,6 \div 1,8 \text{ nm}$	Ścieżki w fotolitografii $\bar{e}$ o szer. 50 nm i grub. kilku nm
<b>gęstość</b>	$1,33 \div 1,40 \text{ g/cm}^3$	$\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$
<b>wytrzymałość na rozciąganie</b>	45 GP	Odporne gatunki stali pękają przy ok. 2 GP
<b>odporność na zginanie</b>	Zginanie pod $\uparrow \angle$ prosto- wanie bez uszkodzenia	Metale i włókna węglowe pękają na granicach ziaren
<b>obciążalność prądem elekt.</b>	$\sim 1 \text{ GA/cm}^2$	Drut miedziany $1 \text{ MA/cm}^2$
<b>emisja polowa</b>	Pobudzenie luminoforu w odl. $1 \mu\text{m}$ , $U = 1 \div 3 \text{ V}$	Ostrza Mo wymagają pola o natęż. $50 \div 100 \text{ V}/\mu\text{m}$
<b>przewodność cieplna</b>	RT - sięga $6000 \text{ W/mK}$	Diamant $\rightarrow 3320 \text{ W/mK}$
<b>odporność na temperaturę</b>	Stabilne do $2800^\circ\text{C}$ w próżni i $750^\circ\text{C}$	Ścieżki w układach scalonych $600 \div 1000^\circ\text{C}$
<b>cena</b>	1000 US\$/g – czyste SWNT 300 US\$/g - inne	Złoto – $12,6 \text{ US}/\text{g}$

Dr Stanisław W. Tkaczyk

67

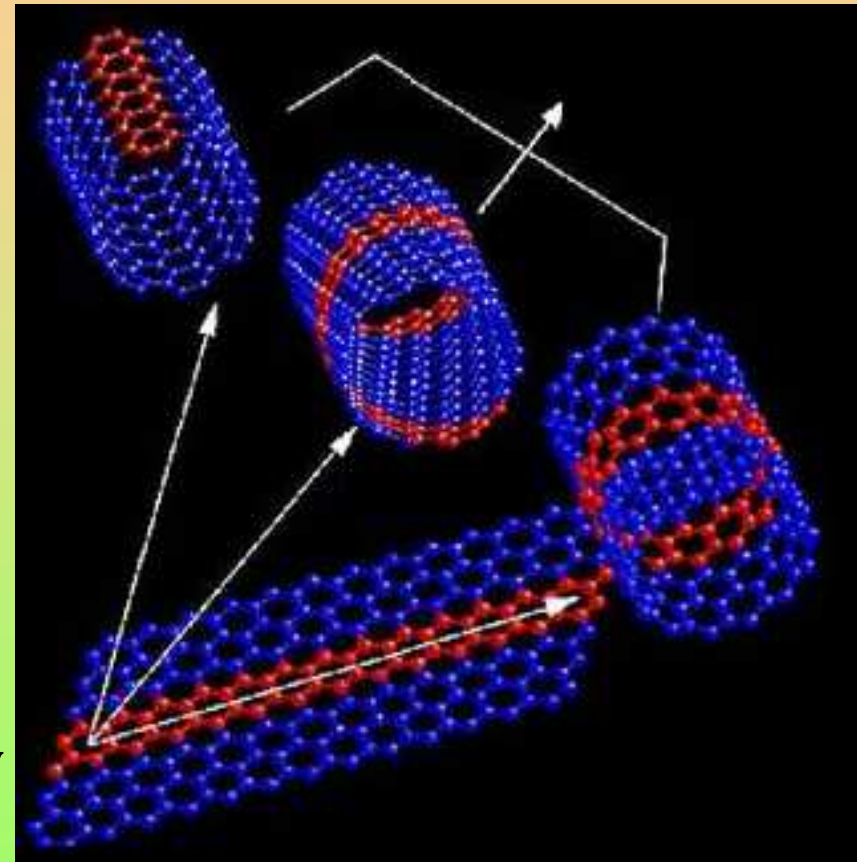


## Własności elektronowe

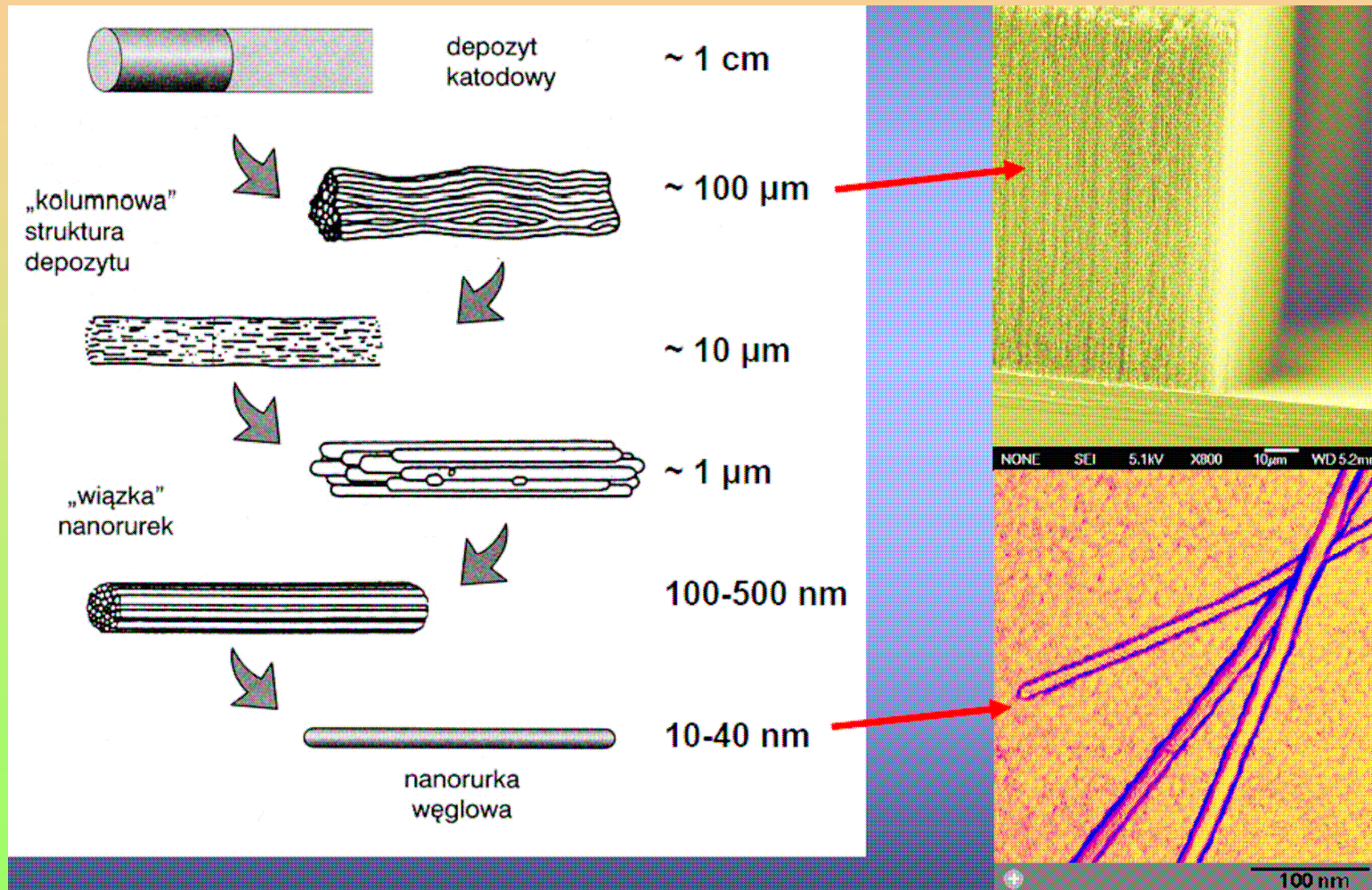
- Na szerokość przerwy energetycznej oprócz skłonności wpływa również średnica NR
- Dla nanorurek o najmniejszej średnicy zbiór dozwolonych stanów energetycznych jest niewielki.
- Wraz ze wzrostem średnicy rośnie liczba dozwolonych stanów, a odległości pomiędzy nimi maleją.

### Zastosowania:

- Stąd nanorurki mogą mieć w przyszłości bardzo wiele zastosowań w konstrukcji całej gamy przyrządów półprzewodnikowych.



# NANORURKI WĘGLOWE

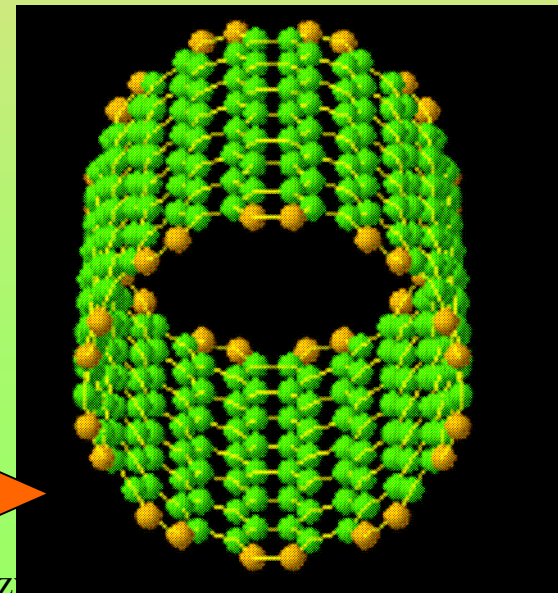
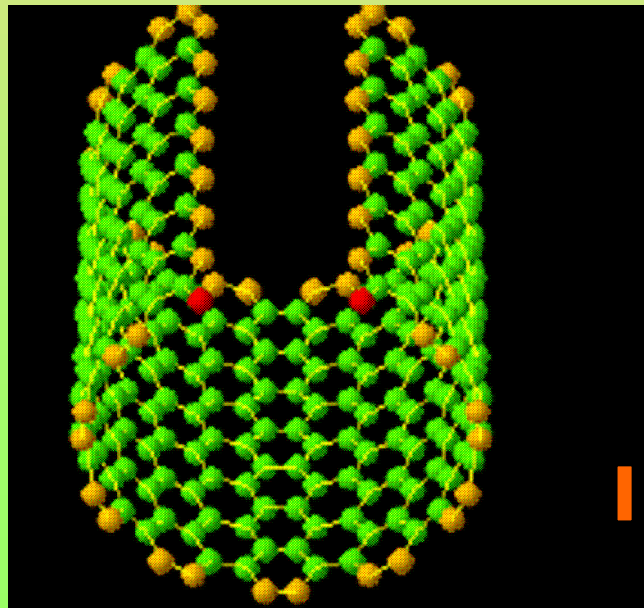
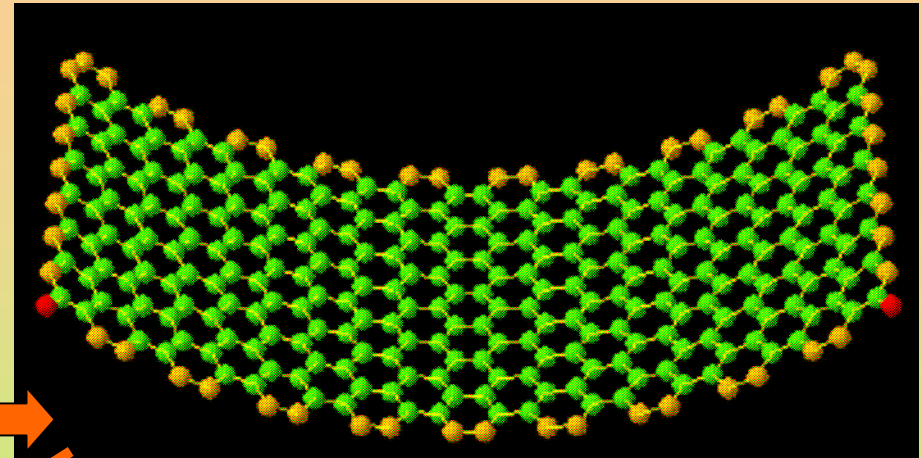
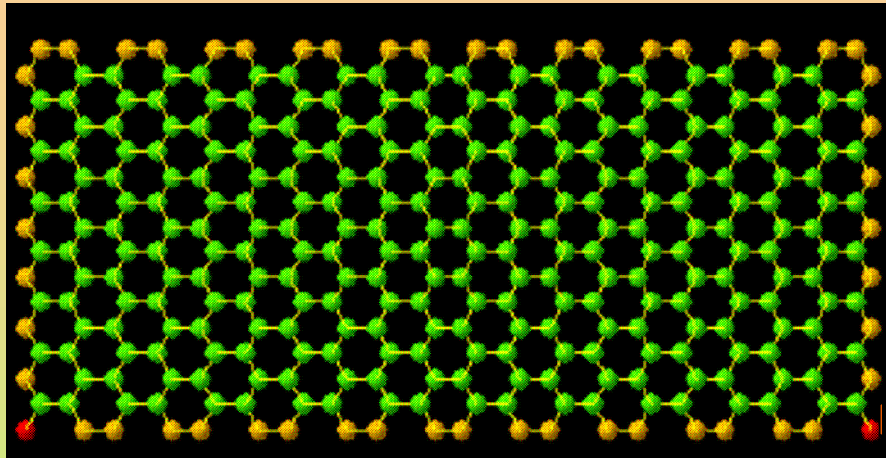


Dr Stanisław W. Tkaczyk

69

# NANORURKI WĘGLOWE

## SPOSOBY OTRZYMYWANIA



Dr Stanisław W. Tkaczyk

70

# NANORURKI WĘGLOWE

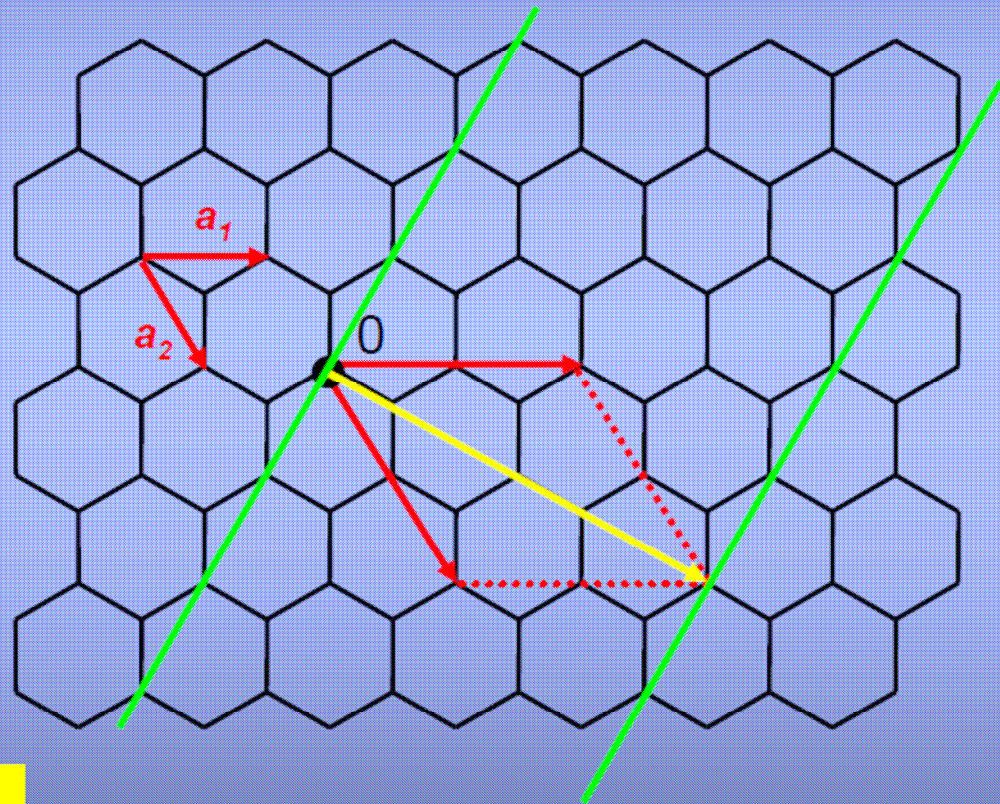
## wektor chiralności

$$c_n = na_1 + ma_2$$

typ nanorurki oznaczamy:  
(n,m)

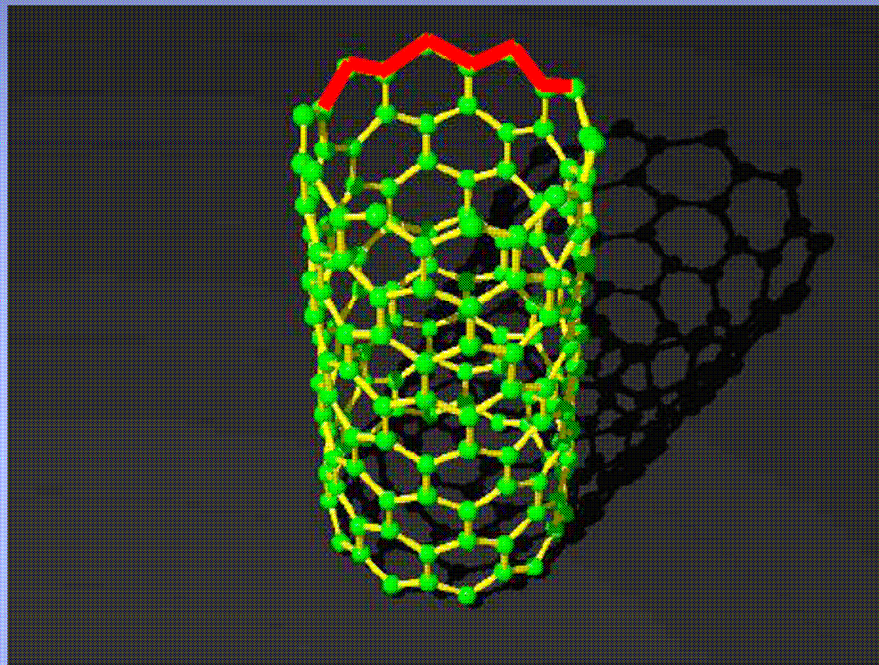
weźmy np.  
 $n = 2, m = 2$

to będzie nanorurka (2,2)  
(teoretycznie, bo za mała,  
aby ją zwinąć)



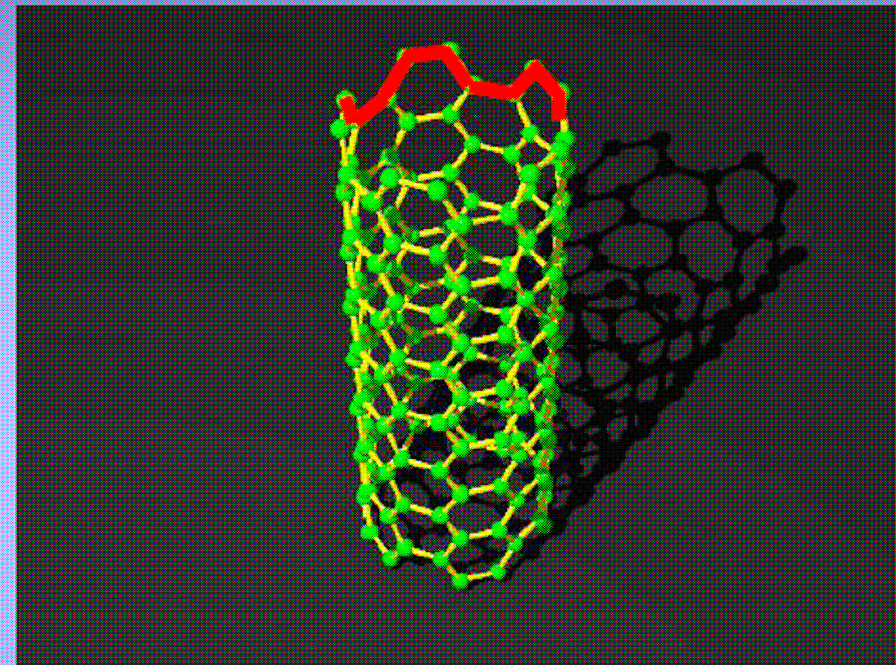
$$d_f = \frac{0.246}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \text{ [nm]}$$

# NANORURKI WĘGLOWE



(10,0)

(n,0)  
zygzak  
zig-zac



(5,5)

(n,n)  
fotel  
armchair

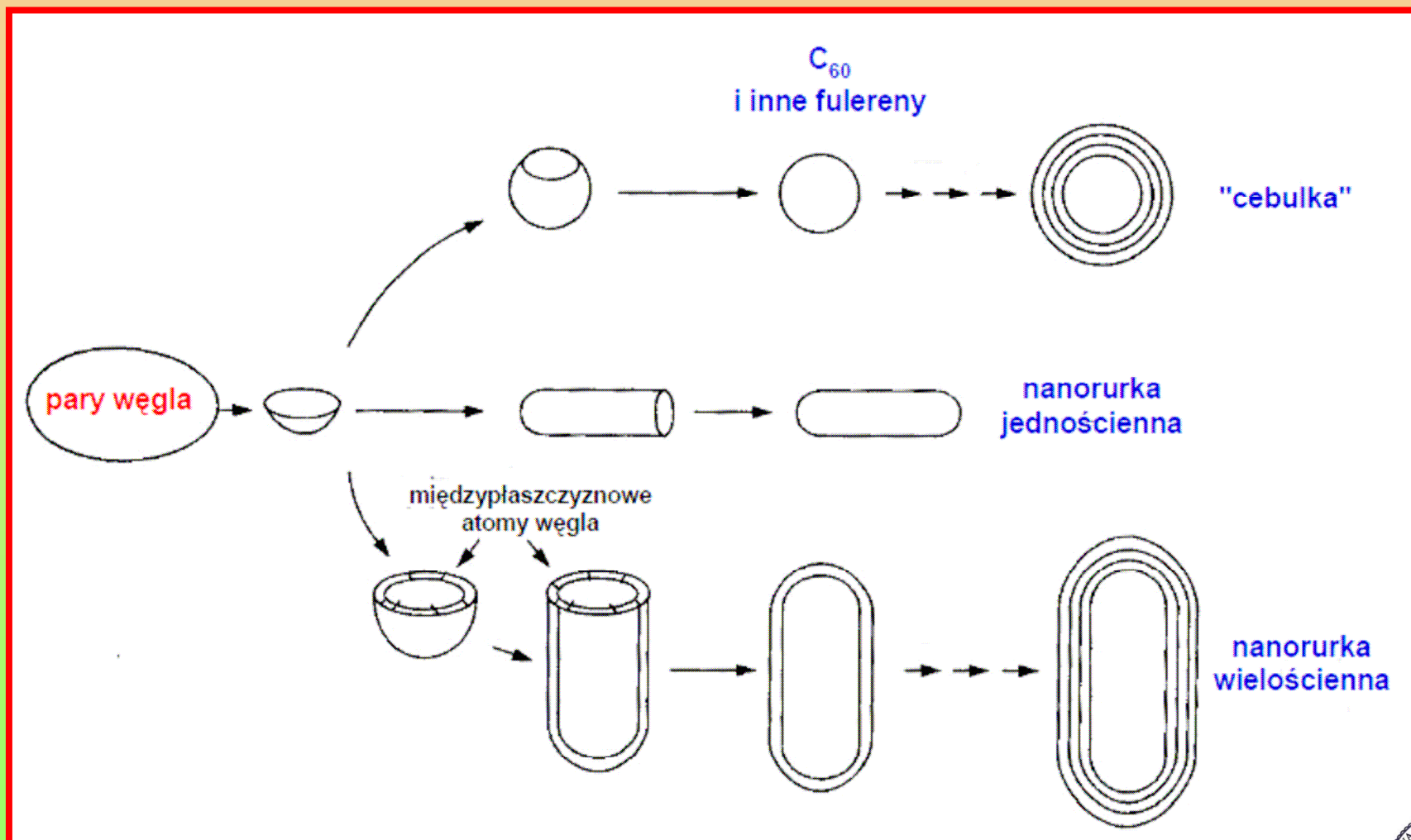
Dr Stanisław W. Tkaczyk

72



( SPOSOBY OTRZYMYWANIA )

MECHANIZM POWSTAWANIA NANORUREK – CZYSTA PLAZMA

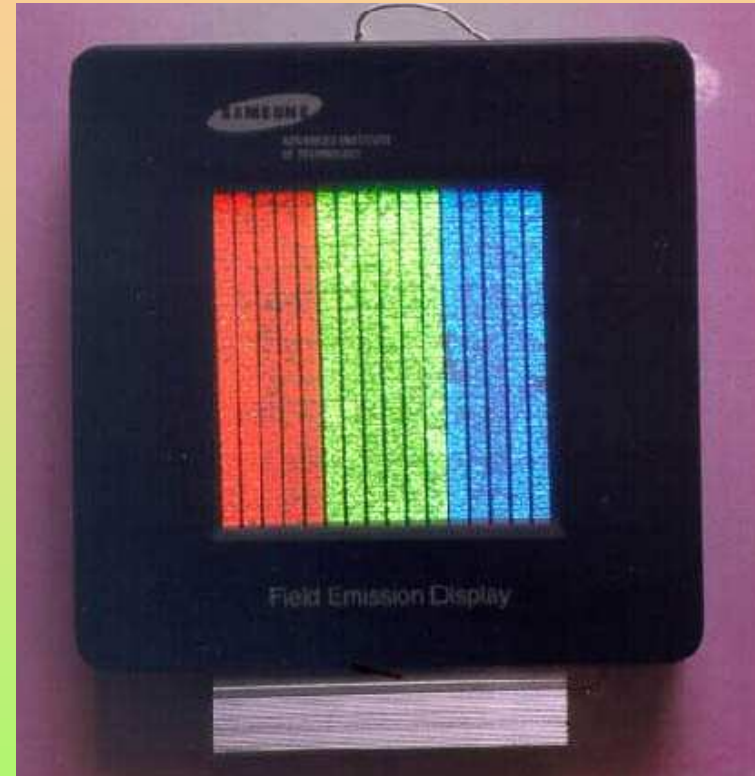


Dr Stanisław W. Tkaczyk

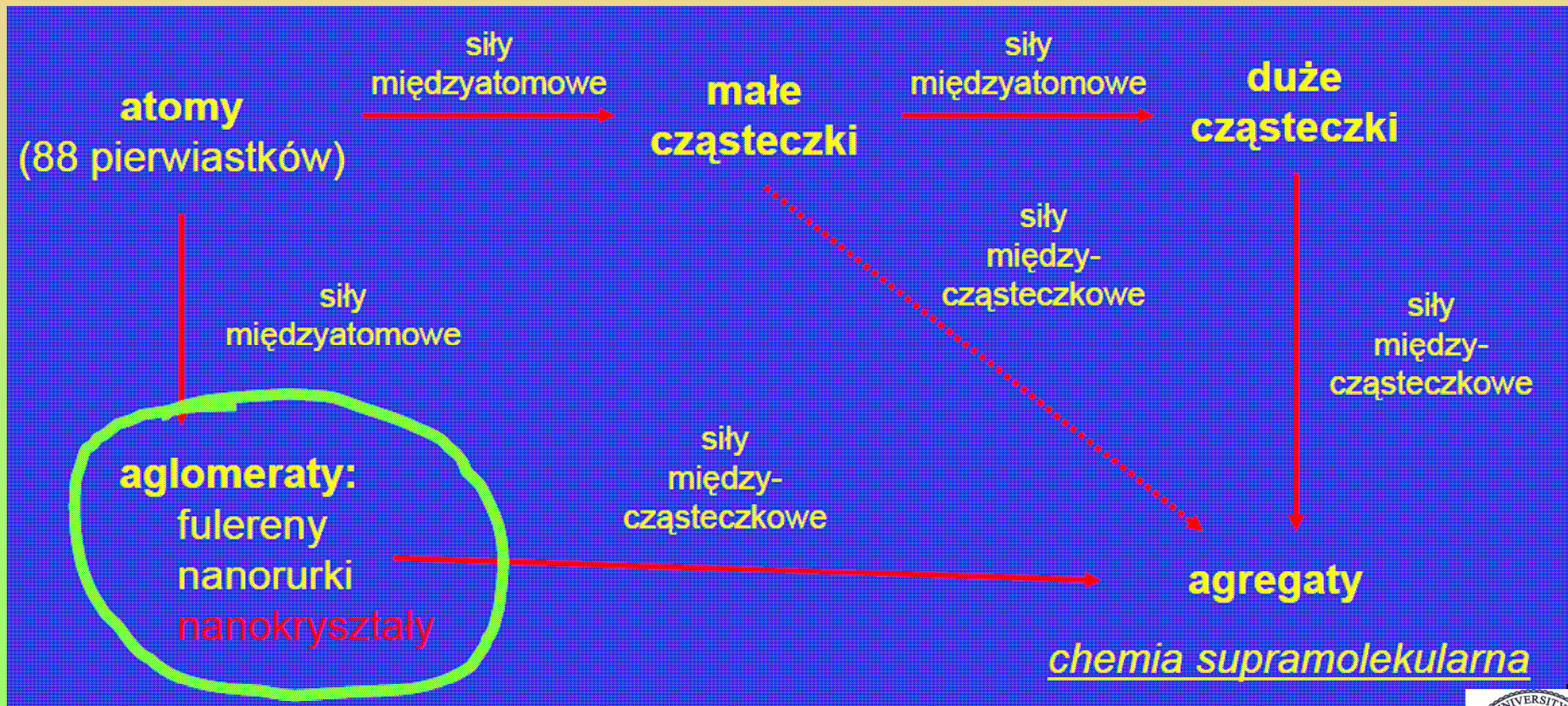
73

# Źródła światła i wyświetlacze

- Zastosowanie nanorurek jako źródeł światła jest związane ze zjawiskiem emisji polowej
- Jeżeli uporządkowaną strukturę nanorurkową (kilka tysięcy pojedynczych NR) umieści się w polu elektrycznym (różnica potencjału rzędu 100V) zaczynają one emitować elektrony (emisja polowa)
- Jeśli taki strumień elektronów odpowiednio skieruje się na ekran luminoforowy to otrzymuje się obraz
- Nanorurki mają małą pracę wyjścia  $\bar{e}$  (E jakiej trzeba dostarczyć do ich uwolnienia) - od 1,2÷2 eV (przy temperaturze 400÷800 K), dzięki czemu emisja polowa jest tu bardzo efektywna (~kilku A/cm<sup>2</sup>)



# NANOKRYSTAŁY -KROPKI KWANTOWE NANOObIEKTY , NANOCZĄSTKI



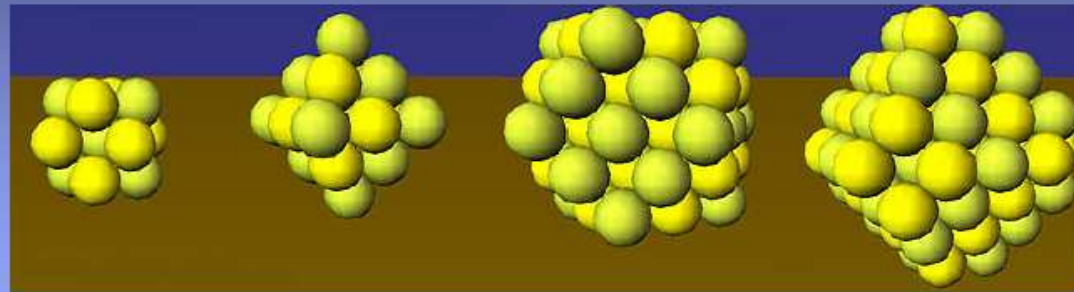
Dr Stanisław W. Tkaczyk

75

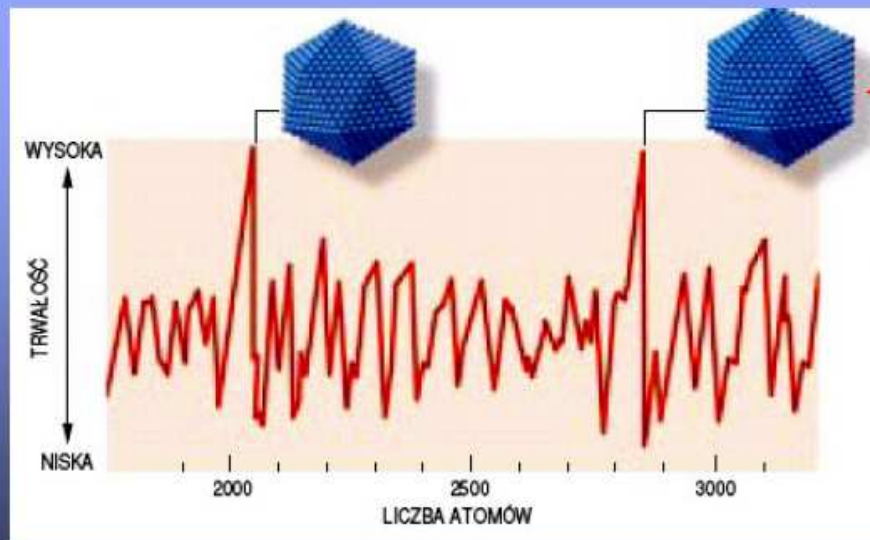


## NANOKRYSTAŁY - KLASTERY METALI

kondensacja  
par metalu, np. Na



liczby magiczne: 8, 20, 40, 58, 92, 138, 198, 264, 344, 422, 554



ikosaedr  
(dwudziestościan)

Gdzie jest przejście między  
strukturą klastru a "zwykłym" materiałem?

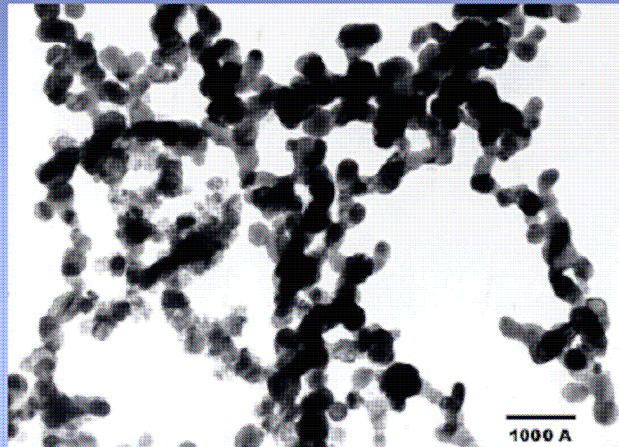
21 tysięcy atomów Na – ciągle jeszcze ikosaedr!

Dr Stanisław W. Tkaczyk

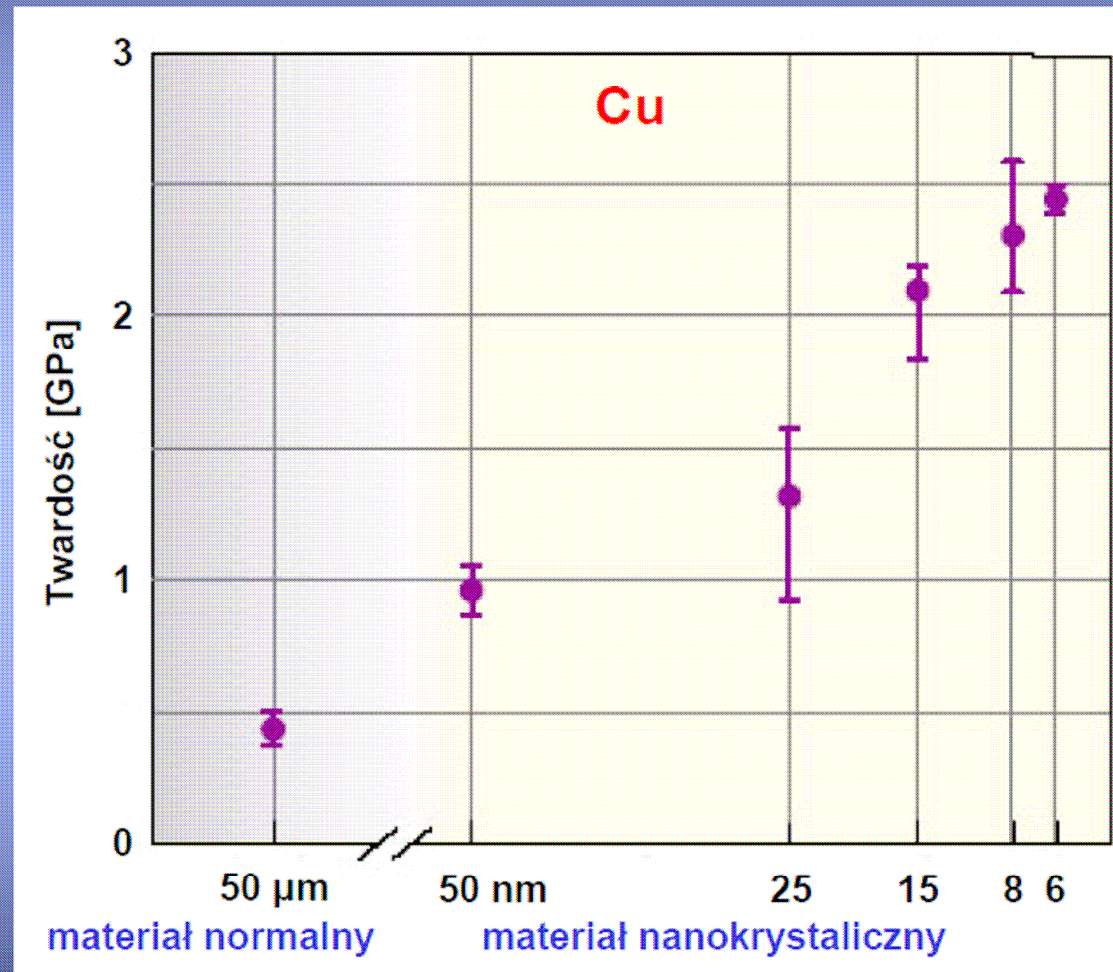
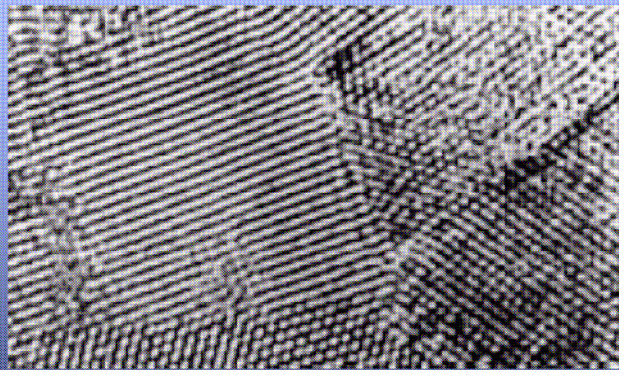
76

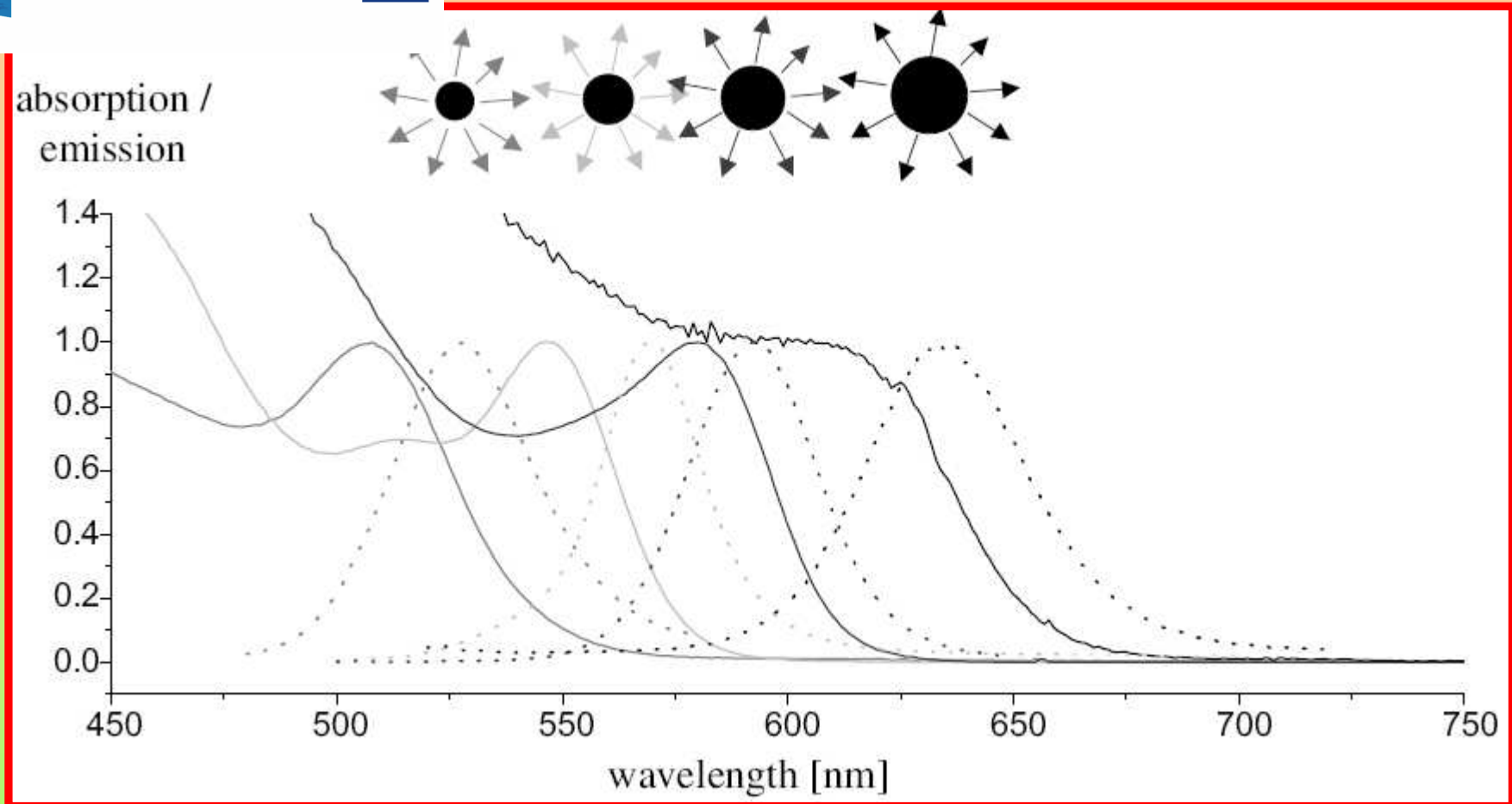
# NANOKRYSZTAŁY - KLASTERY METALI

klaster Cu



skonsolidowany materiał nanokrystaliczny





**Absorption (plain lines) and emission spectra (dotted lines) of colloidal CdSe quantum dots of different sizes. The absorption peaks of green/yellow/orange/red fluorescent nanocrystals of 2.3/4.0/3.8/4.6 nm diameter are at 507/547/580/605 nm. The fluorescence peaks are at 528/57/592/637 nm.**

## NANOKRYSTAŁY -KROPKI KWANTOWE

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} = n^2 a$$

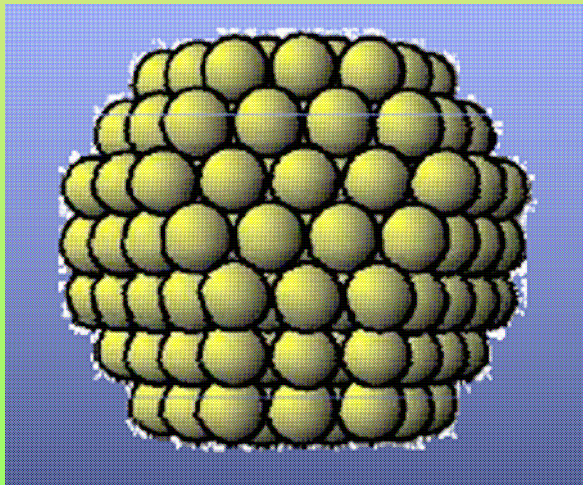
$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

---


$$a = 3.77 \times 10^{-19} 1/L^2 \text{ [eV]}$$



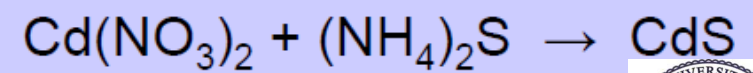
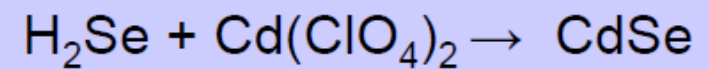
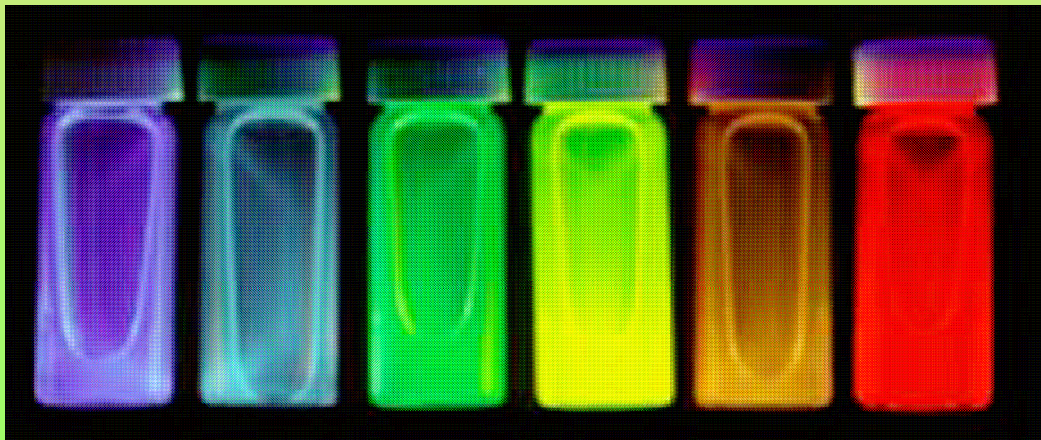
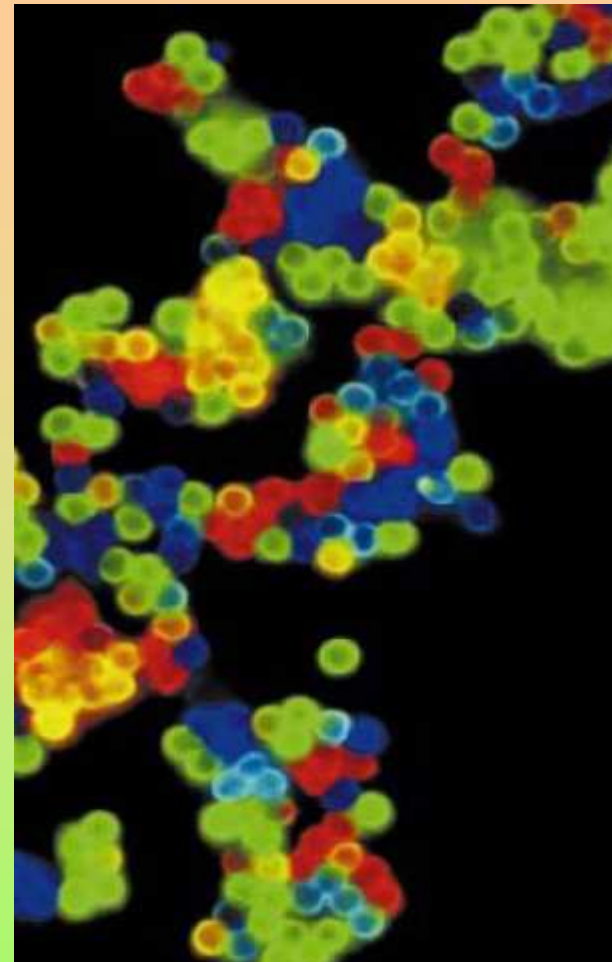
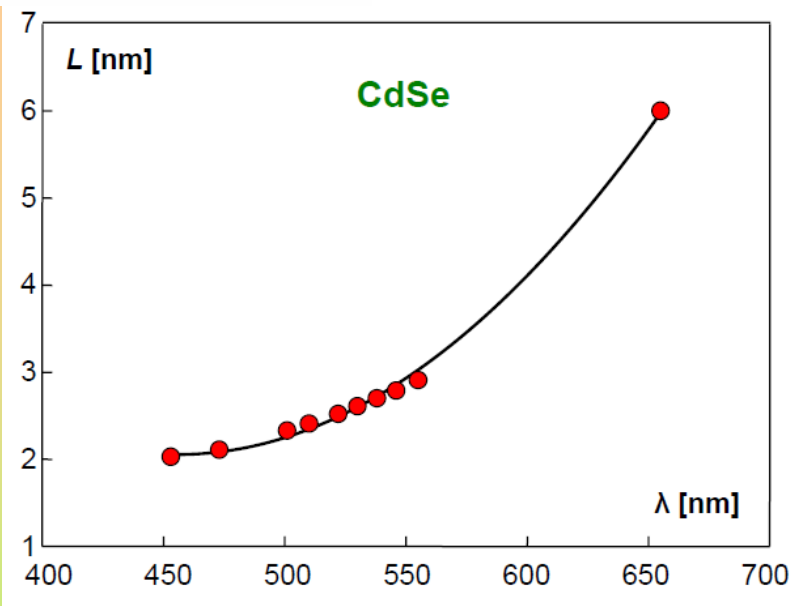
$$n = 1 \quad E_1 = a$$

$$n = 2 \quad E_2 = 4a$$

$$\Delta E = 3a$$

$$\Delta E = 1.13 \times 10^{-18} 1/L^2 \text{ [eV]}$$

$$\lambda = 1.1 \times 10^{21} L^2 f \text{ [nm]}$$



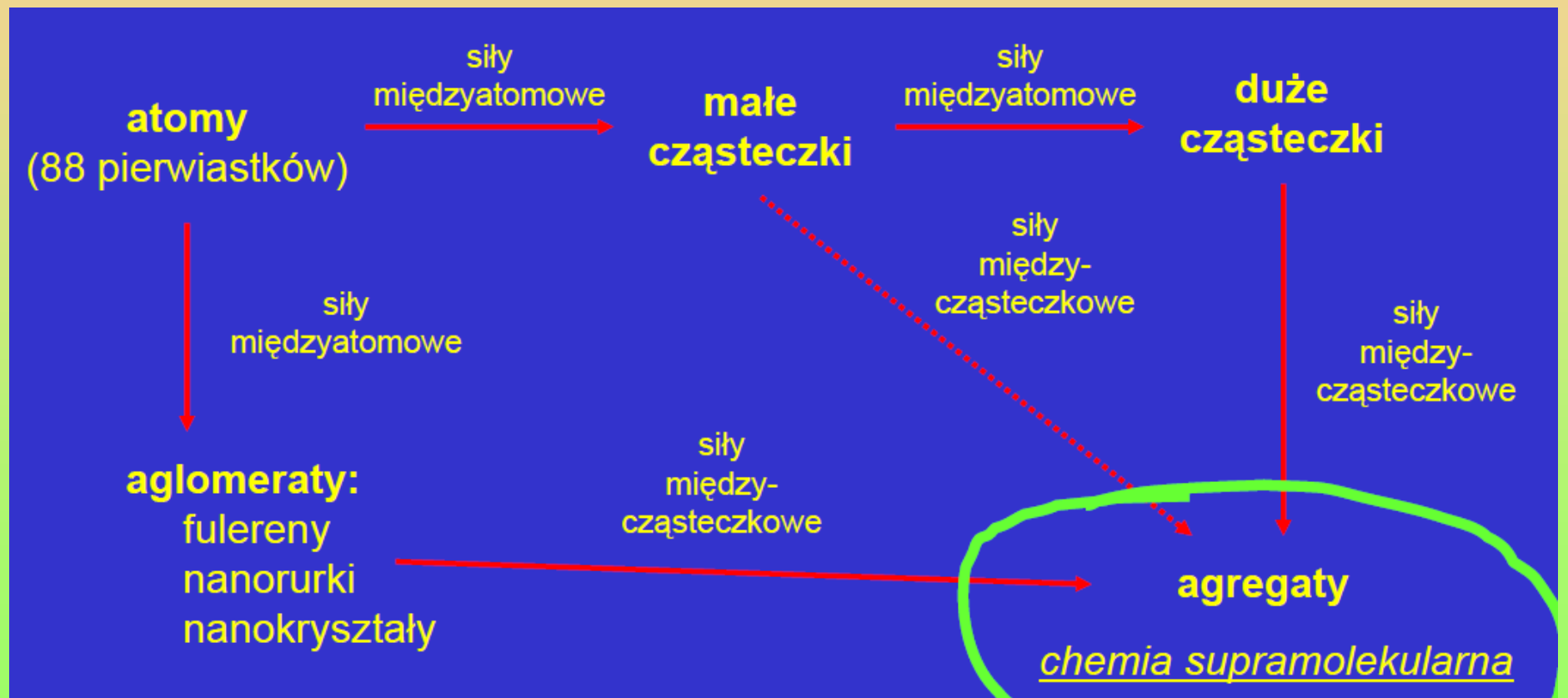
Dr Stanisław W. Tkaczyk

80



# NANOObIEKTY , NANOCZASTKI

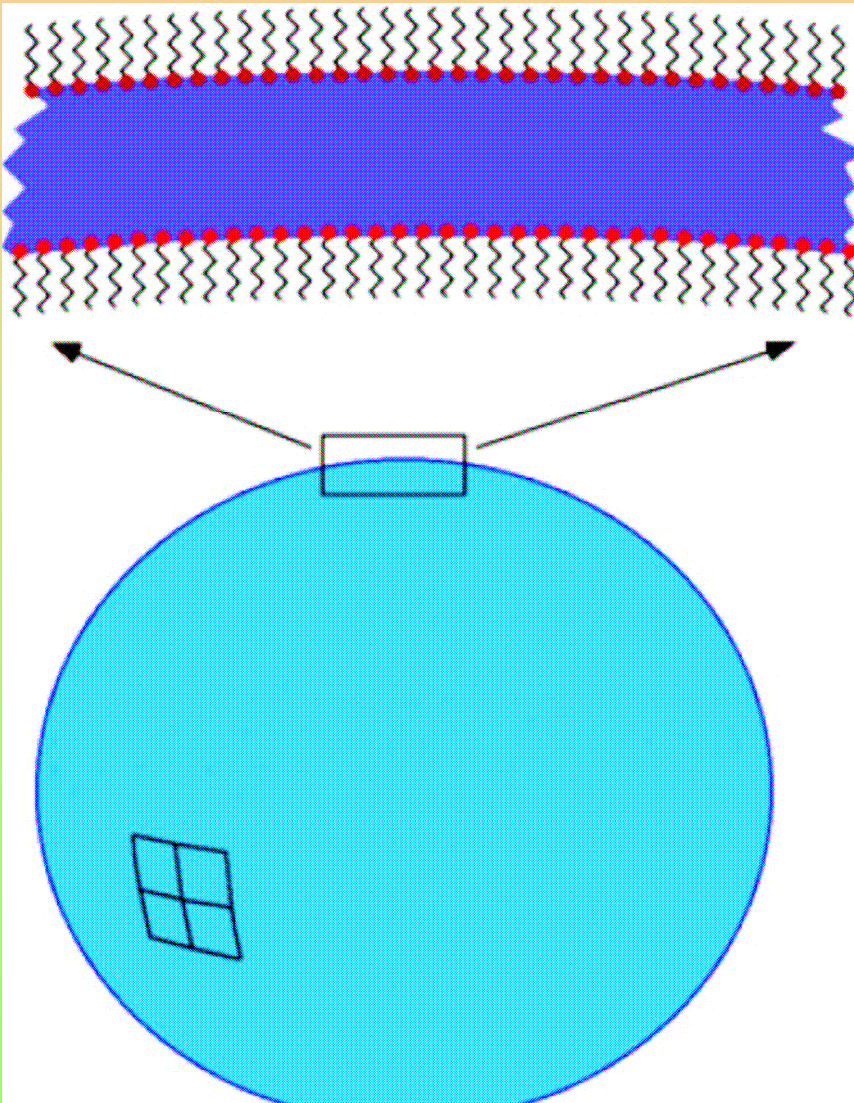
## AGREGATY



# WARSTWY MOLEKULARNE

## PĘCHERZYKI MYDLANE

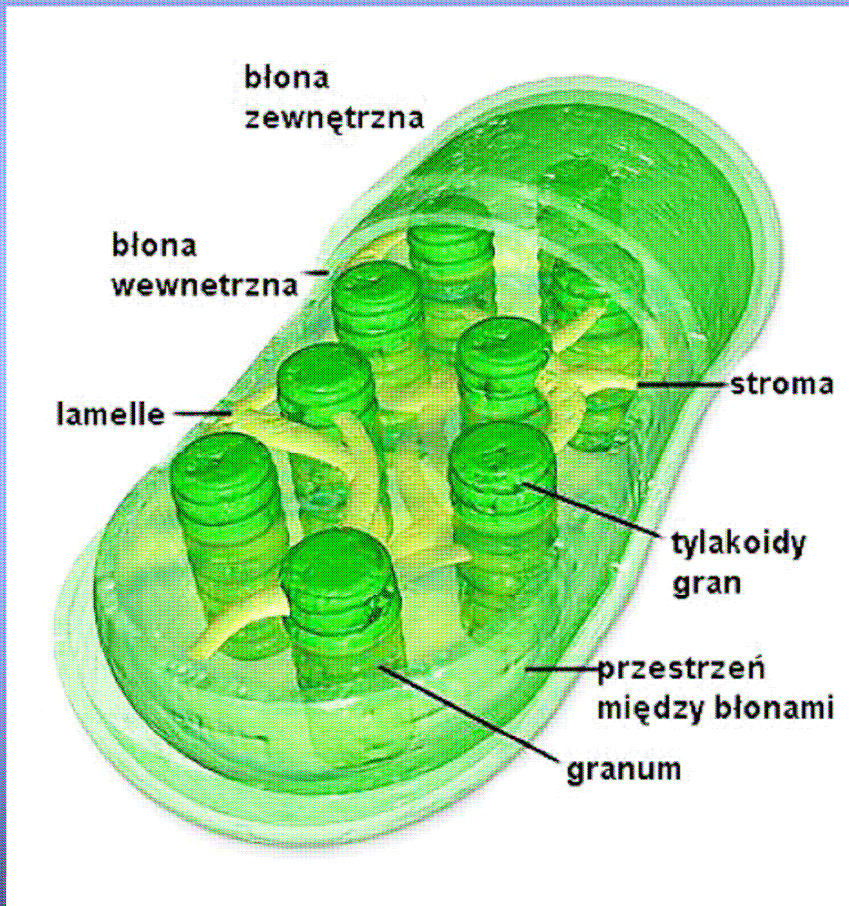
sól sodowa kwasów tłuszczowych  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^- \text{Na}^+$



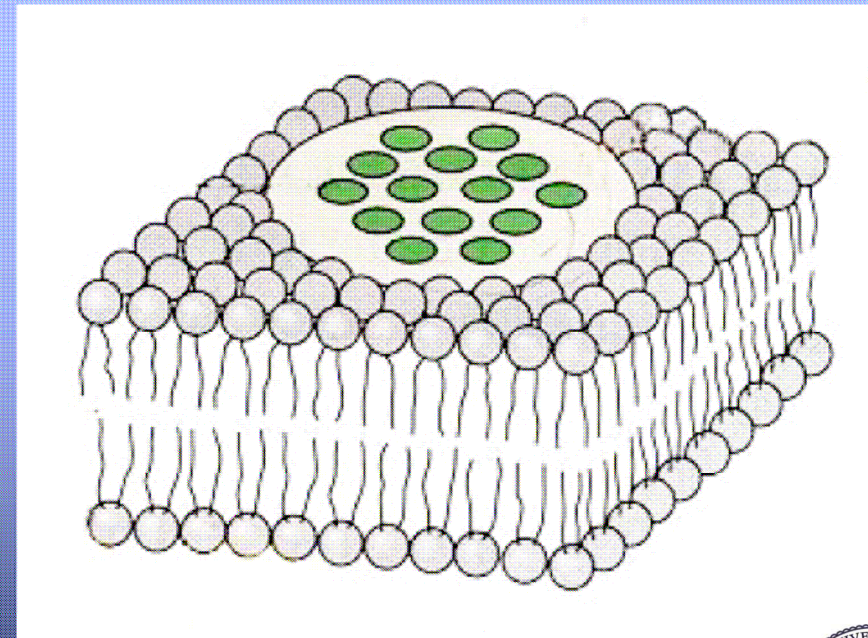
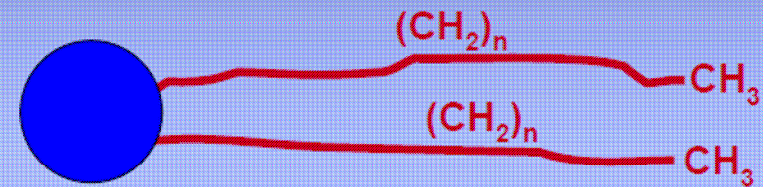
# WARSTWY MOLEKULARNE

## BŁONA KOMÓRKOWA

### chloroplast



### fosfolipidy

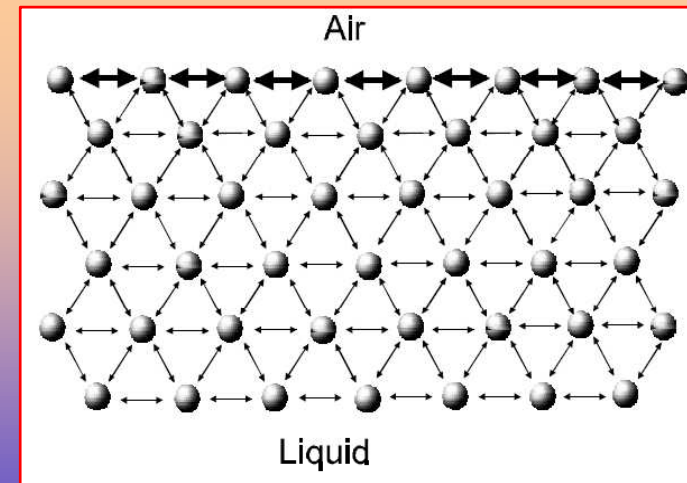
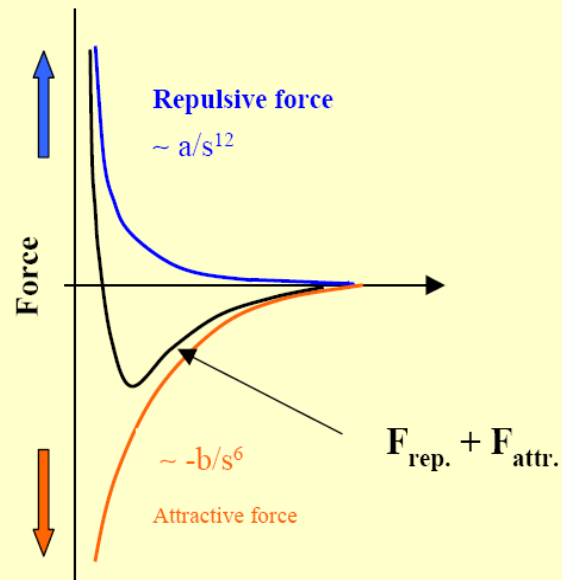


Dr Stanisław W. Tkaczyk

83

# Molekularne Warstwy Langmuira i Langmuira -Blodgett

## Oddziaływania

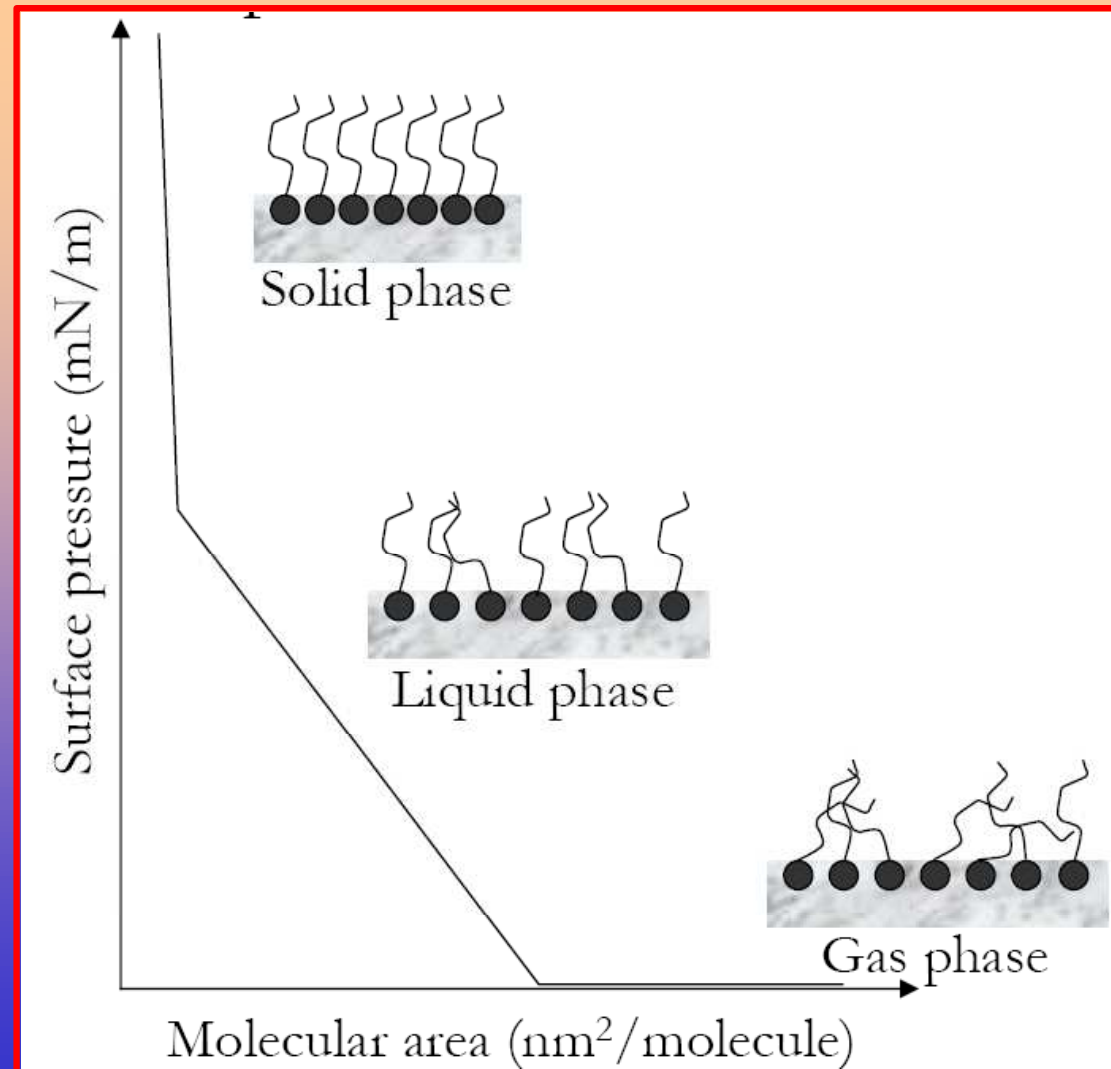


Schematic illustration of the interaction of molecules at an interface and in bulk.

odpychanie  $< \frac{a}{s^{12}} - \frac{b}{s^6} <$  przyciąganie

Dr Stanisław W. Tkaczyk

# WARSTWY MOLEKULARNE



Dr Stanisław W. Tkaczyk

85

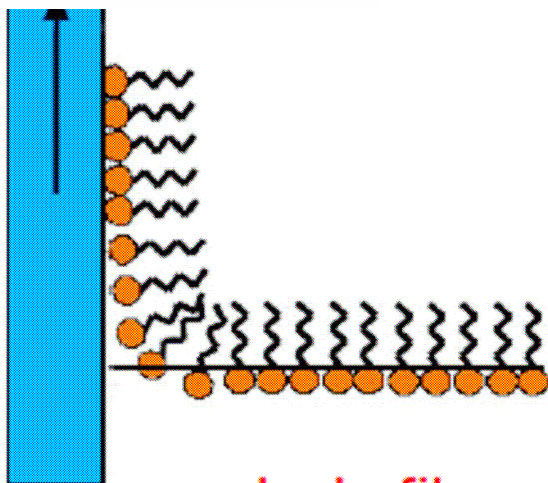


KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

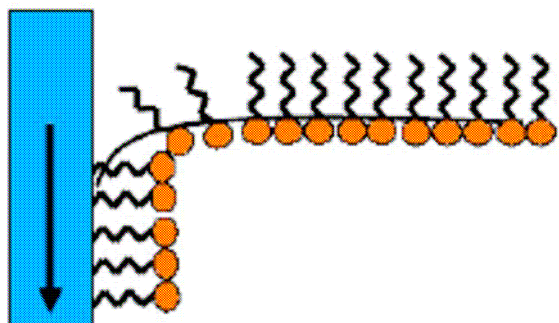
UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



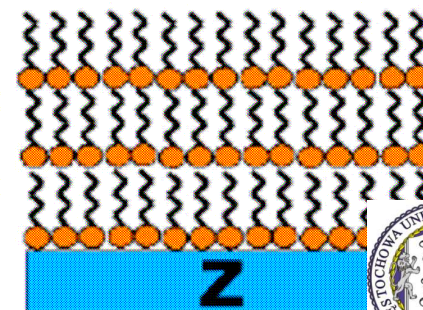
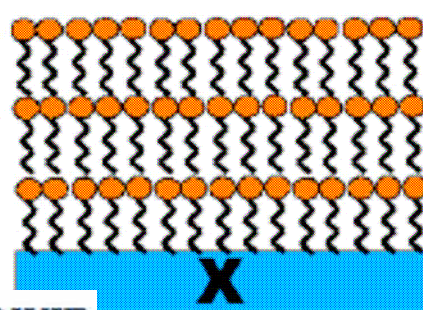
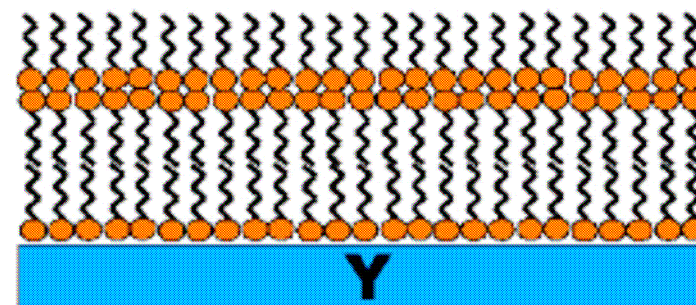
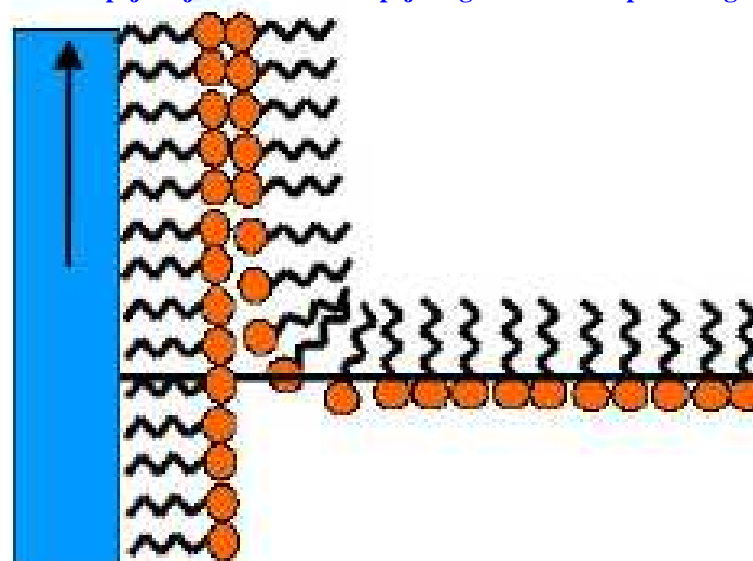
Projekt pt.: „Nauczyciel przedmiotów zawodowych” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



hydrofilowa



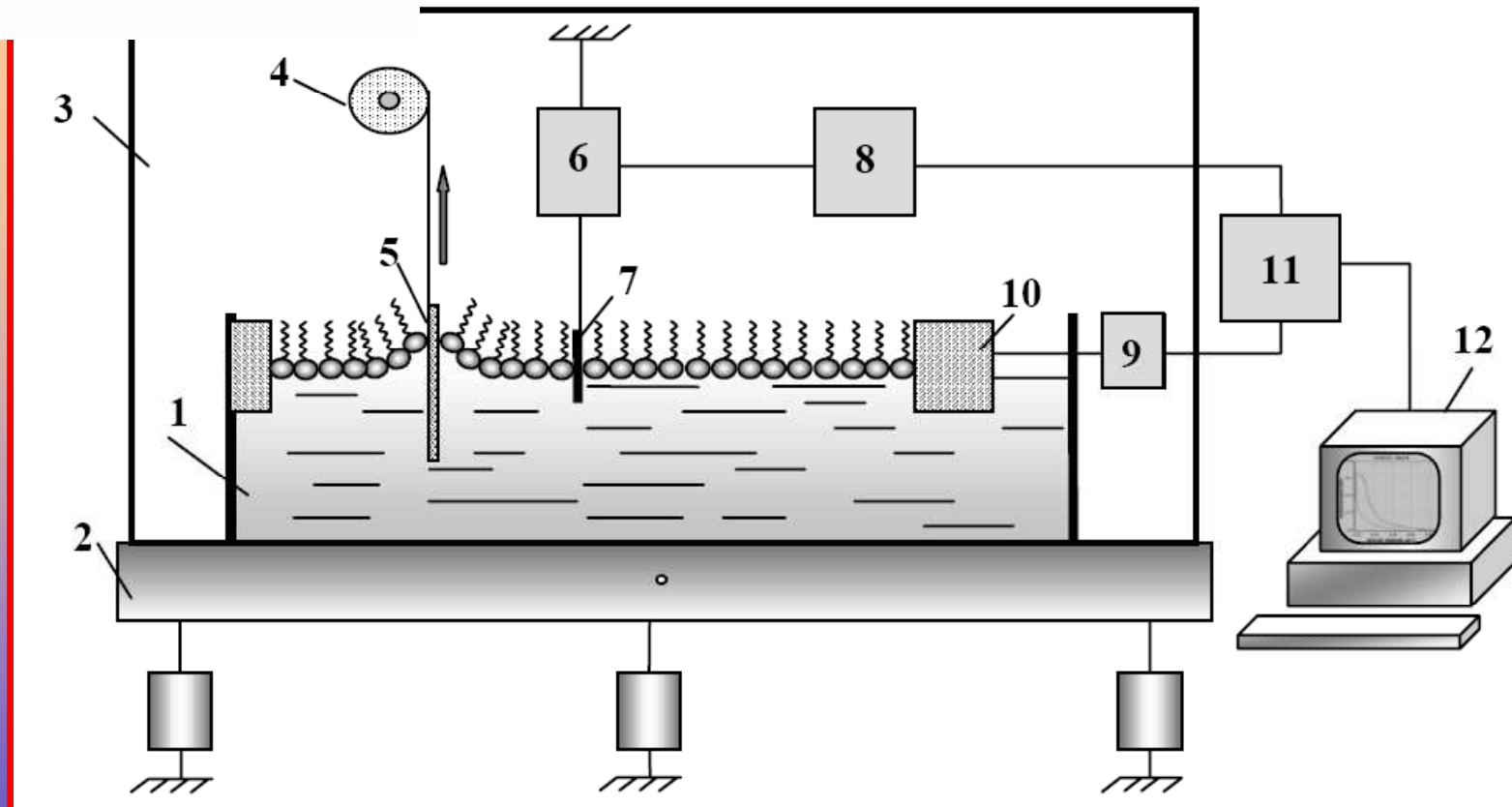
hydrofobowa



Dr Stanisław

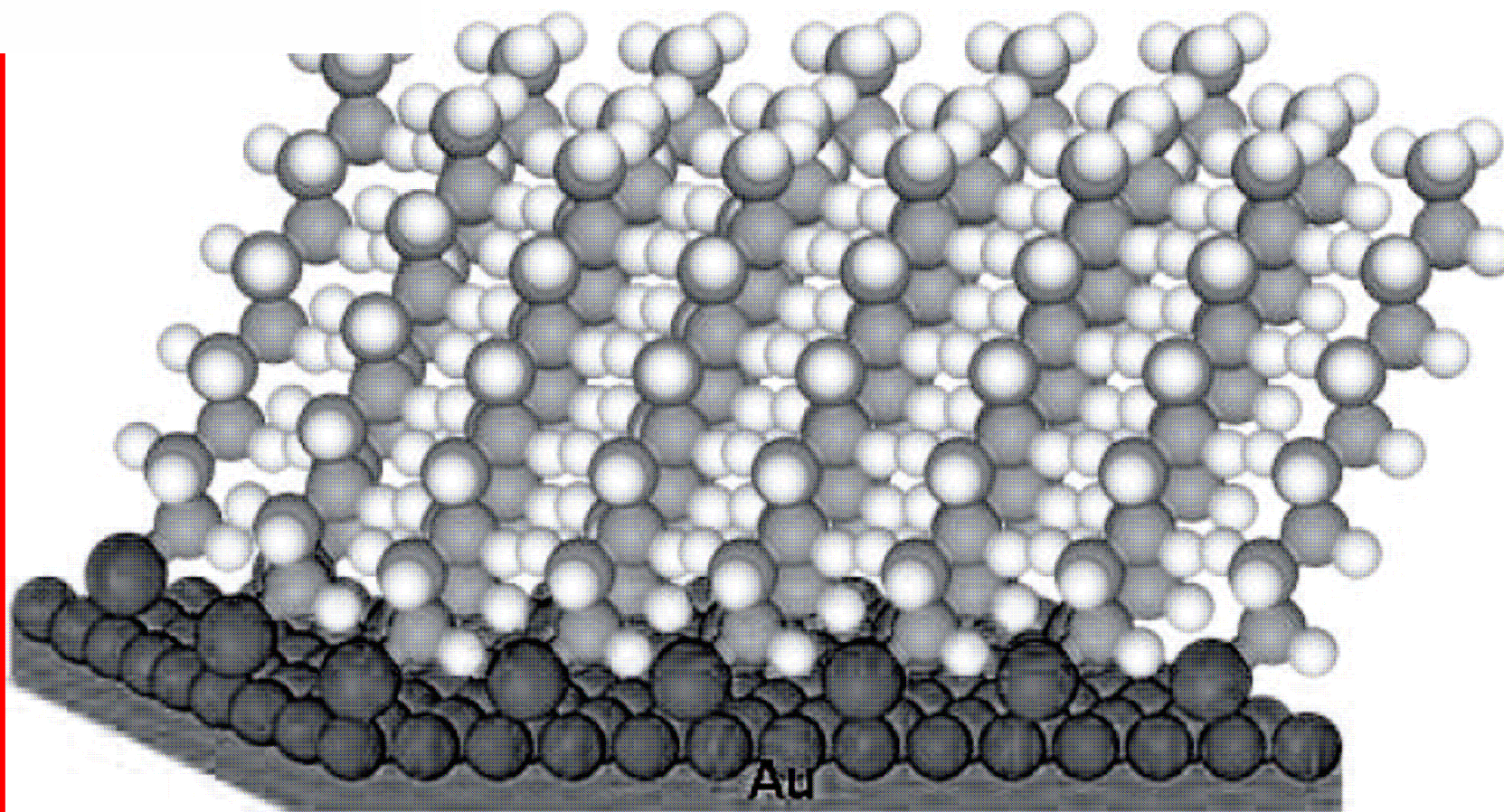
WYŻSZA SZKOŁA ZARZĄDZANIA W CZĘSTOCHOWIE





**Schematic diagram of the Langmuir-Blodgett equipment.**

- 1 – trough, 2 – vibration-proof table, 3 – transparent hermetic block,  
4 – substrate pulling and dipping mechanism,  
5 – substrate, 6 – surface pressure sensor, 7 – Wilhelmi plate, 8, 9 – motors,  
10 – horizontal barrier, 11 – control electronic unit, 12 – personal computer



### SCHEMAT NANOWARSTWY N-DODEKANOTIOLU NA PŁASKIM PODŁOŻU ZŁOTA

SAMOORGANIZACJA UTRZYMYWANA JEST PRZEZ PRZYŁĄCZANIE ATOMÓW SIARKI DO POWIERZCHNI ZŁOTA ORAZ ODDZIAŁYWAŃ SIŁ VAN DER WAAL'SA POMIĘDZY SĄSIADUJĄCYMI ZE SOBĄ ŁAŃCUCHÓW WĘGLOWODOROWYCH

Dr Stanisław W. Tkaczyk

88





KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY

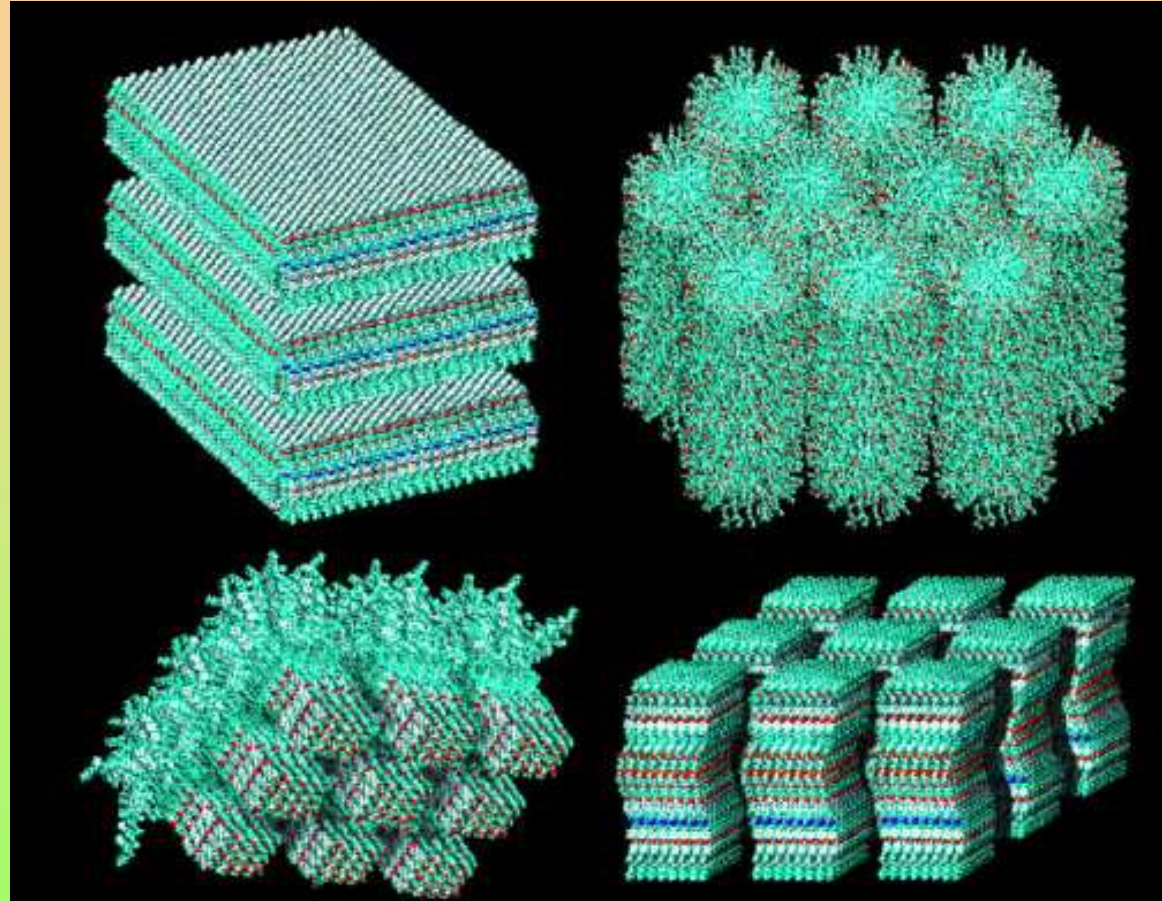


Projekt pt.: „Nauczyciel przedmiotów zawodowych” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# WARSTWY MOLEKULARNE SAMOORGANIZACJA (SELF ASSEMBLY)

## samoorganizacja

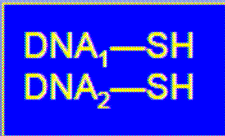
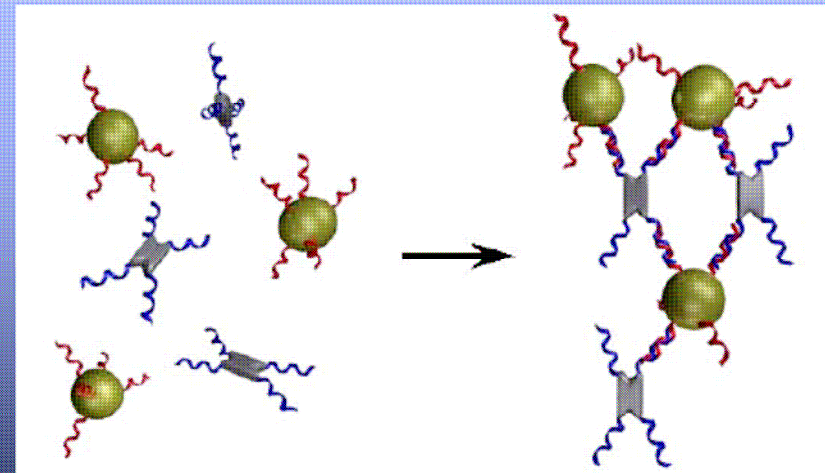
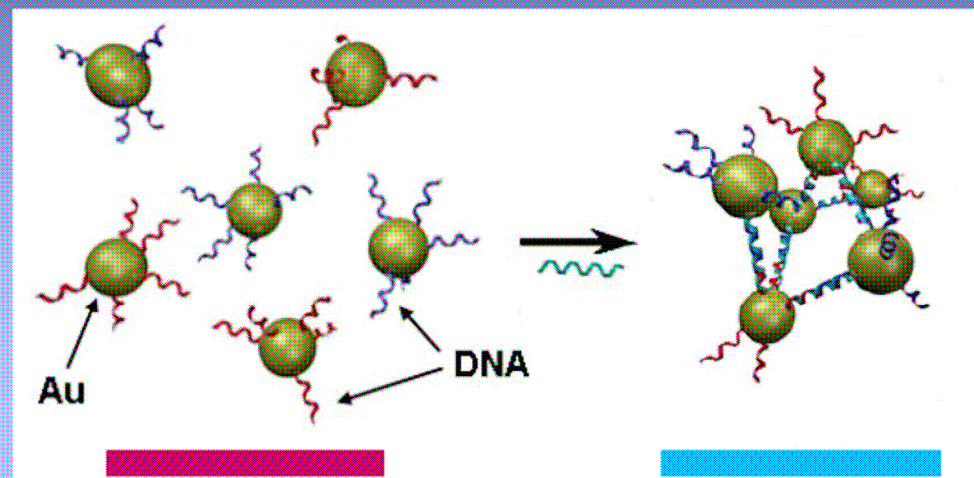
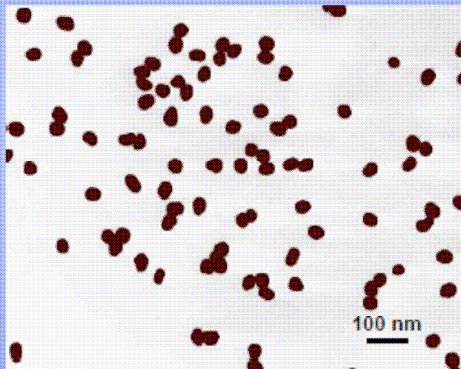
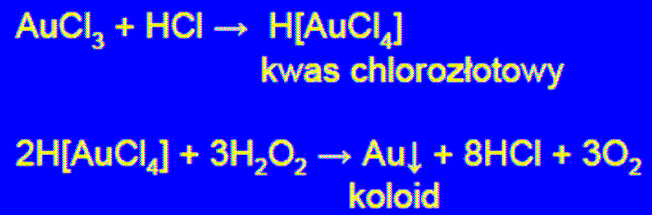
1. siły van der Waalsa
2. oddziaływania  $\pi-\pi$
3. wiązania wodorowe
4. wiązania koordynacyjne



Dr Stanisław W. Tkaczyk

89

# AGREGATY TRÓJWYMIAROWE



DETEKTORY DNA

# WYTWARZANIE NANOObIEKTÓW

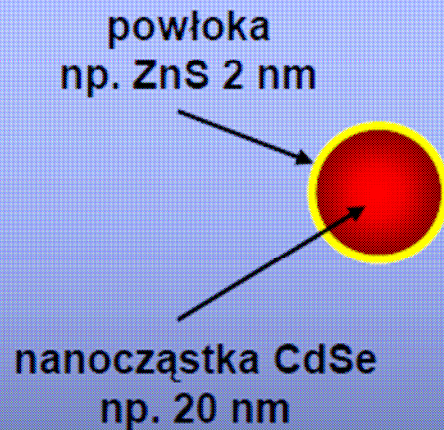
poziom molekularny  
zaprojektowanie nanoobjektów z  
uwzględnieniem procesów  
molekularnych

poziom makroskopowy  
wytwarzanie nanoobjektów na  
dużą skalę

nanoobjekt

reaktor

produkt



Dr Stanisław W. Tkaczyk

91

# WYTWARZANIE NANOObIEKTÓW

## METODY PRODUKCJI

### 0-wymiarowe

(nanocząstki, kropki kwantowe)

- wytrącanie chemiczne
- kondensacja z pary
- synteza cząsteczek i ich samoorganizacja
- suszenie rozpryskowe
- mielenie
- metoda wybuchowa

Dr Stanisław W. Tkaczyk

92



# WYTWARZANIE NANOObIEKTÓW

## 1-wymiarowe

(druty kwantowe)

- synteza odpowiednich polimerów i organizacja ich łańcuchów
- nanorurki

## 2-wymiarowe

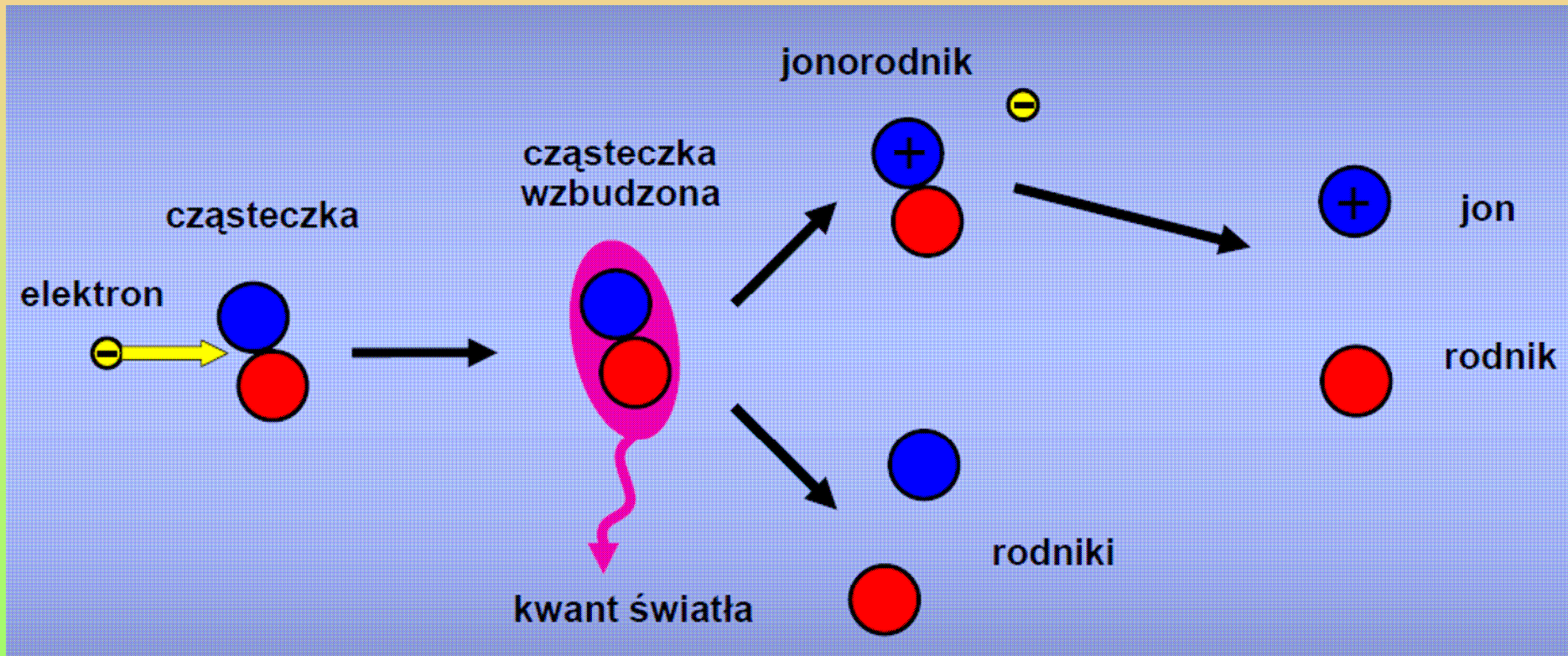
(cienkie warstwy)

- samoorganizacja na powierzchni
- warstwy Langmuira-Blotgett
- nakładanie wiązką molekularną
- termiczne metody nakładania warstw (CVD)
- plazmowe metody nakładania warstw (PE CVD)

## PLAZMA - RURY CROOKES'A



# PLAZMA





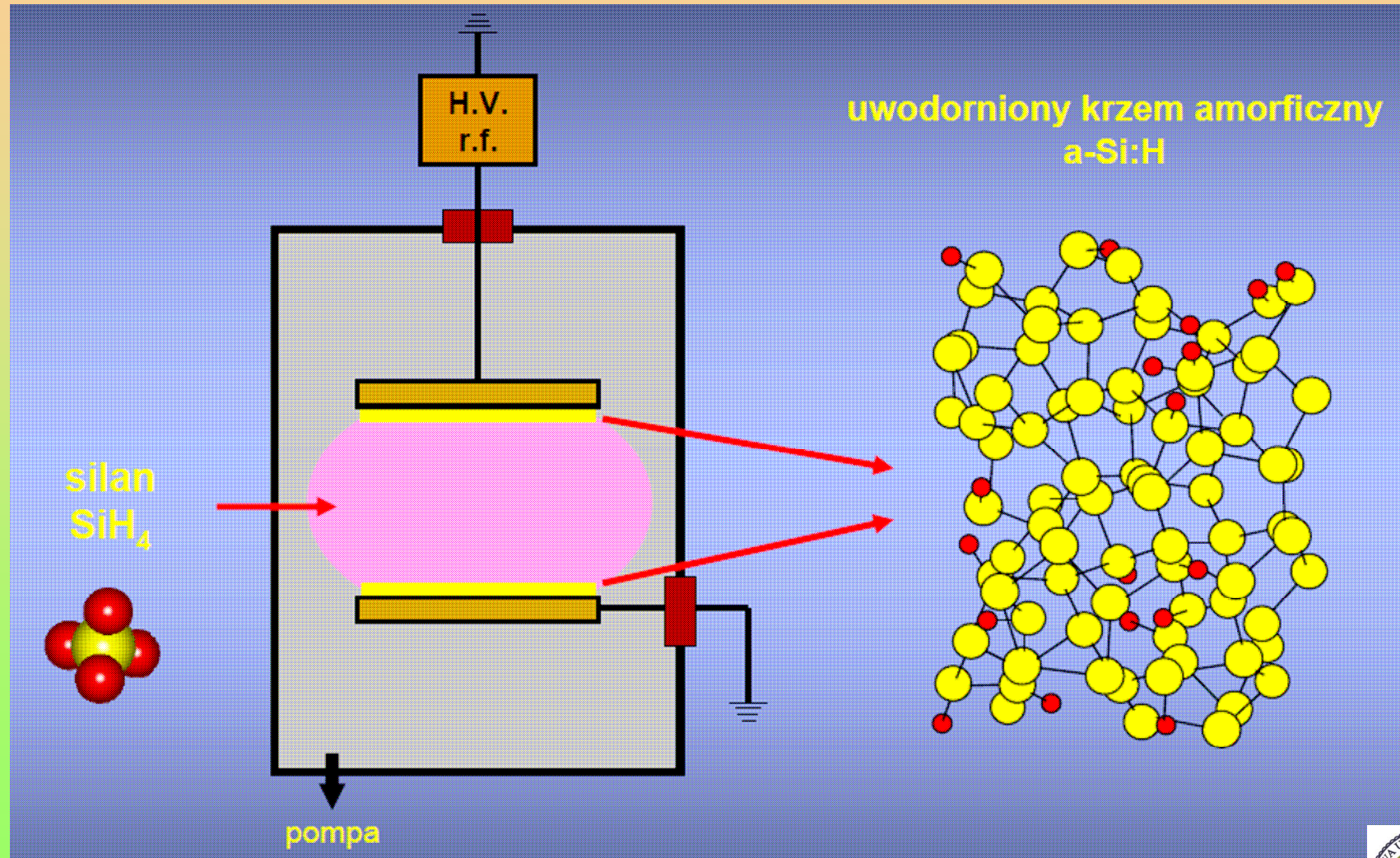
Dr Stanisław W. Tkaczyk

96





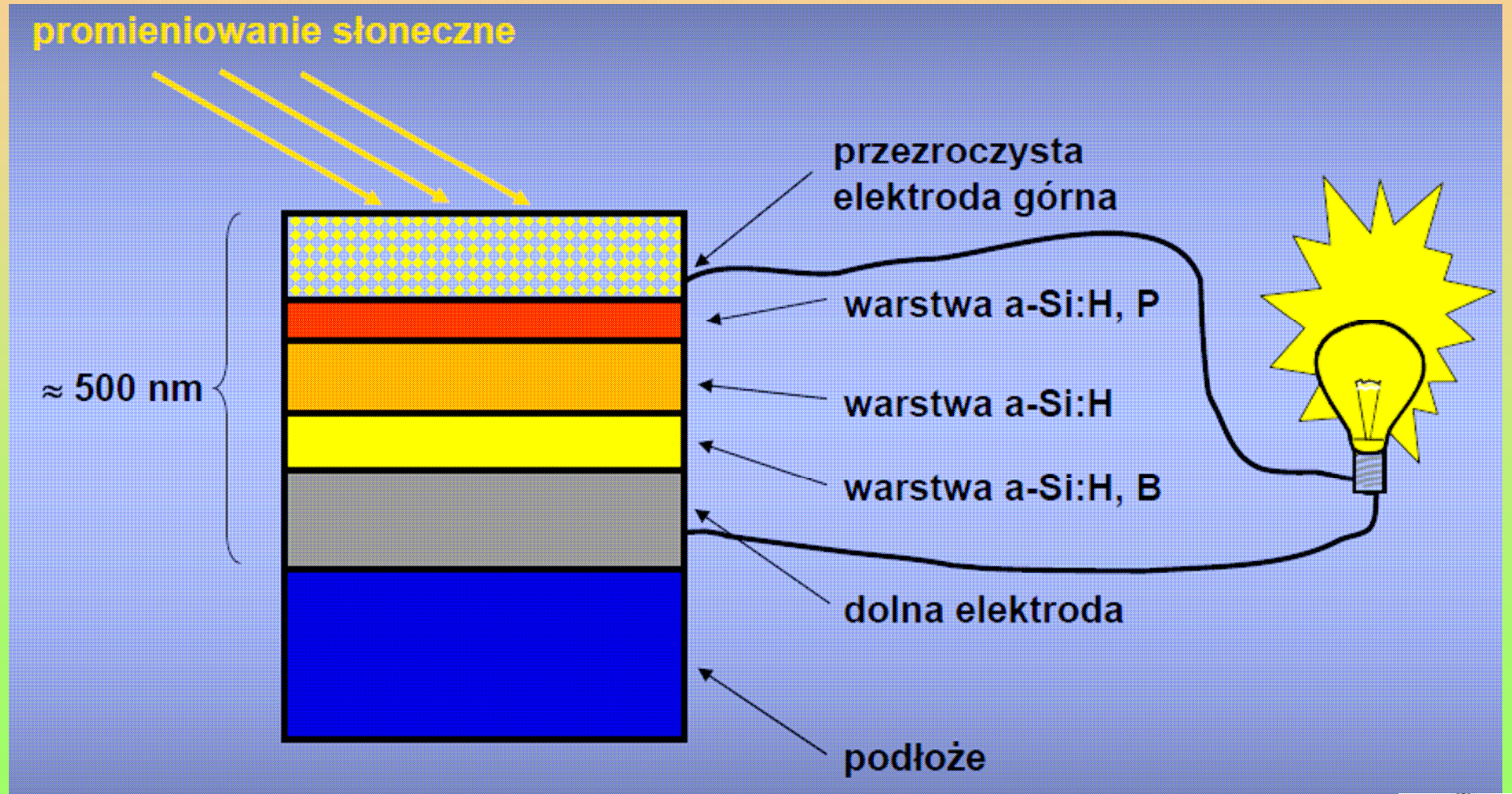
## PLAZMA NIERÓWNOWAGOWA



Dr Stanisław W. Tkaczyk

97

## CIENKOWARSTWOWE OGNIWA SŁONECZNE



Dr Stanisław W. Tkaczyk

98

## CIENKOWARSTWOWE OGNIWA SŁONECZNE



Dr Stanisław W. Tkaczyk

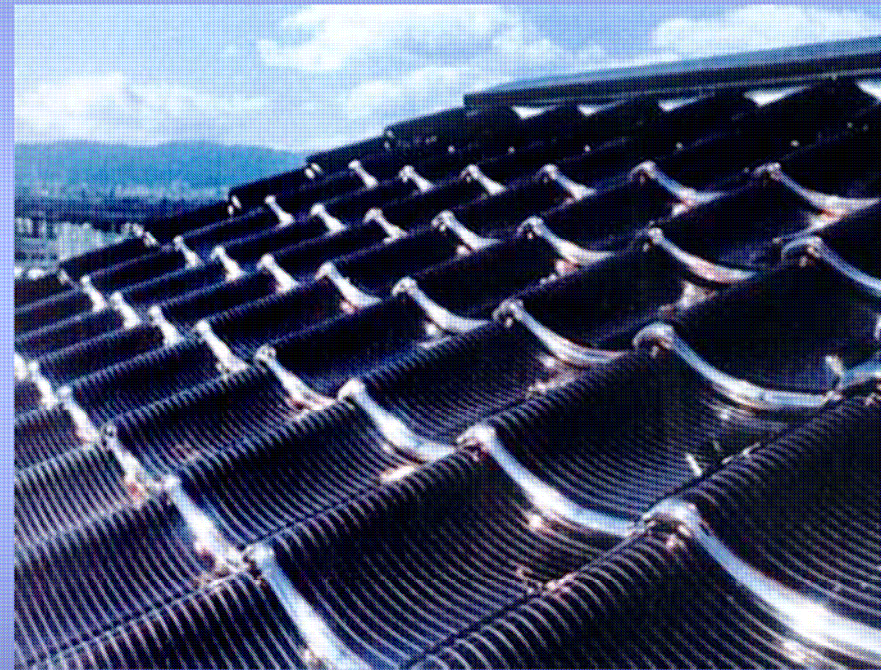
99

# CIENKOWARSTWOWE OGNIWA SŁONECZNE

Osaka



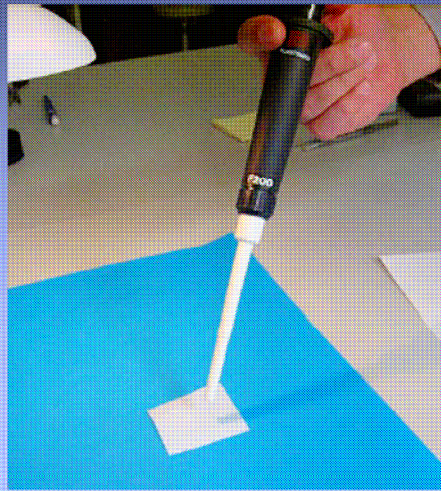
Kioto



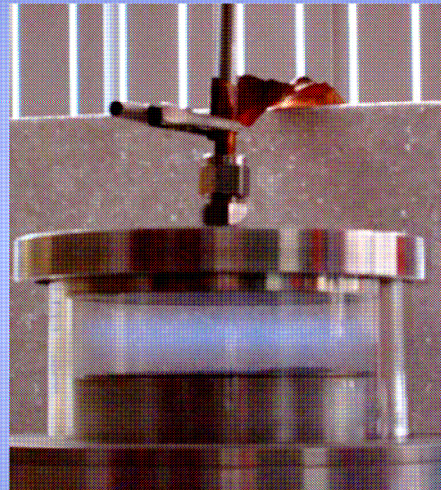
Dr Stanisław W. Tkaczyk

100

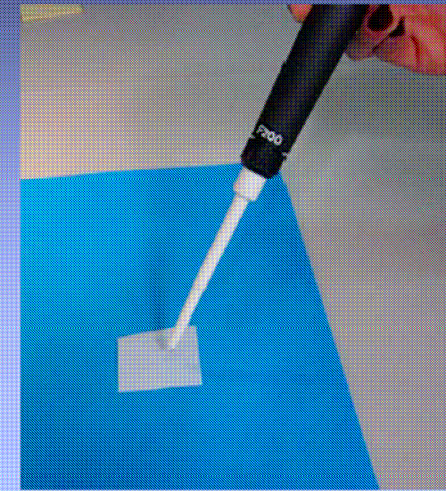
## Modyfikacja powierzchni



polietylen przed  
obróbką w plazmie



obróbka w plazmie  
tlenowej  
(15 s)



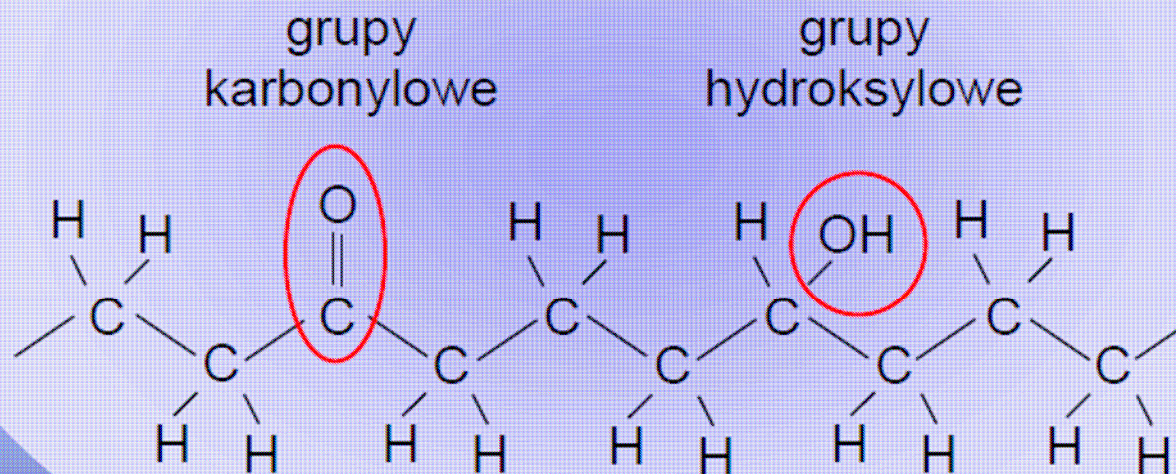
polietylen po  
obróbce w plazmie

Dr Stanisław W. Tkaczyk

101

## MODYFIKACJA POWIERZCHNI

### WPROWADZANIE GRUP FUNKCYJNYCH plazma $O_2$



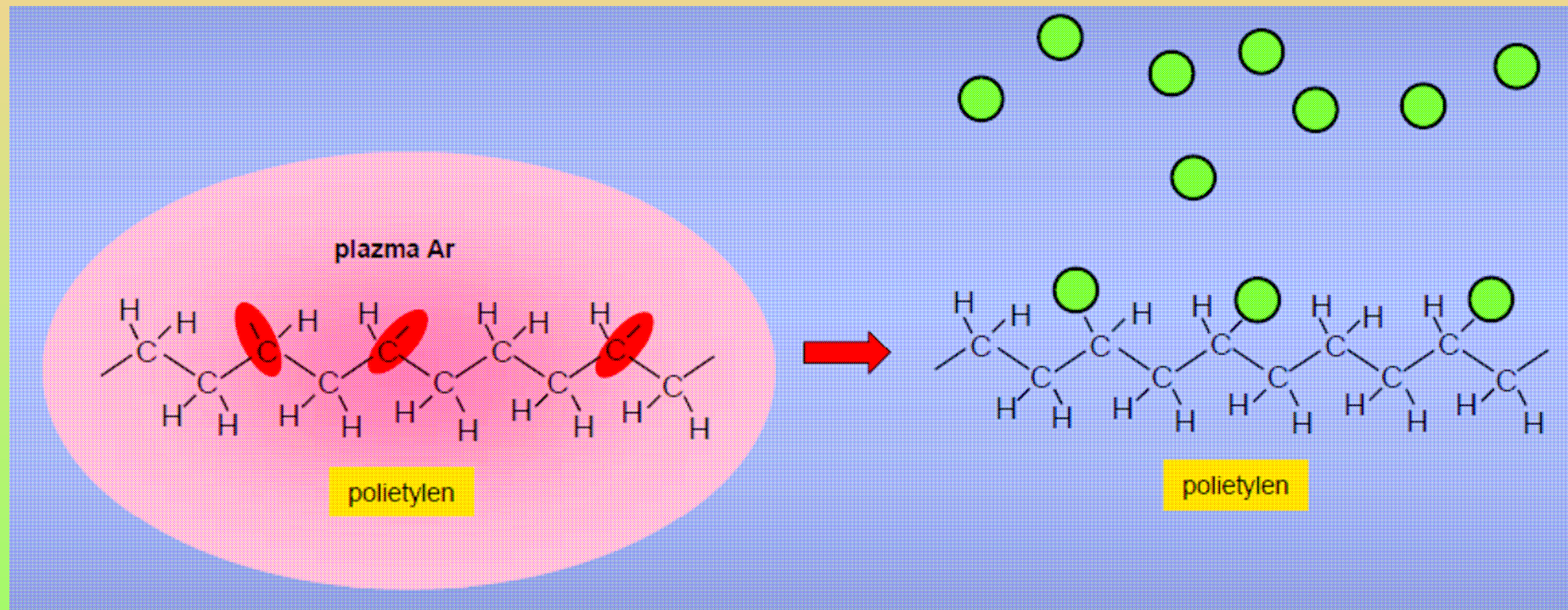
polietylen

Dr Stanisław W. Tkaczyk

102

# MODYFIKACJA POWIERZCHNI

## SZCZEPIANIE



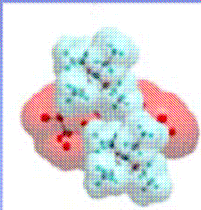
## METODY PRODUKCJI NANOObIEKTÓW

### 3-wymiarowe

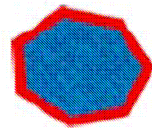
(obiekty makroskopowe o zaprojektowanej nanostrukturze)

- konsolidacja nanocząstek  
np. spiekanie nanoceramik
- metoda zol-żel

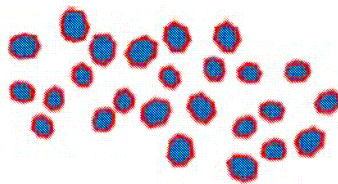
cząsteczka  
0.3 nm



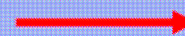
nanocząstka  
~10 nm



nanoproszek



spiekanie



nanoceramiki



NANOCERAMIKI



## METODY PRODUKCJI NANOObIEKTÓW

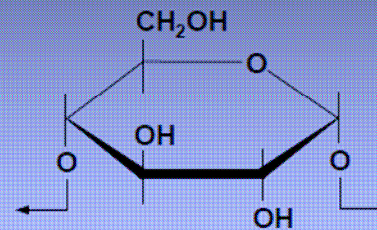
### 3-wymiarowe

(obiekty makroskopowe o zaprojektowanej nanostrukturze)

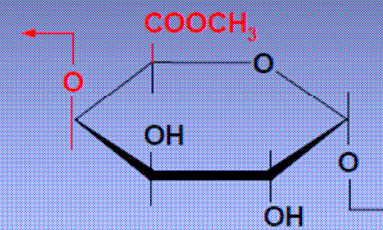
- konsolidacja nanocząstek  
np. spiekanie nanoceramik
- metoda zol-żel

# METODY PRODUKCJI NANOObIEKTÓW

## METODA ŻOL - ŻEL



skrobia



pektyna

**Żol** – układ koloidalny z ciekłym ośrodkiem dyspersyjnym.

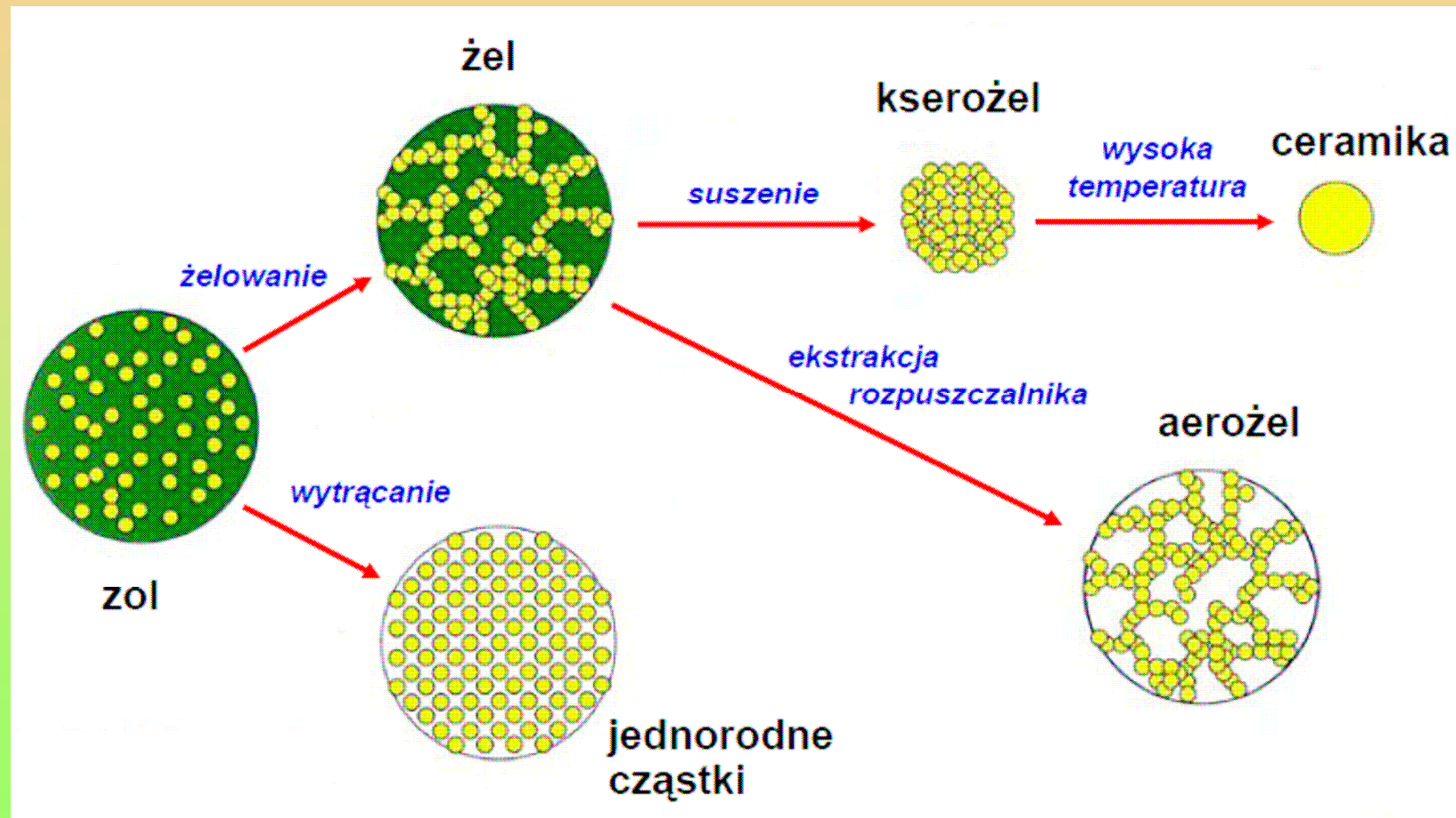
**Żel** – układ złożony z sieci przestrzennej nadającej sztywność postaci oraz z fazy wypełniającej tę sieć.

Dr Stanisław W. Tkaczyk

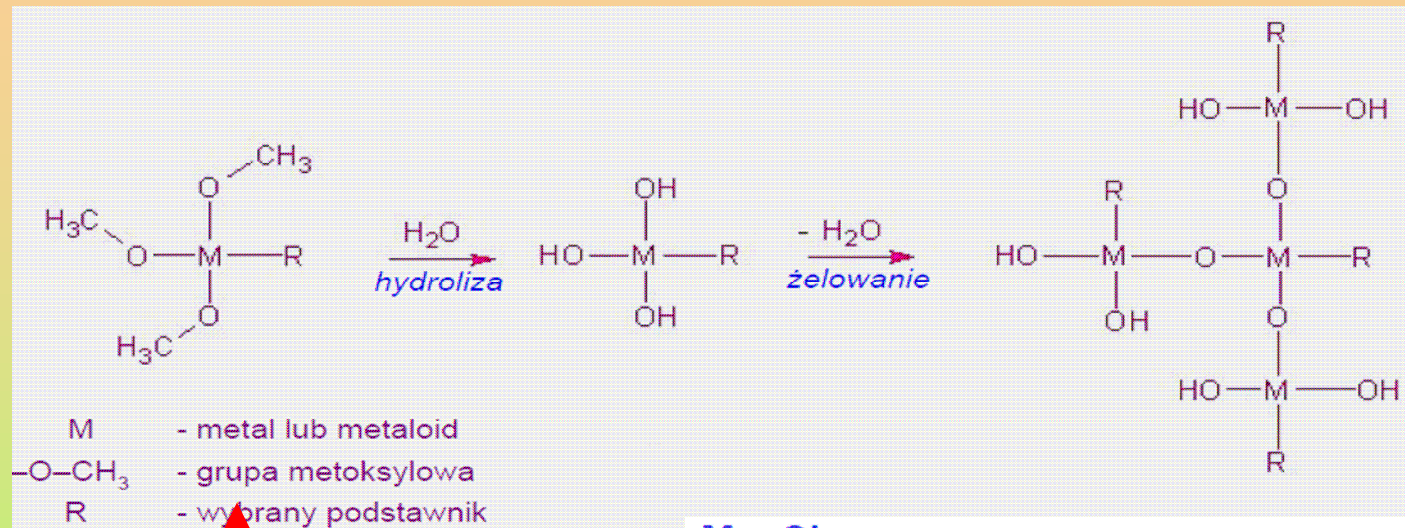
106

# METODY PRODUKCJI NANOObIEKTÓW

## Metoda zol - żel



# METODY PRODUKCJI NANOObIEKTÓW



M = Si

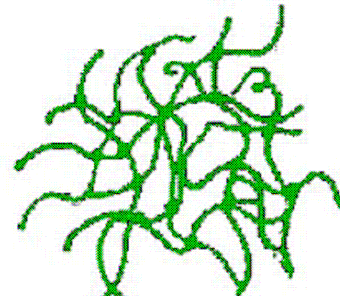
np. tetrametoksylan Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 albo tetraetoksylan Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>



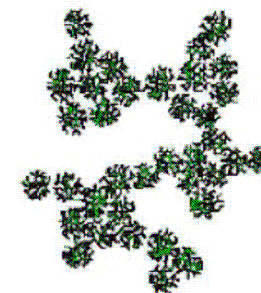
**silikażel**

**Metoda zol - żel**

żelowanie w środowisku kwaśnym

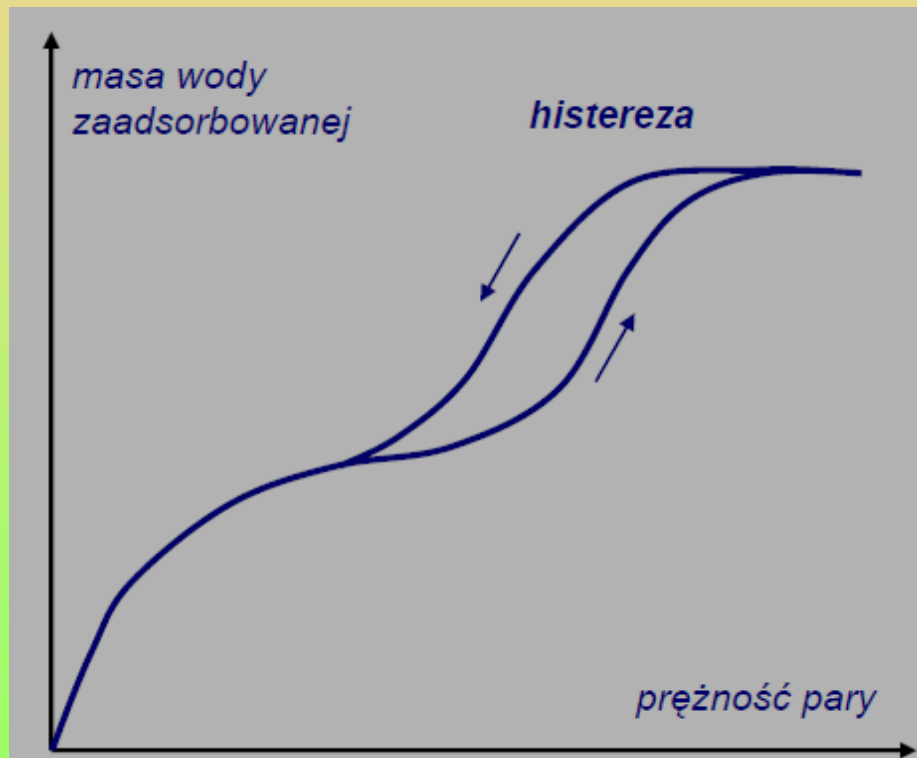


żelowanie w środowisku zasadowym



## Metoda zol - żel

### SILIKAŻEL



## Teoria kapilarnej kondensacji (Zsigmondy 1911 r.)

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{2\gamma}{r\rho} \cdot \frac{M}{RT} \cos \Theta$$

- $P$  - prężność pary nasyconej nad meniskiem w kapilarze
- $P_0$  - prężność pary nasyconej nad płaską powierzchnią
- $\gamma$  - napięcie powierzchniowe
- $r$  - promień kapilary
- $\rho$  - gęstość absorbantu
- $M$  - masa molowa absorbantu
- $\Theta$  - kąt zwilżania

$$r = 2.5 - 3.0 \text{ nm}$$

Dr Stanisław W. Tkaczyk

109

## METODY BADANIA NANOObIEKTÓW

### "klasyczne" metody zaadoptowane przez nanotechnologię

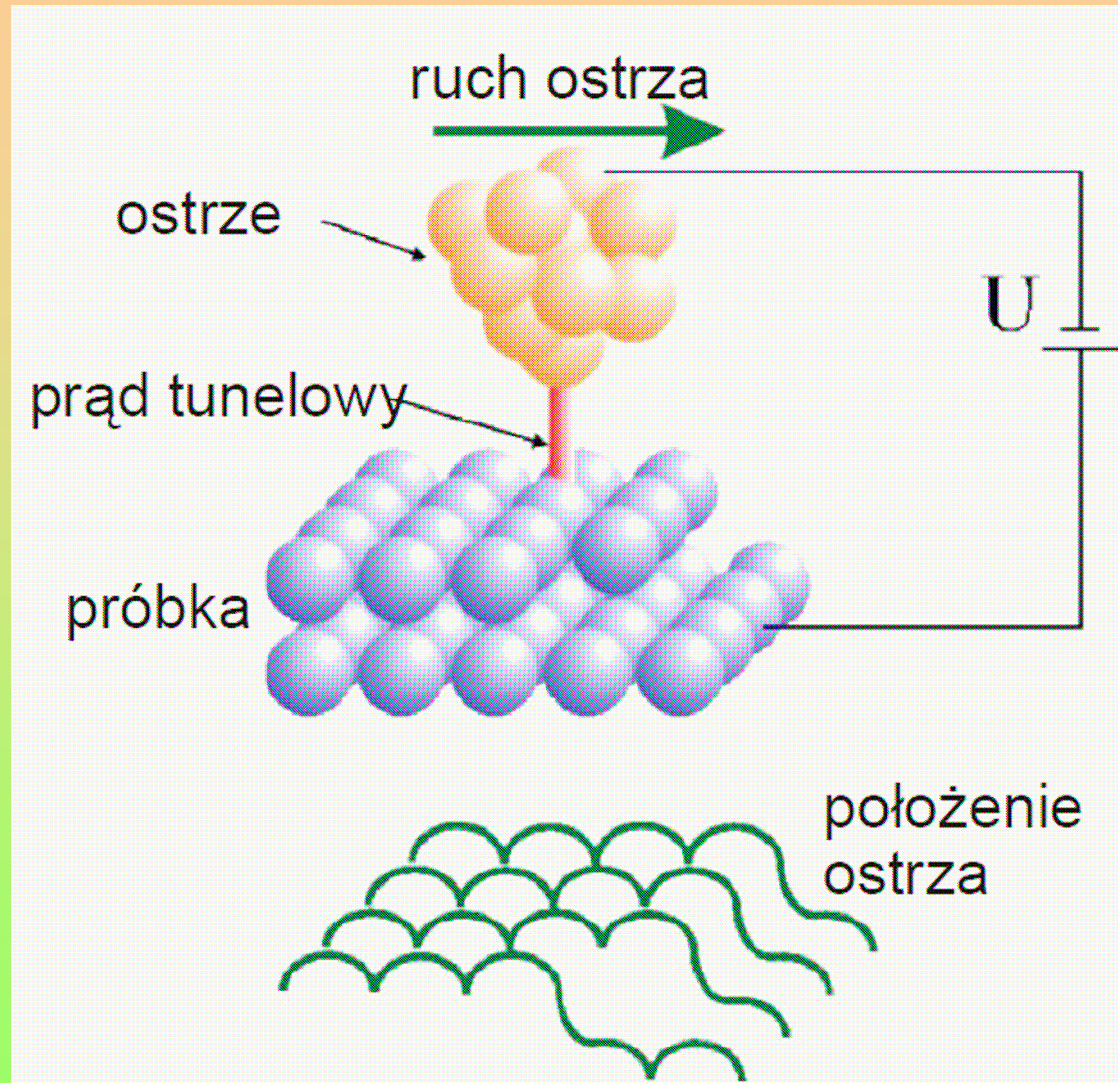
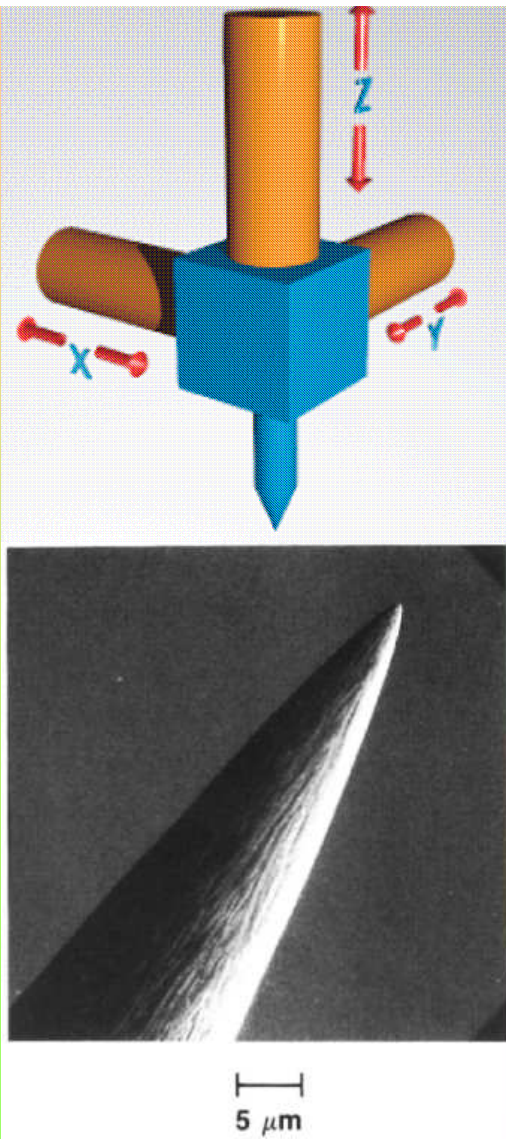
- spektroskopie: UV, VIS, IR, Ramana, NMR;
- spektroskopia elektronowa XPS (ESCA);
- elipsometria;
- rozpraszanie światła;
- spektroskopia dielektryczna;
- przewodnictwo elektryczne;
- mikroskopia elektronowa;
- i inne;

### nowe metody

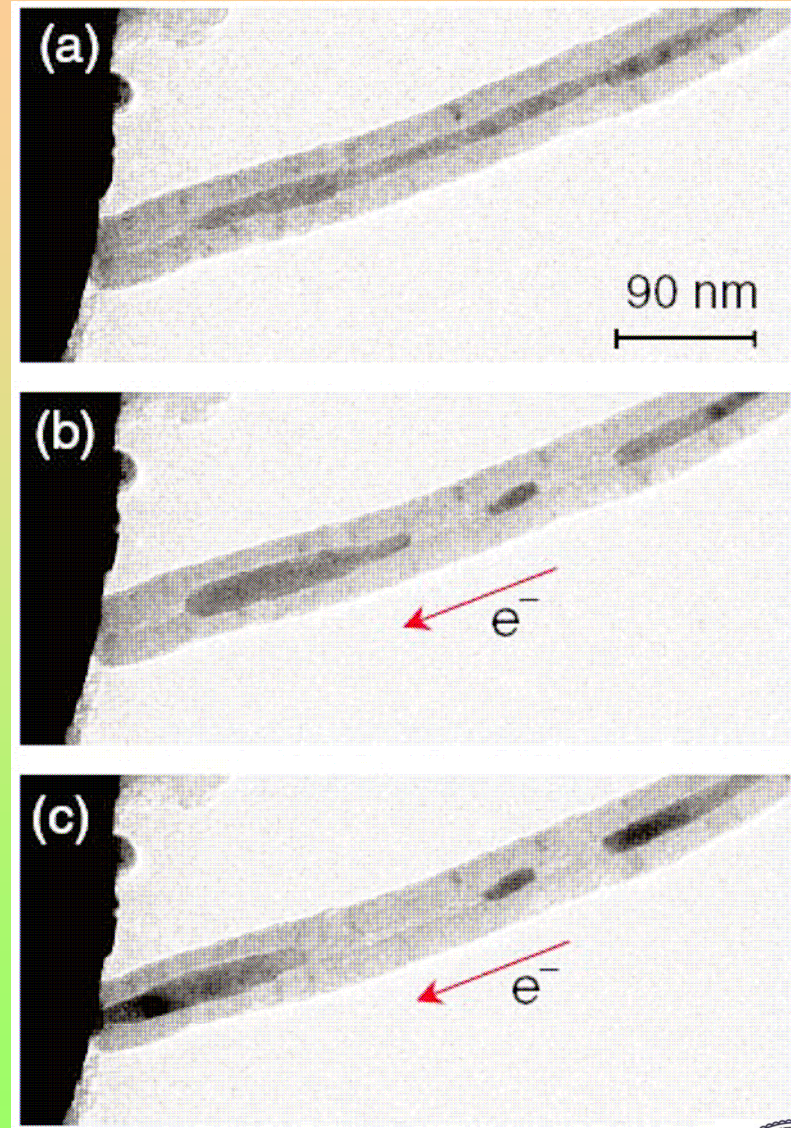
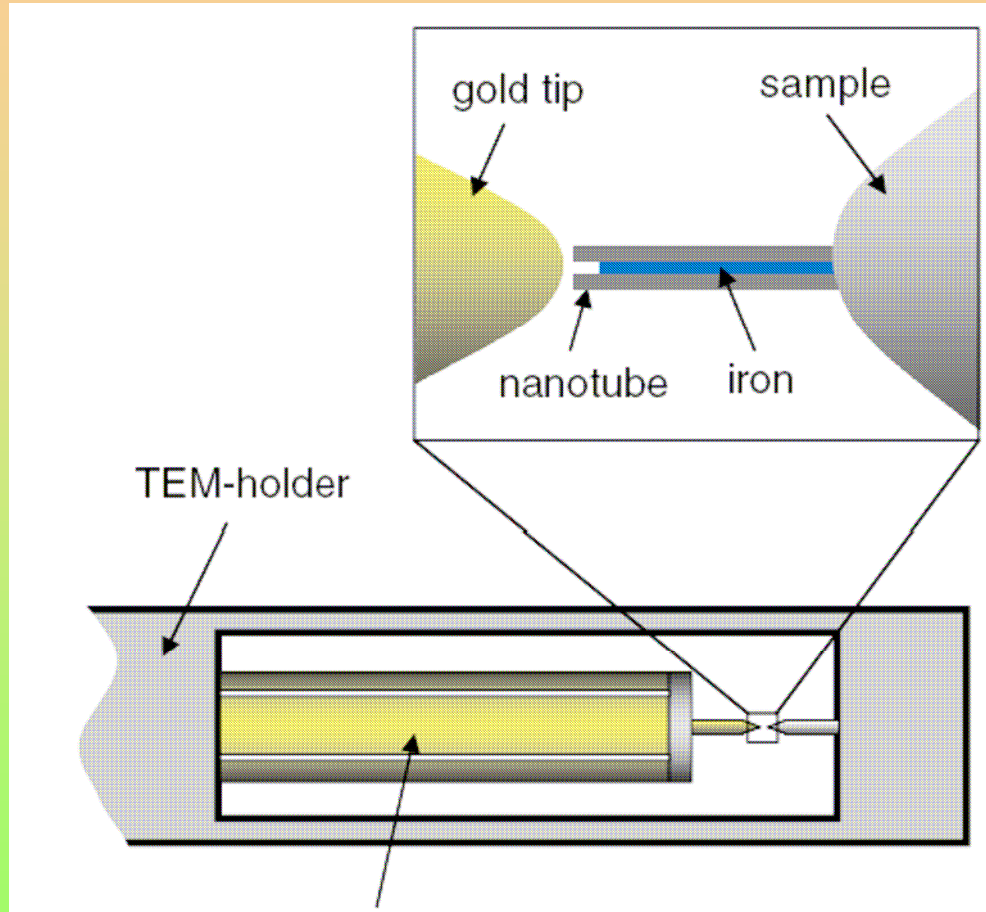
**skaningowa mikroskopia bliskich oddziaływań  
(Scanning Probe Microscopy – SPM)**

Dr Stanisław W. Tkaczyk

110



# NANOPIPETA



Dr Stanisław W. Tkaczyk

112



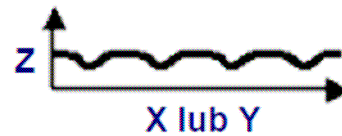
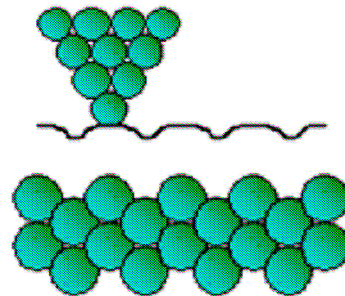
## Skaningowy mikroskop tunelowy (STM)

### 3. metoda rejestracji

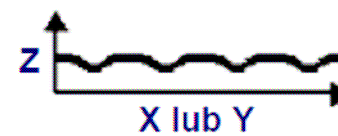
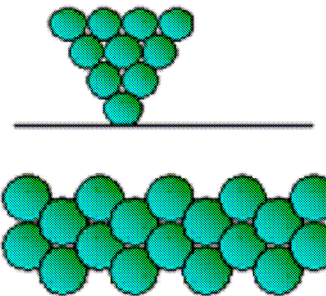
#### Prąd tunelowania

#### Dwa mody pracy

stała wartość prądu



stałe położenie igły



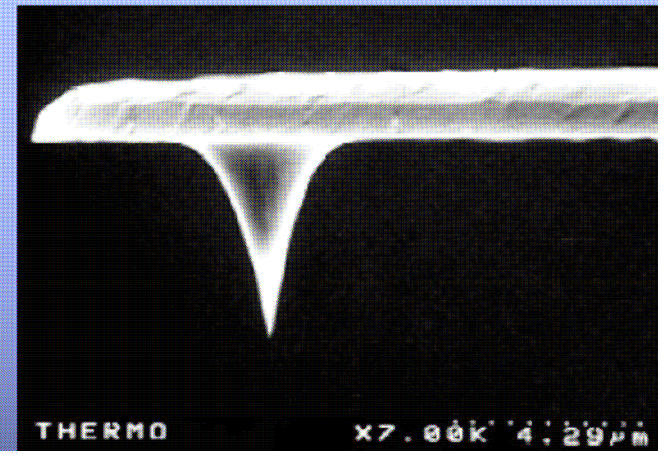
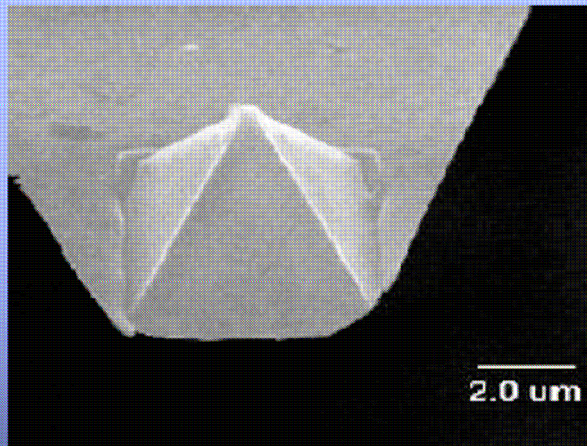
Dr Stanisław W. Tkaczyk

113

## Skaningowy mikroskop sił atomowych (Atomic Force Microscope – AFM)

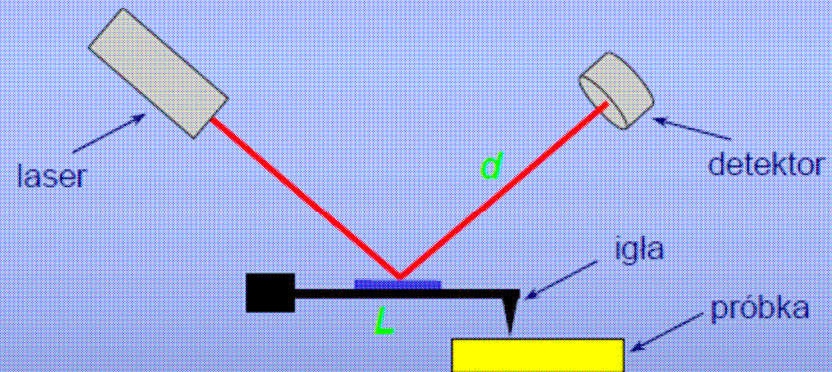
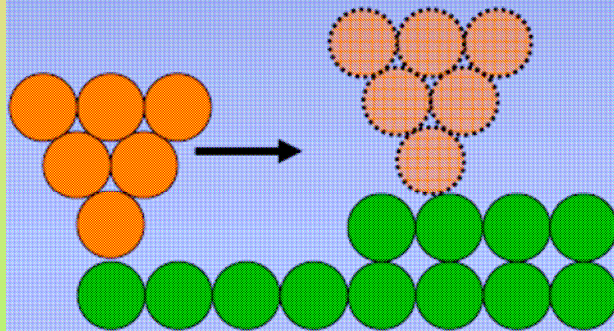
### 1. odpowiednia igła

- podobna jak w STM;
- nie musi przewodzić prądu;
- musi natomiast być umieszczona na sprężystej beleczce (cantilever)



# Skaningowy mikroskop sił atomowych (Atomic Force Microscope – AFM)

## 3. metoda rejestracji



$$\delta x = (d/L) \delta z$$

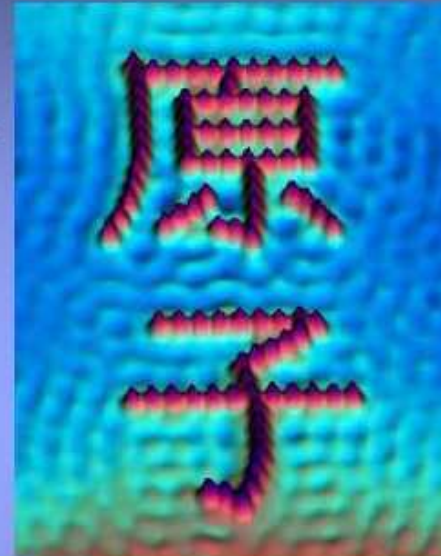
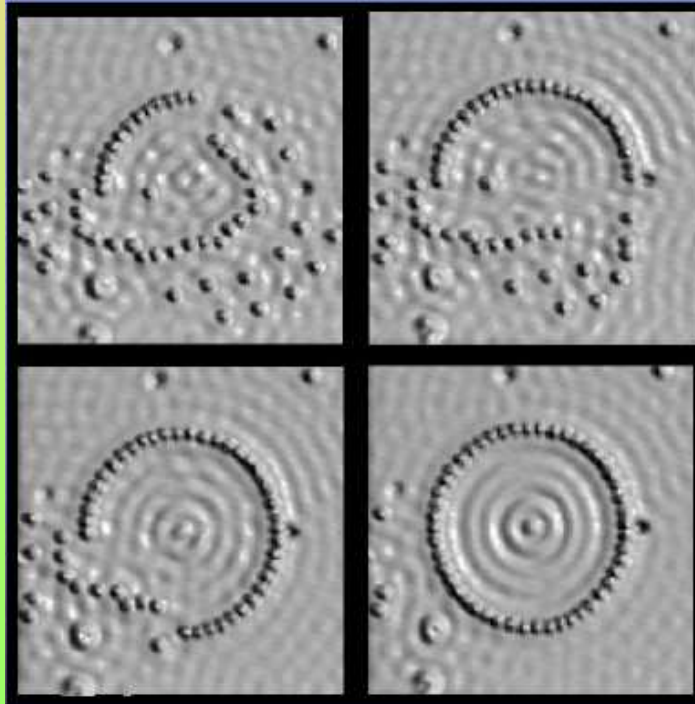
Dr Stanisław W. Tkaczyk

115

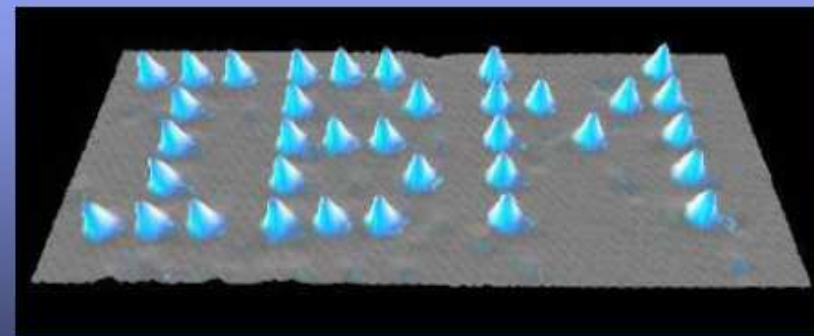
## Zastosowania SPM

### Przenoszenie atomów i cząsteczek

atomy żelaza na powierzchni miedzi →



atomy ksenonu na powierzchni niklu

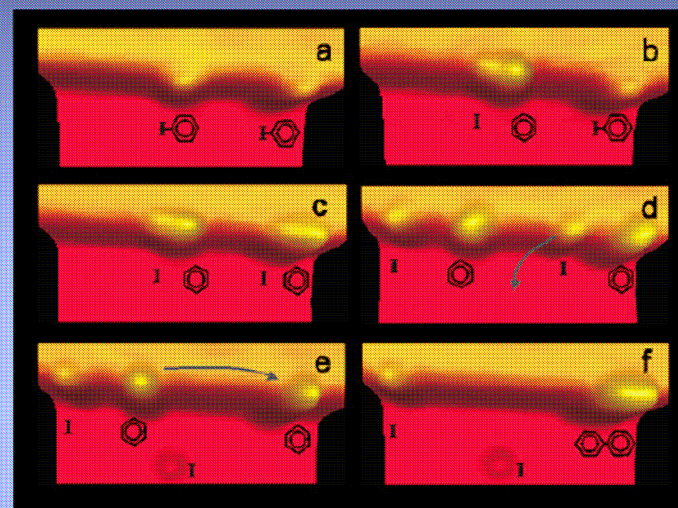
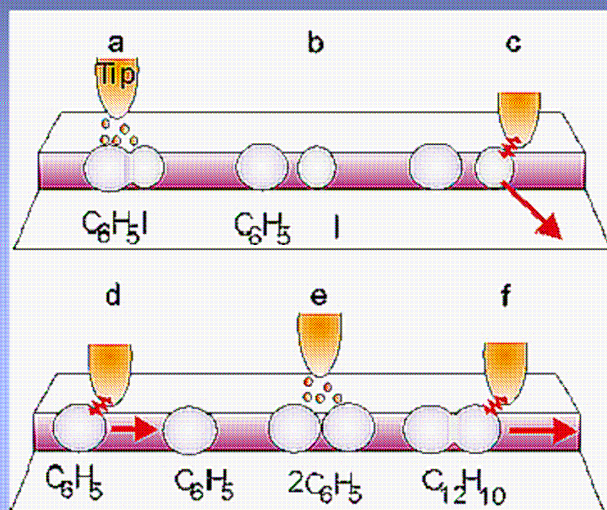


Dr Stanisław W. Tkaczyk

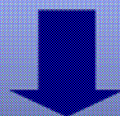
116

## Zastosowania SPM

Prowadzenie reakcji chemicznych na pojedynczych cząsteczkach



- prowadzenie reakcji niemożliwych do przeprowadzenia w "normalnych warunkach";
- prowadzenie reakcji pod pełną kontrolą;

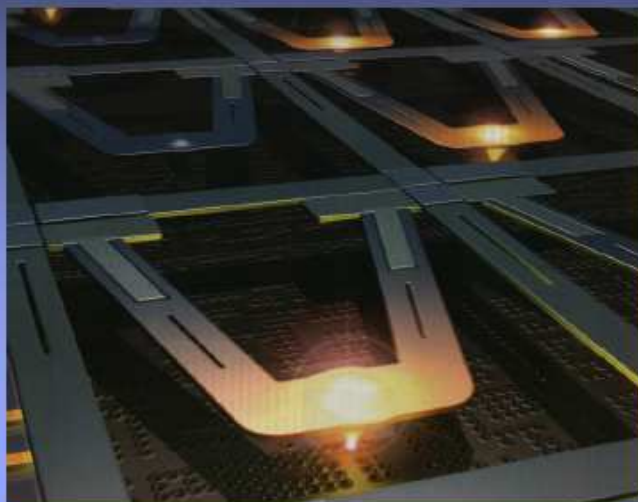


**Nanoreaktory**

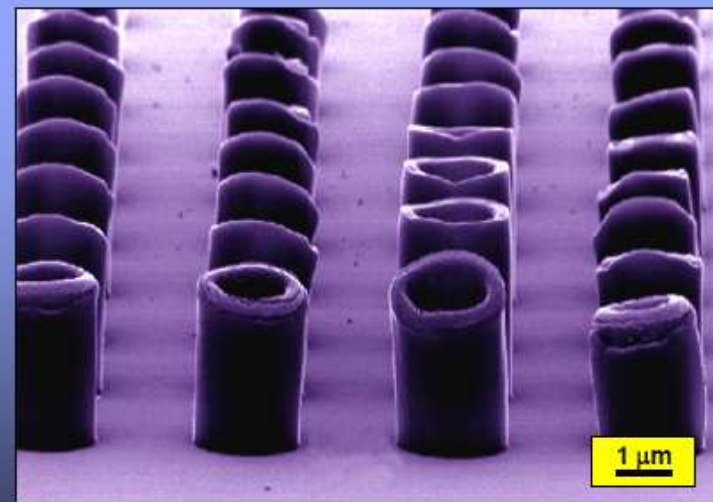
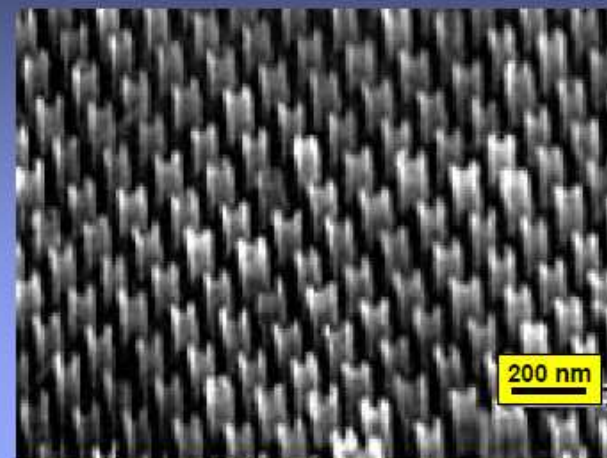
Dr Stanisław W. Tkaczyk

117

## Nanoreaktory



Projekt "Millipede"



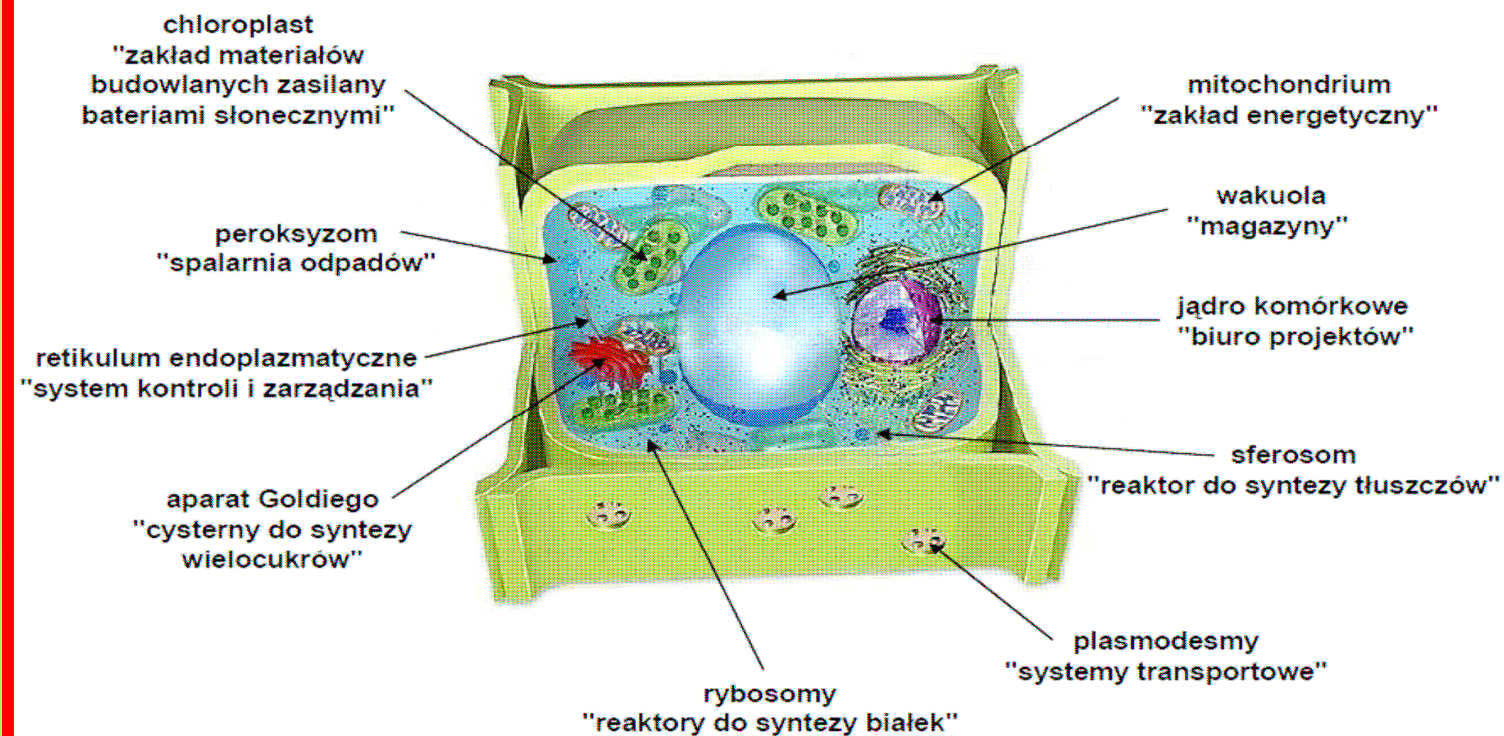
Dr Stanisław W. Tkaczyk

118

## Nanoreaktory

### Komórki organizmów żywych

– niedoścignione w swej konstrukcji nanofabryki chemiczne



Dr Stanisław W. Tkaczyk

119

## Nanoreaktory

### Komórki organizmów żywych

– niedoścignione w swej konstrukcji nanofabryki chemiczne



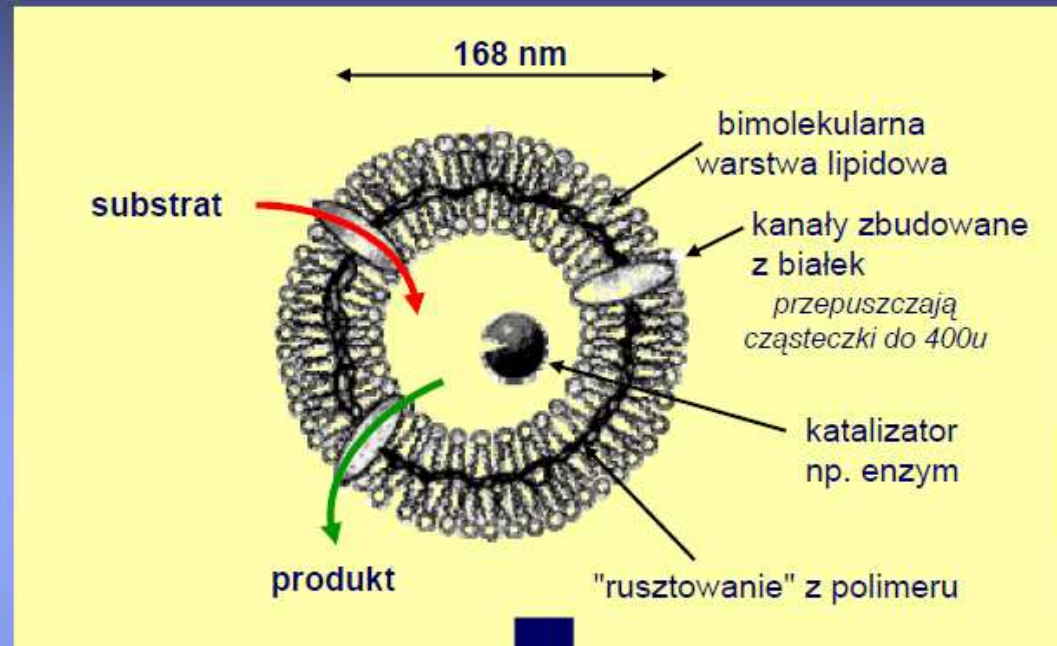
biojedwab



Koncern DuPont prowadzi obecnie bardzo zaawansowane prace związane z produkcją biojedwabiu



## Nanoreaktory



Nanourządzenia

Nanoproceny

Dr Stanisław W. Tkaczyk

121

# NANOURZĄDZENIA

## Mechaniczne

(np. pompy, silniki, sortowniki)

- przekształcają energię chemiczną, elektryczną, świetlną w pracę mechaniczną z prawie 100% wydajnością;
- poruszające się nanoelementy nie potrzebują smarowania;

## Ciepłne

(np. wymienniki, nagrzewnice, skraplarki)

- nie mają na ogół zastosowania w nanoreaktorach;
- transport ciepła wymaga opisu fononowego;

## Dyfuzyjne

(np. kolumny ekstrakcyjne)

- należy uwzględnić molekularny charakter dyfuzji;

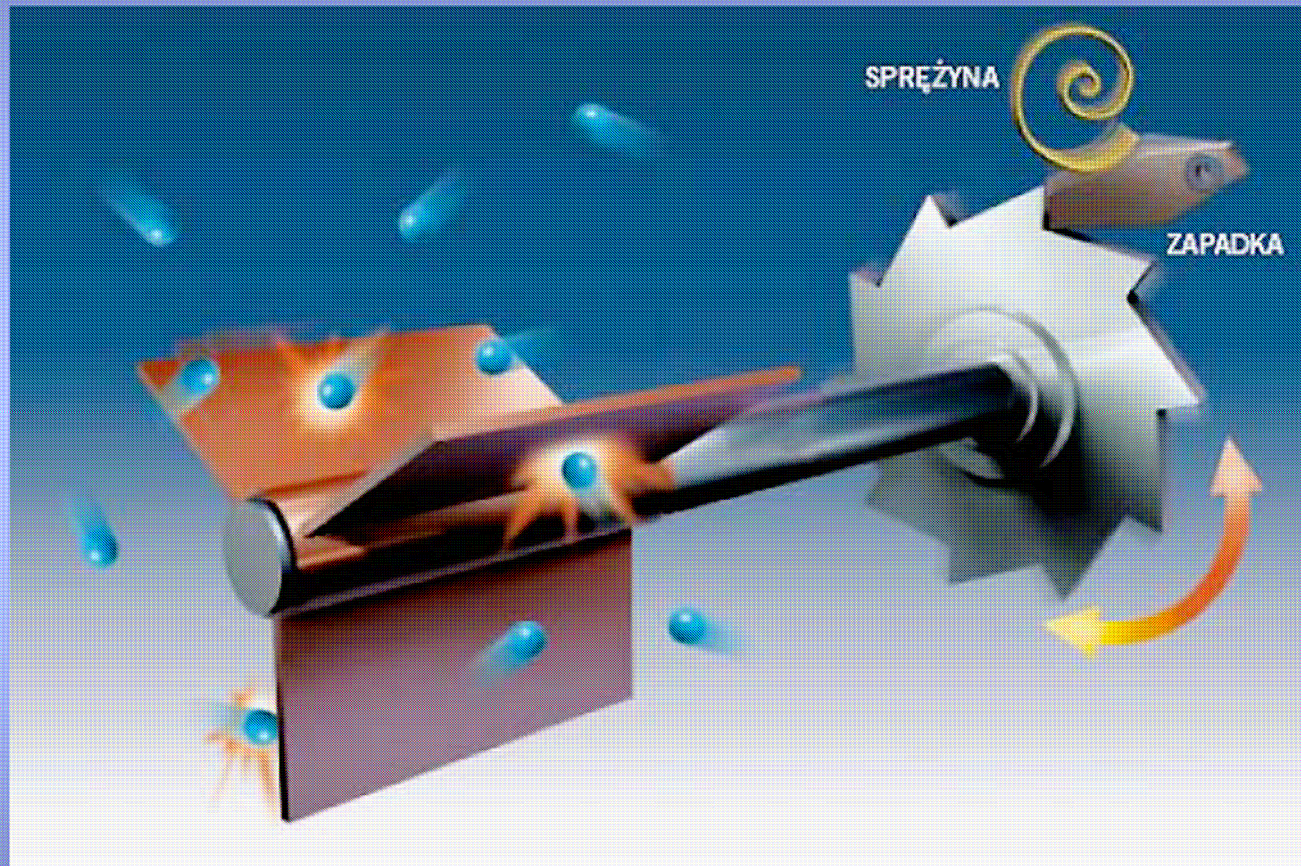
## Energetyczne

(rozmaite źródła energii)

- ogniwa słoneczne, nanoreaktory produkujące paliwo chemiczne, np. tylakoidy, pręciki siatkówki oka, mitochondria (produkcja ATP):

# NANOURZĄDZENIA

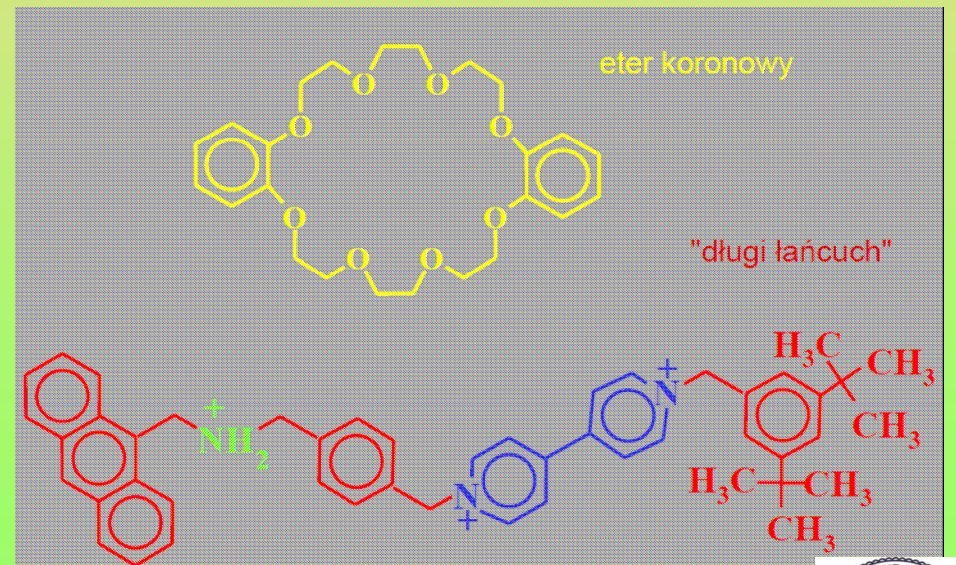
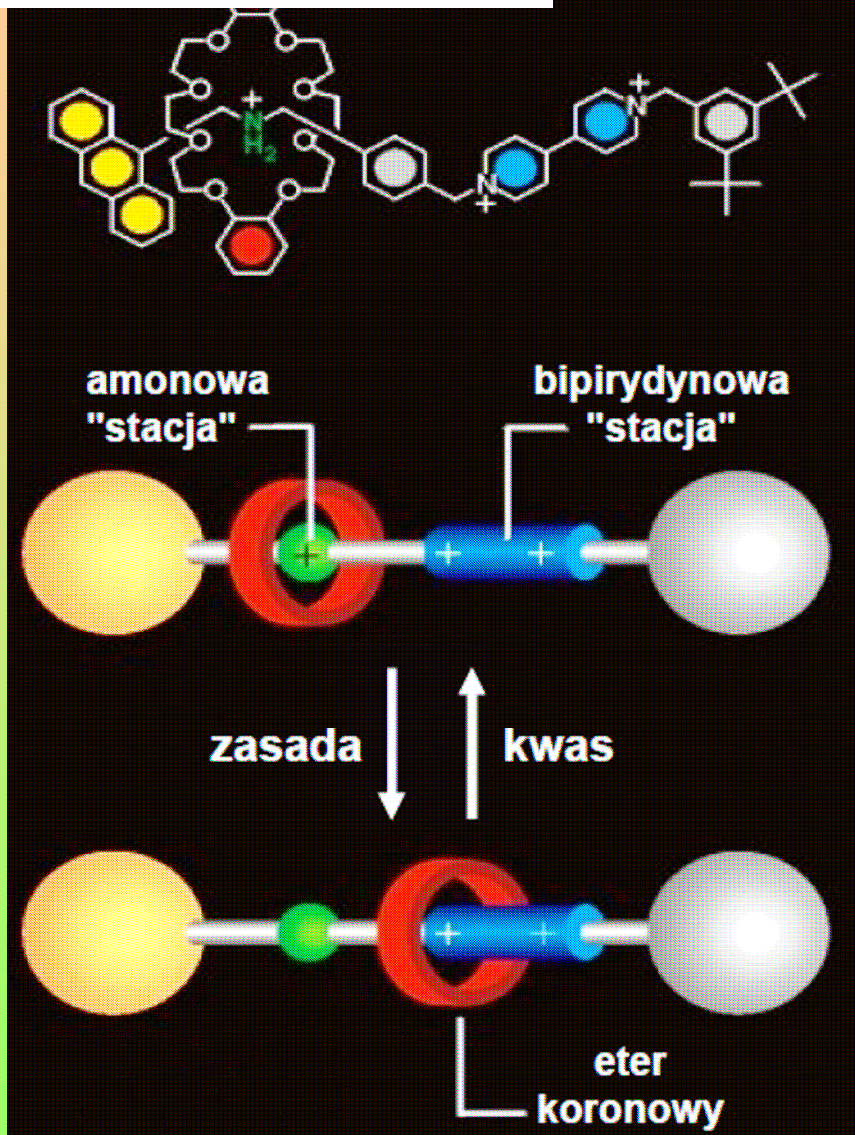
## Feynmana wiatraczek z zapadką



**Czy podważane są prawa termodynamiki ?**

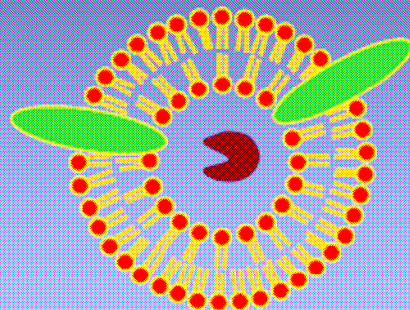
123

## MOLEKULARNE CZÓŁENKO

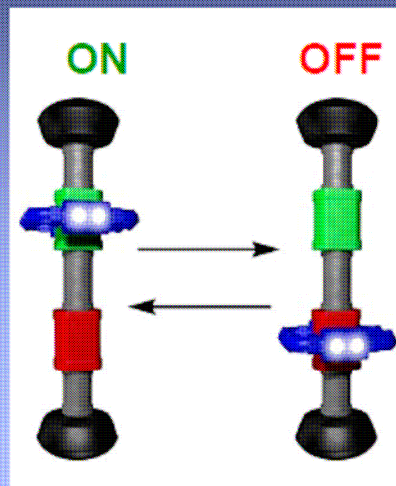


Dr Stanisław W. Tkaczyk

124

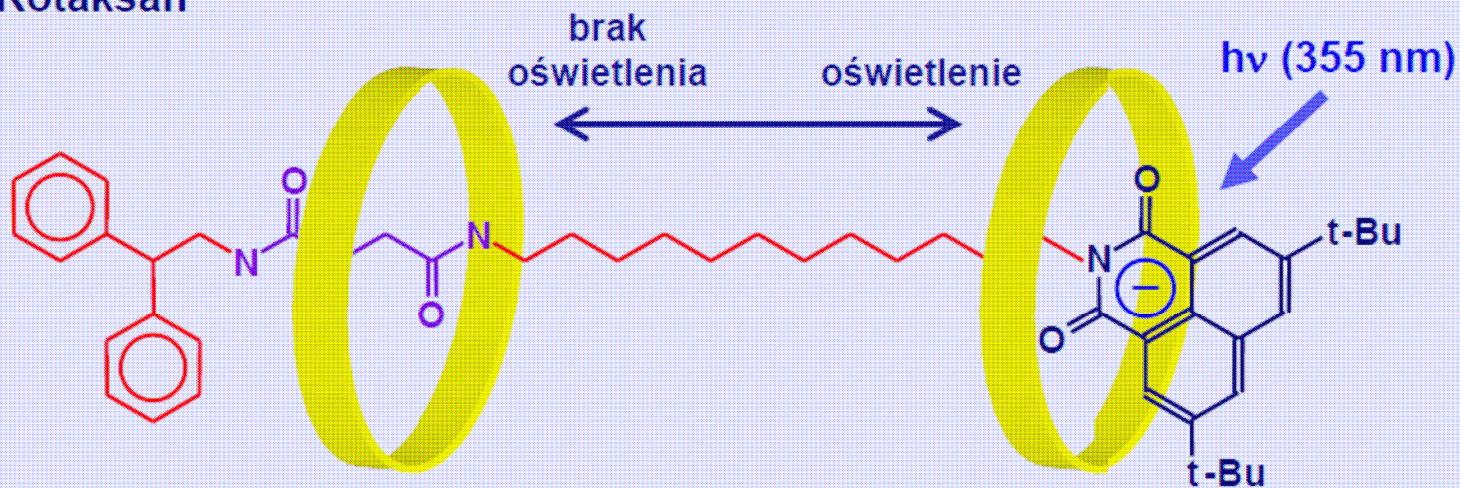


## MOLEKULARNY TŁOK



$10^4$  Hz  
 $10^{-15}$  W

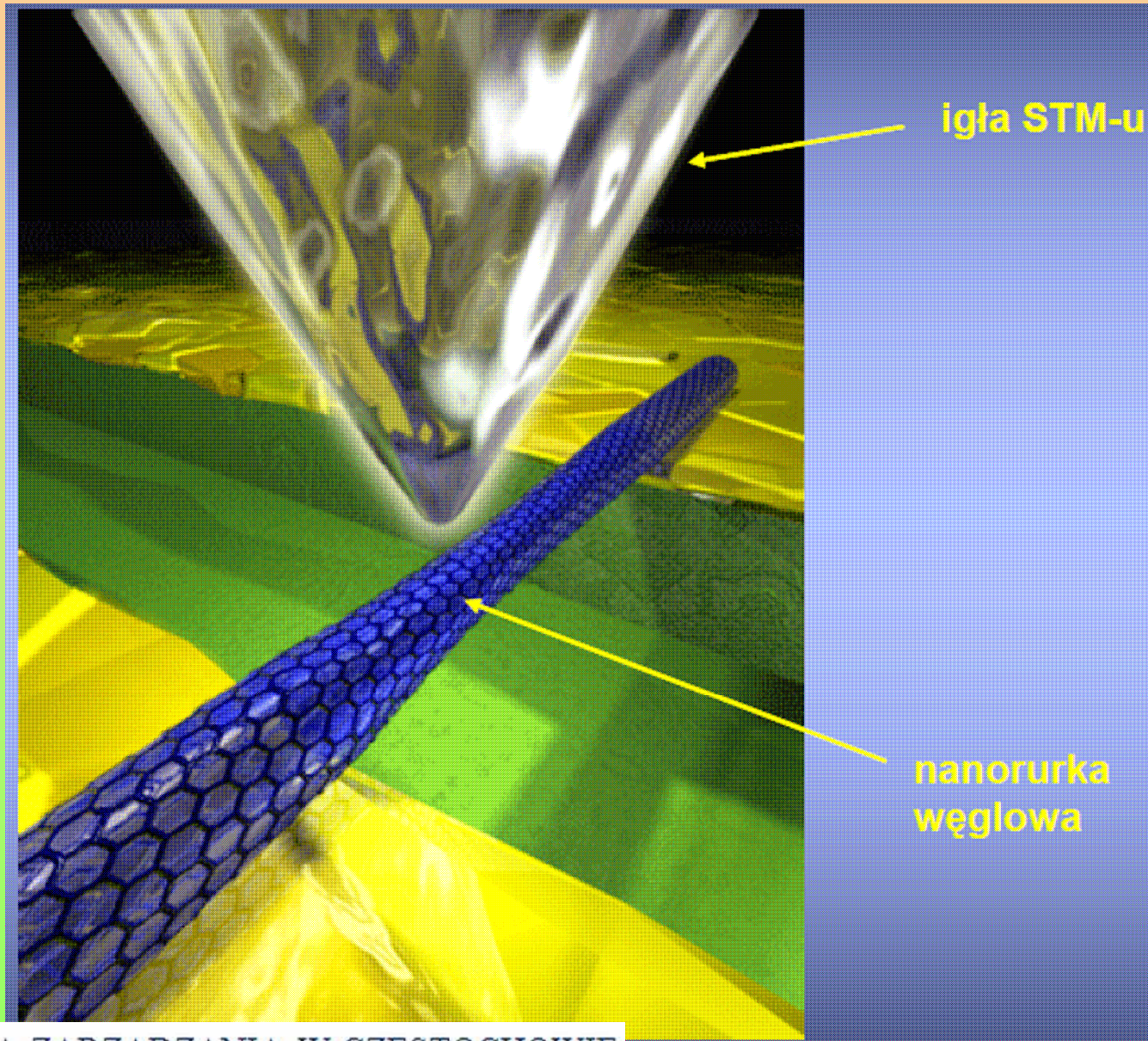
### Rotaksan



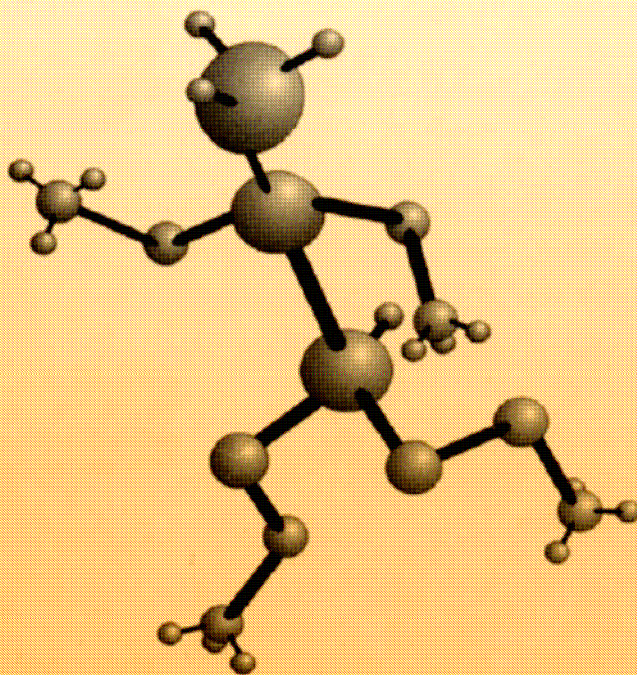
Dr Stanisław W. Tkaczyk

125

# NANOPOMPA



# NANOROBOTY



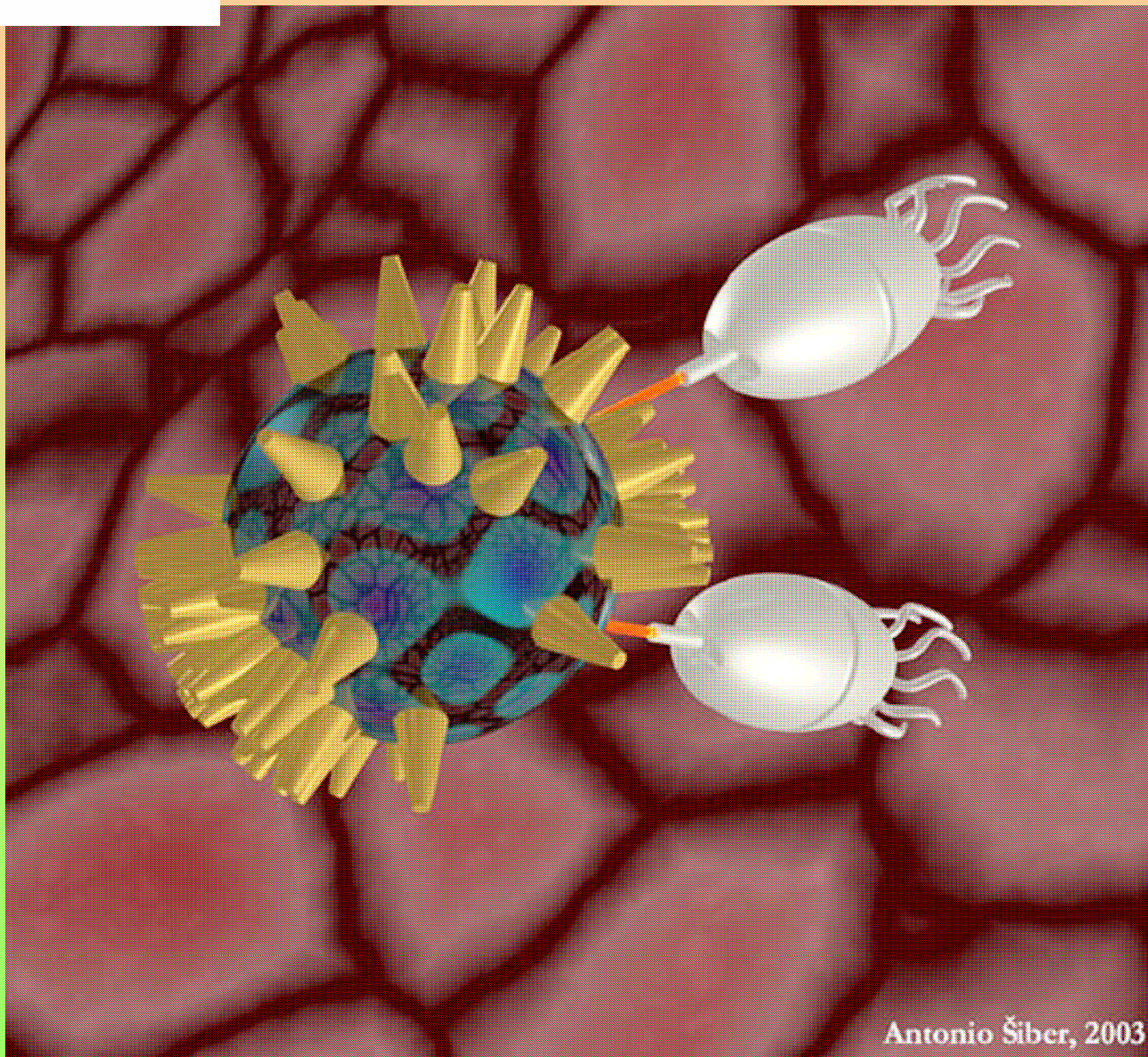
**2,2-dimetoksy-1,1-bis(metylodioksy)propan**

P. Mastalerz, "Chemia Organiczna", 2000

Dr Stanisław W. Tkaczyk

127

# NANOROBOTY



Antonio Šiber, 2003

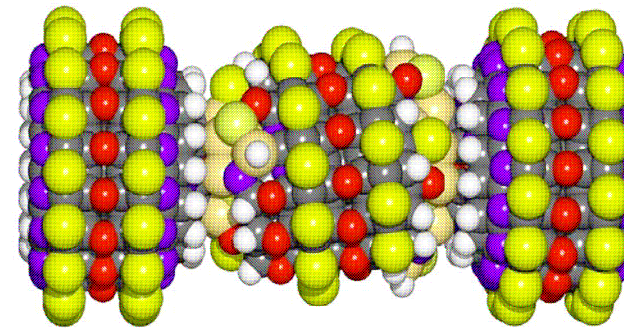
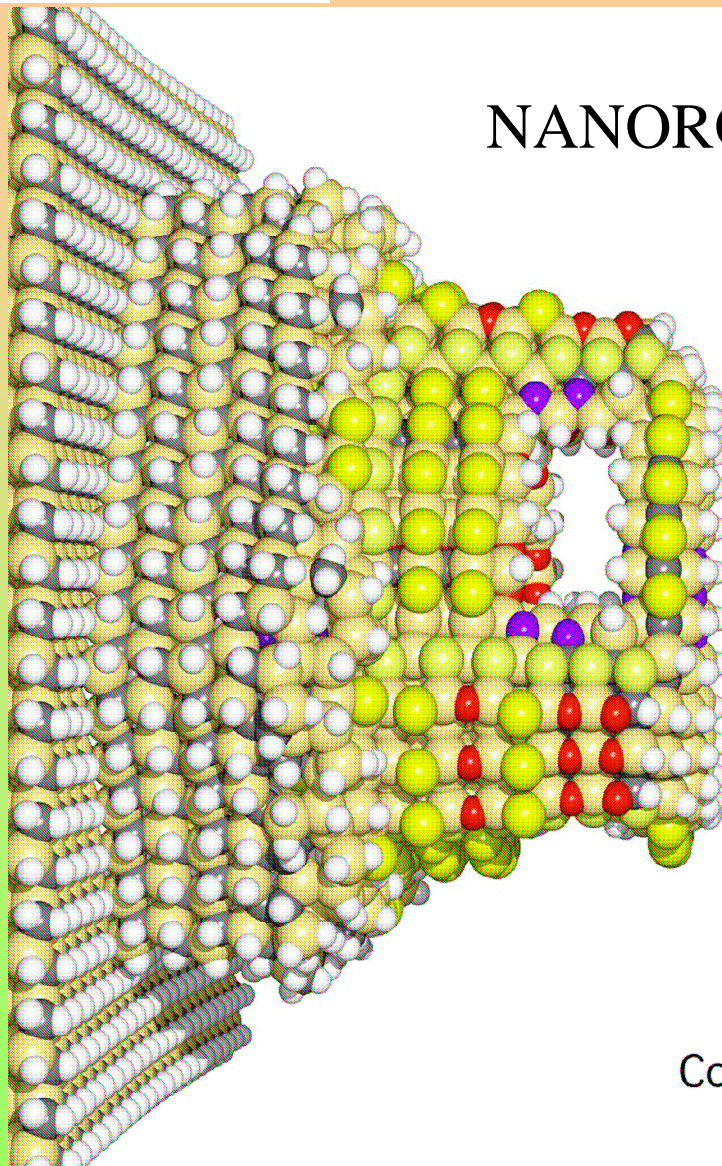
Dr Stanisław W. Tkaczyk

128



# NANOROBOTY

pompa do tłoczenia argonu  
zbudowana z 6165 atomów

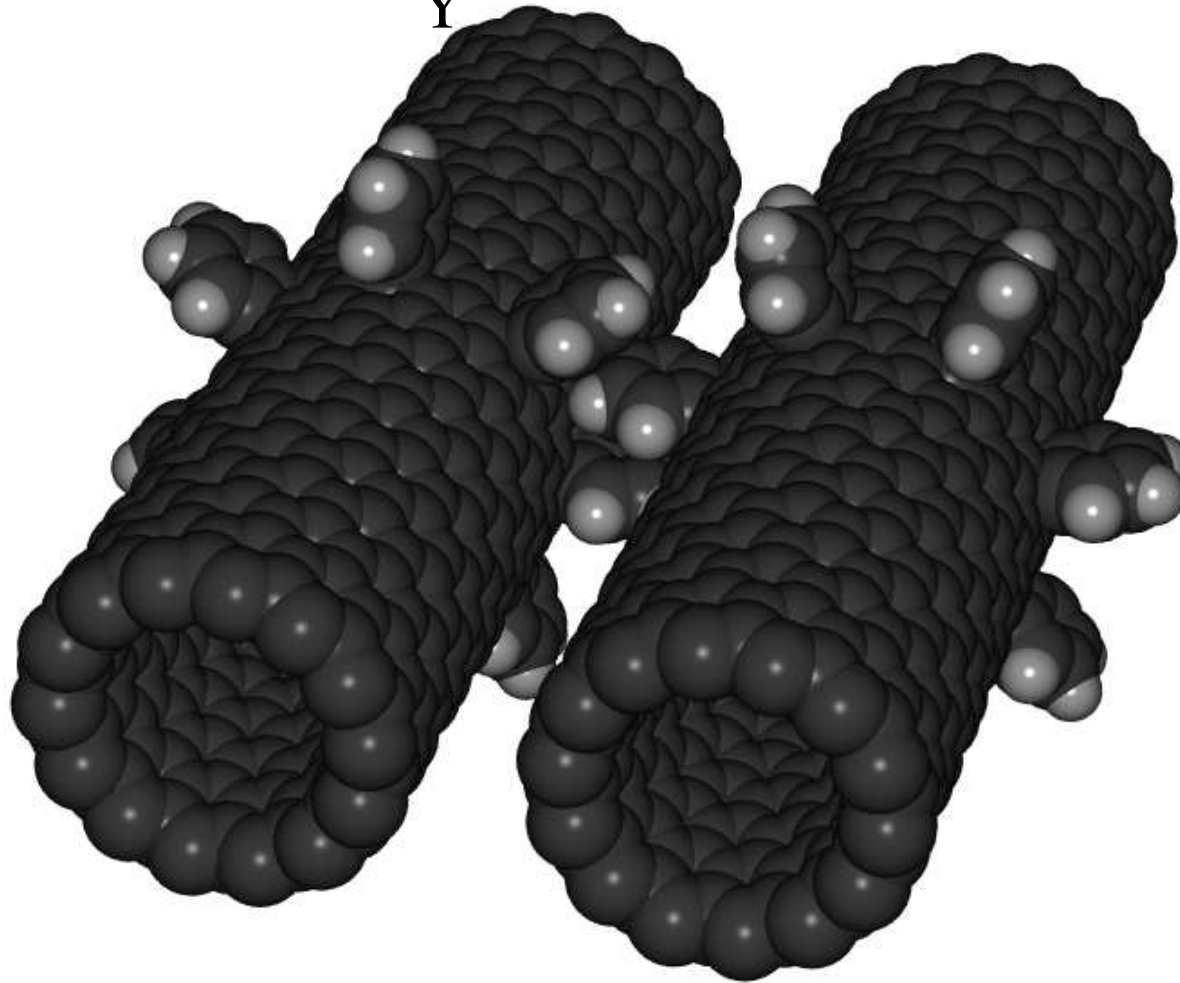


Copyright IMM [www.imm.org](http://www.imm.org)

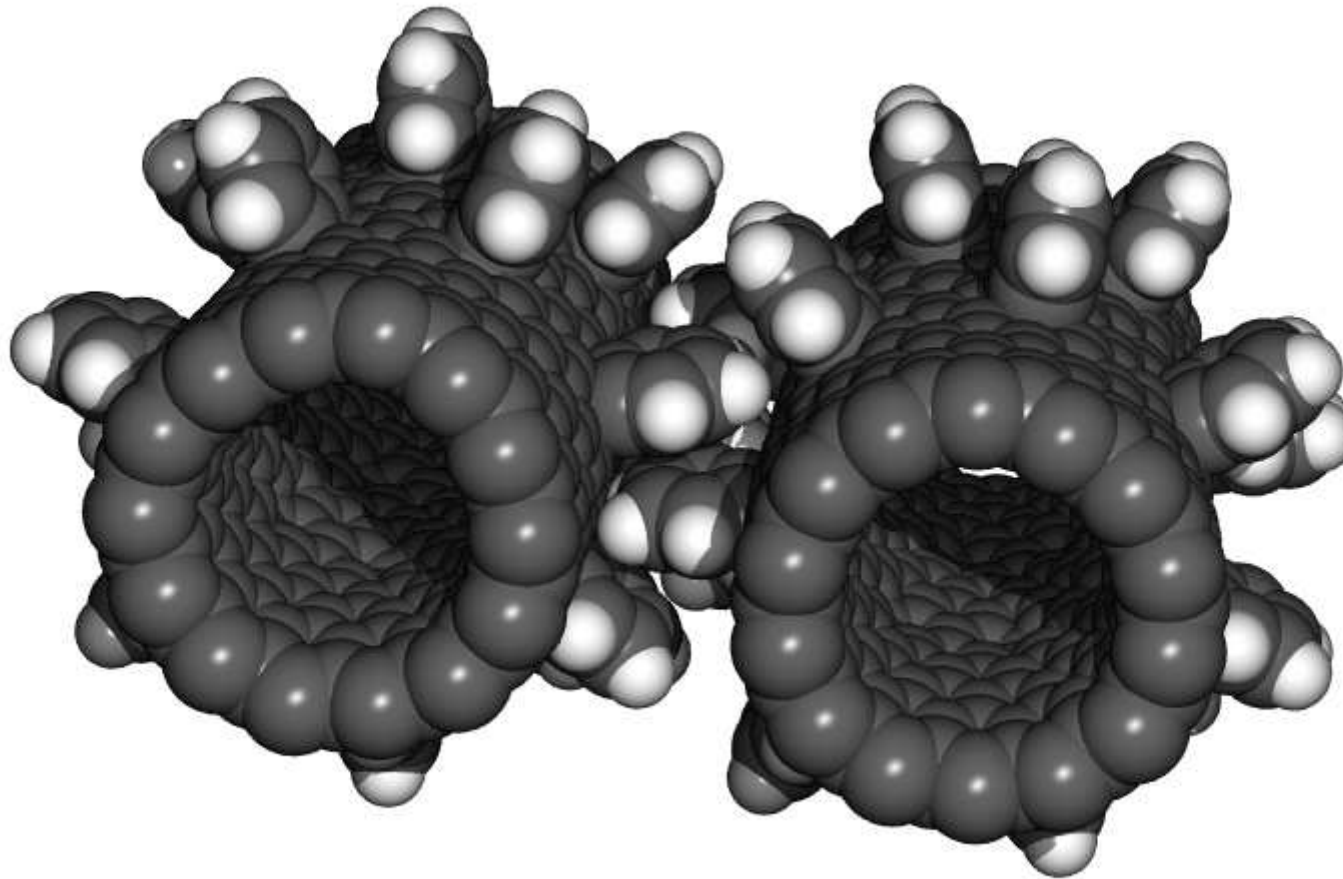
Dr Stanisław W. Tkaczyk

129

# NANOROBOT Y



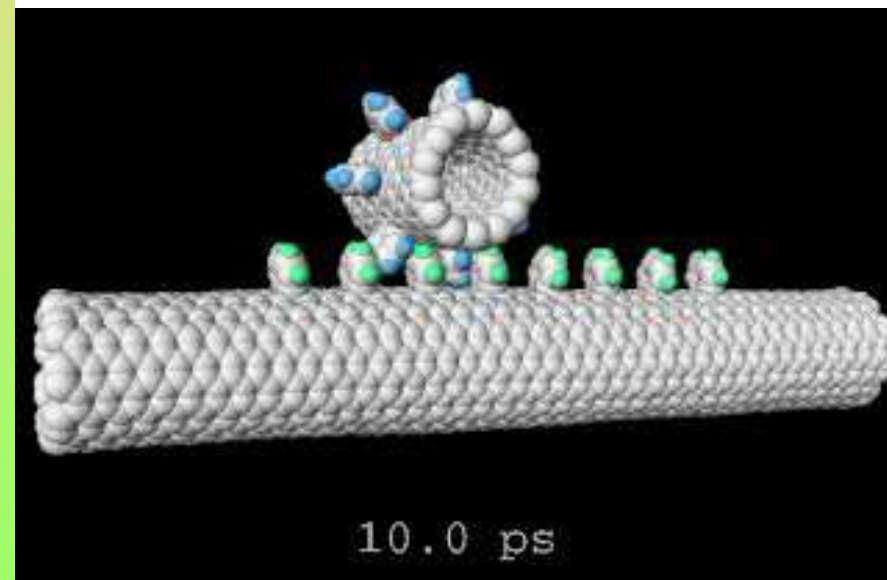
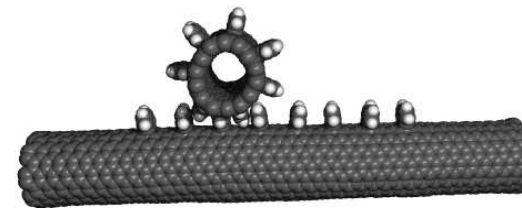
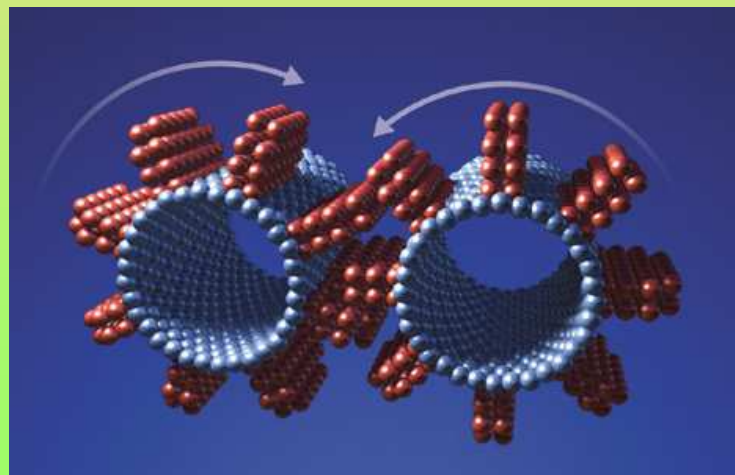
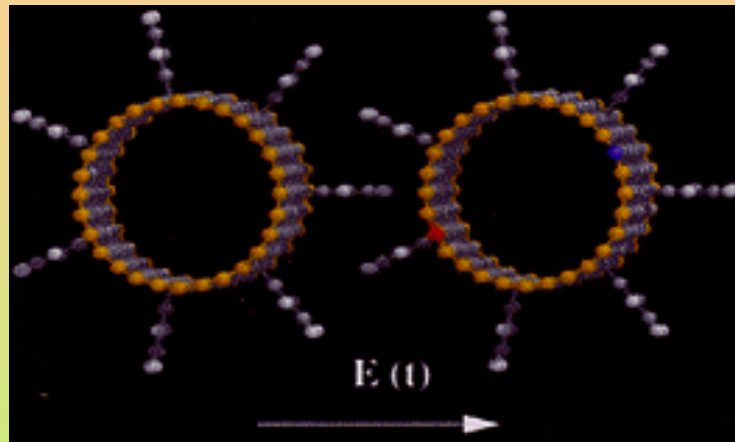
# NANOROBOTY



Dr Stanisław W. Tkaczyk

131

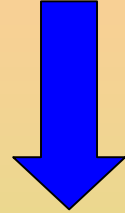
# NANOROBOTY



Dr Stanisław W. Tkaczyk

132

# NANOPROCESY



## NANOPROCESORY



- nanoprzepływy
- nanodyfuzja
- tarcie na poziomie molekularnym
- transport ciepła

Dr Stanisław W. Tkaczyk

133

# NANOPRZEPEŁYWY

Liczba Reynoldsa:

$$Re = \frac{w\rho d}{\eta}$$

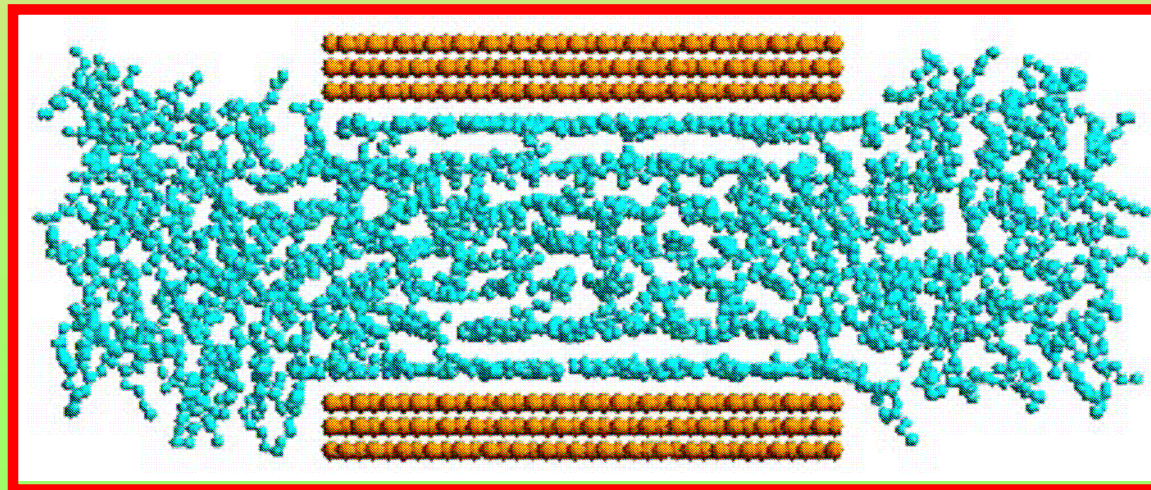
$w$  - średnia prędkość przepływu

$d$  - średnica wewnętrzna rury

$\rho$  - gęstość płynu

$\eta$  - lepkość dynamiczna płynu

Przyjmując:  $w = 100$  nm/s oraz  $d = 100$  nm, dla wody otrzymamy  $Re \approx 10^{-8}$



WARSTWA GRANICZNA ???

Dr Stanisław W. Tkaczyk

## INŻYNIERIA MOLEKULARNA

- MAMOKOMPOZYTY
- NANOURZĄDZENIA I NANOREAKTORY
- ELEKTROMIKA MOLEKULARNA

Produkcja nanomateriałów w 2005 r. to ponad 9 mln ton o wartości 13.1 mld \$.  
Przewiduje się, że do roku 2010 produkcja wyniesie 20.5 mld \$ rocznie.

Nanoceramiki                      2.3 mld \$ w 2005 r. (USA)

Medycyna                              400 mln \$ w 2002 r., 1.37 mld \$ w 2007 r.

Nanokatalizatory                      3.7 mld \$ w 2004 r., 5.0 mld \$ w 2009 r.

Kropki kwantowe                      10 mln \$ w 2004 r., 500 mln \$ w 2008 r.

wzrost produkcji ponad 100% rocznie!

Firma L'Oreal                              w 2001 r. zgłosiła 50 patentów dotyczących nanotechnologii  
w produkcji kosmetyków



**DZIEKUJĘ ZA UWAGĘ !!!**

Dr Stanisław W. Tkaczyk

136



