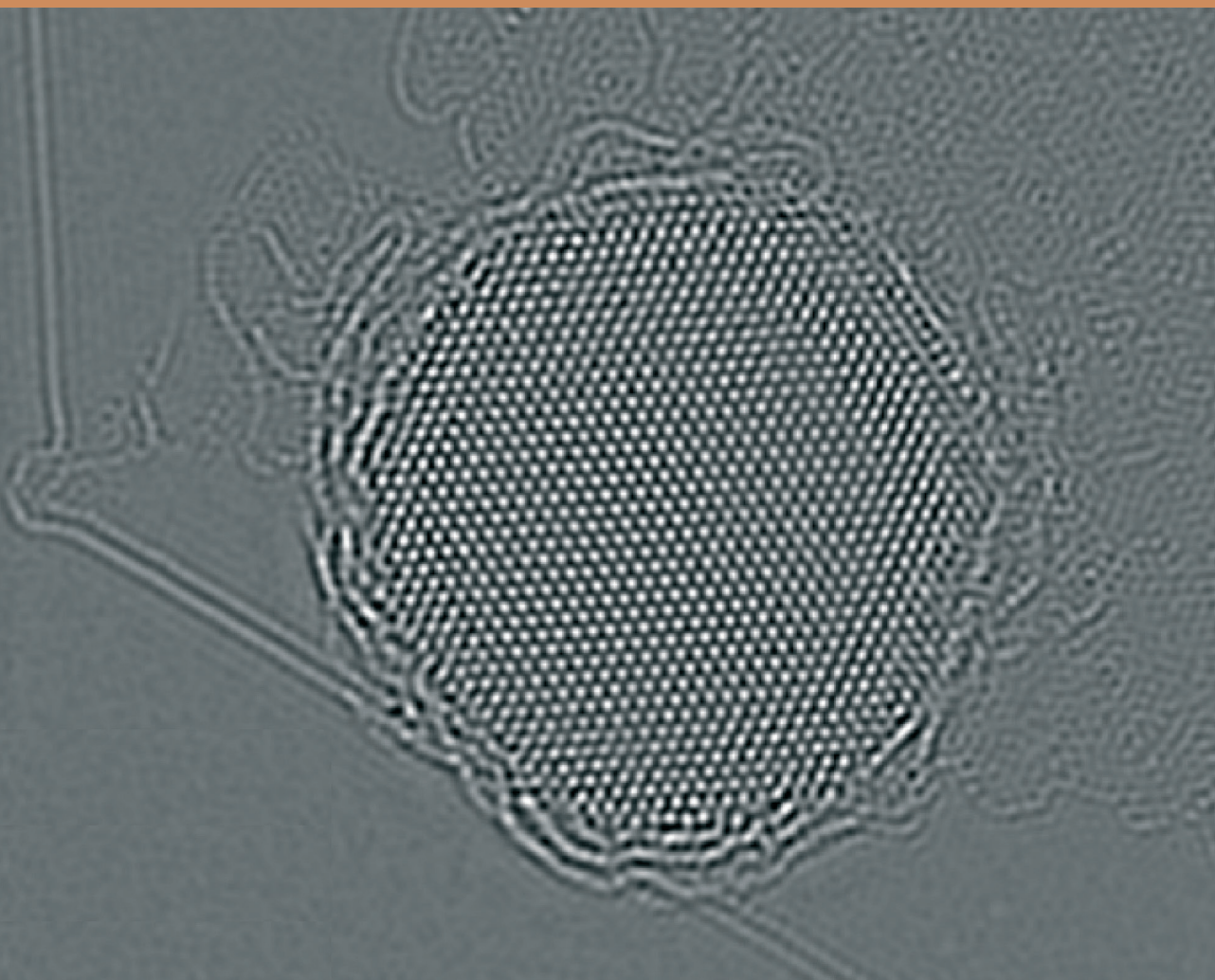


SERBIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ



FASCINATING WORLD OF NANOSCIENCES
AND NANOTECHNOLOGIES
ФАСЦИНАНТНИ СВЕТ НАНОНАУКА
И НАНОТЕХНОЛОГИЈА

FASCINATING WORLD OF NANOSCIENCES
AND NANOTECHNOLOGIES

ФАСЦИНАНТНИ СВЕТ НАНОНАУКА
И НАНОТЕХНОЛОГИЈА

СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ

ЦИКЛУС ПРЕДАВАЊА

Књига 6

ФАСЦИНАНТНИ СВЕТ НАНОНАУКА И НАНОТЕХНОЛОГИЈА

Примљено на I скупу Одељења техничких наука,
одржаном 22. јануара 2020. године

Уредници

ВЕЛИМИР Р. РАДМИЛОВИЋ

Српска академија наука и уметности

и

ЏЕФ Т. М. ДЕХОСОН

Холандска краљевска академија наука и уметности

БЕОГРАД 2020

SERBIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS

LECTURE SERIES

Book 6

FASCINATING WORLD OF NANOSCIENCE
AND NANOTECHNOLOGY

Accepted at the 1st meeting of the Department of Technical Sciences
held on January 22, 2020

Editors

VELIMIR R. RADMILOVIĆ

Serbian Academy of Sciences and Arts

and

JEFF TH. M. DEHOSSON

Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences

BELGRADE 2020

Published by
Serbian Academy of Sciences and Arts
Belgrade, 35 Kneza Mihaila St.

Издаје
Српска академија наука и уметности
Београд, Кнеза Михаила 35

Reviewers
Prof. Dr. Dragan Uskoković
Prof. Dr. Djordje Janačković

Рецензенти
Проф. др Драган Ускоковић
Проф. др Ђорђе Јанаћковић

Copy editing for English
Jelena Mitrić and Vuk V. Radmilović

Лектура
Јелена Мићрић и Вук В. Радмиловић

Proofreader
Nevena Đurđević

Коректура
Невена Ђурђевић

Translation of Summaries
Vuk V. Radmilović

Превод резимеа
Вук В. Радмиловић

Technical editor
Nikola Stevanović

Технички уредник
Никола Стевановић

Print run
400 copies

Тираж
400 примерака

Printed by
Planeta print

Штампа
Планета принт

ISBN 978-86-7025-859-4

ISBN 978-86-7025-859-4

CONTENTS

<i>Velimir R. Radmilović, Jeff Th. M. DeHosson</i> Fascinating world of nanosciences and nanotechnologies	7
<i>Велимир Р. Радмиловић, Џеф ДеХосон</i> Фасцинантни свет нано наука и нанотехнологија	11
<i>Jeff Th. M. DeHosson, Eric Detsi</i> Metallic muscles: nanostructures at work	15
<i>Џеф ДеХосон, Ерик Дејиси</i> Метални мишићи: наноструктуре у акцији	45
<i>Alexandra E. Porter, Ioannis G. Theodorou</i> Emerging risks and opportunities for zinc oxide-engineered nanomaterials	47
<i>Александра Е. Портер, Јоанис Г. Теодору</i> Сагледавање ризика и могућности за цинк-оксидне наноматеријале	69
<i>Miodrag Čolić, Sergej Tomić</i> Toxicity of nanostructures	71
<i>Миодраг Чолић, Сергеј Томић</i> Токсичност наноструктура	121
<i>Gordana Ćirić-Marjanović</i> Nanostructures of electro-conducting polymers and carbon nanomaterials produced by their carbonization	123
<i>Гордана Ђирић-Марјановић</i> Наноструктуре електропроводних полимера и угљенични материјали произведени њиховом карбонизацијом	154
<i>Marija Radoičić, Mila Vranješ, Jadranka Kuljanin Jakovljević,</i> <i>Gordana Ćirić-Marjanović, Zoran Šaponjić</i> Probing the optical, magnetic and photocatalytic properties of doped TiO ₂ nanocrystals and polymer based nanocomposites for various applications	155
<i>Марија Радоичић, Мила Врањеш, Јагранка Куљанин Јаковљевић,</i> <i>Гордана Ђирић Марјановић, Зоран Шайоњић</i> Испитивање оптичких, магнетних и фотокаталитичких особина допираних TiO ₂ нанокристала и нанокомпозиата на бази полимера за различите примене	181

<i>Vladimir V. Srdić, Branimir Bajac, Mirjana Vijatović Petrović, Marija Milanović, Željka Cvejić, Biljana D. Stojanović</i>	
Multiferroic BaTaO ₃ -NaFe ₂ O ₄ composites: from bulk to multilayer thin films	183
<i>Владимир В. Срдић, Бранимир Бајац, Мирјана Вијатковић Петровић, Марија Милановић, Жељка Цвејић, Биљана Д. Стојановић</i>	
Мултифероични BaTaO ₃ -NaFe ₂ O ₄ композити: од керамике до вишеслојних танких филмова	219
<i>Tamara Radetić</i>	
Atomistic and crystallographic phenomena during nanograin island shrinkage	221
<i>Тамара Радећ</i>	
Атомистички и кристалографски феномени при контракцији нанозрна	249
<i>Igor A. Pašti, Ana S. Dobrota, Slavko V. Mentus</i>	
Modelling and simulations of nanostructures	251
<i>Игор А. Пашти, Ана С. Доброћа, Славко В. Менџус</i>	
Моделирање и симулација наноструктура	282
SUBJECT INDEX	285

FASCINATING WORLD OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

Researchers whose work has led to significant discoveries, looking much further, beyond the immediate resolution of technical problems, are asking themselves important questions such as: why individual phenomena occur, how they develop, and why they work. In order to enhance our knowledge about the world around us, and to see pictures of worlds that elude the human eye, through history many experimental and theoretical methods have been developed and are still being improved, including the development of telescopes and microscopes, which enable us to see "very large" and "very small" things.

Researchers involved in the "big things" (the universe, galaxies, stars and planets) have found that a galaxy of an average size of about 100,000 light-years has, on average, around one quadrillion (10^{15}) stars. Researchers involved in the "little things" (nanostructures, molecules, clusters of atoms, individual atoms, atomic defects, etc.) have discovered that 1 cm³ of aluminum alloys also contains approximately one quadrillion (10^{15}) nanoparticles that strengthen these alloys in order to be utilized as a structural material for aircrafts, without which modern transport is unimaginable. How do we count the number of stars in a galaxy or the number of nanoparticles in an aluminum alloy? Relatively easy, because we can see the nanoparticles in aluminum alloys using electron microscopes, and stars in a galaxy using telescopes. Scientific discoveries form the basis for scientific and technological progress, and one such example are the discoveries in the fields of nanosciences and nanotechnologies.

Why is this monograph dedicated to nanosciences and nanotechnologies?

To answer this question, we must first answer the question: what are nanoscience and nanotechnology? In the inevitable *Wikipedia*, *Encyclopedia Britannica* (and any other encyclopedia), dictionaries as well as internet sources, the terms "nanoscience" and "nanotechnology" are related to the study, understanding, controlled manipulation of structures and phenomena, and the application of extremely small things, which have at least one dimension less than 100 nm. Modern aspects of nanosciences and nanotechnologies are quite new and have been developing intensively in the last twenty to thirty years, but the nanoscale substances have been used for centuries, if not millennia. Particulate pigments, for example, have been used in ancient China, Egypt, etc., several thousands of years ago. Artists have decorated windows in medieval churches using silver and gold nanoparticles of various sizes and composition, without understanding the origin of the various colors. Nanoparticles that strengthen alloys of iron, aluminum and other metals, have been used for over a hundred years, although they have not been branded with a prefix "nano", but rather called "precipitates". Scientific disci-

plines, involved in significant research activities related to nanoscience and nanotechnology, are: physical metallurgy, materials science and materials engineering, chemistry, physics, biology, electrical engineering, and so on.

Where does the prefix "nano" come from? "Nano" comes from the Greek words *vāvoç*, which means a dwarf, indicating a dimension of one nanometer (1 nm), which represents one-billionth (10^{-9}) of a meter; Similarly, "nanosecond" (ns) denotes a billionth of a second, and so on. This sounds a bit abstract to many, but to put things into context with which we are familiar, we can mention that the diameter of a human hair, for example, is on average about 100.000 nm (10^5 nm = 100 microns = 0.1 mm), which is roughly the bottom threshold of human eye detection; Thickness of newsprint on average is also about 100.000 nm = 100 μ m = 0.1 mm; Person of 2 m height is 2.000.000.000 (2×10^9) nm high. For comparison, if we assume that the diameter of a children's glass marble was 1 nm, then the diameter of the Earth would be 1 m.

When we talk about the structures of inorganic, organic and bio-nanosystems, their dimensions are as follows: Diameter of carbon atom is in the order of 0.1 nm, or one-tenth of a billionth of a meter; Single-wall carbon nanotubes have a diameter of around 2 nm, or 2 billionth of a meter; The width of the deoxyribonucleic acid (DNA) chain is also about 2 nm, or 2 billionths of a meter; Proteins, which can vary in size, depending on how many amino acids they are composed of, are in the range mainly between 2 and 10 nm, or between 2 and 10 billionths of a meter (assuming their spherical shape); Diameter of individual molecules of hemoglobin is about 5 nm, or 5 billionths of a meter.

Indeed, these are small sizes, but why should they be important, or why does size matter? When analyzing physical systems on the nanoscale, their fundamental properties change drastically. Consider the example, melting point of gold: transition temperature of solid to liquid for gold nanoparticles ~ 4 nm in size, is about 400°C, while the melting temperature of bulk (macroscopic) gold is 1063°C. The same can be said for other properties: mechanical properties, electric conductivity, magnetism, chemical reactivity, etc., also may be drastically changed, which means that nanosystems deviate from the laws of classical physics that describe the motion of the planets, the direction of movement of a rockets which carry satellites to explore space, etc. The base of this fascinating behavior of nanostructures are bonds between the atoms. As structures become smaller, more atoms are present on the surface, hence the ratio of the surface area to volume for these structures increases dramatically. It results in a dramatic change of physicochemical properties of nanostructures from the bulk, as well as possible appearance of quantum effects: nanoscale structures become stronger, less brittle, demonstrate enhanced optical and catalytic properties, and generally, are very different compared to the usual, macroscopic system dimensions to which we are accustomed to in everyday practice.

This monograph comprises a number of contributions which illustrate the sparkling and fascinating world of nanoscience and nanotechnology.

Nanoporous organometallic materials, that can mimic the properties of muscles upon outside stimuli, are ideal actuators, thereby offering a unique combination of low operating voltages, relatively large strain amplitudes, high stiffness and strength. These phenomena are discussed in the manuscript of J. Th. M. DeHosson and E. Detsi.

Drugs in nanodimension range will become much more efficient with reduced adverse effects. A typical example are drugs, carried by various types of nanoparticles which have been previously functionalized, so as to only recognize diseased cells which is a highly selective medical procedure on a molecular level. Besides drugs, functionalized nanoparticles can carry radioactive material or a magnetic structure, which in a strong magnetic field develop high temperatures, and destroy cancer cells. Some aspects of electron microscopy utilized in the study of biological nanostructures are discussed in the paper of A. E. Porter and I. G. Theodorou.

Increased production of nanomaterials raises concern about their safety, not only for humans but also for animals and the environment as well. Their toxicity depends on nanoparticle size, shape, surface area, surface chemistry, concentration, dispersion, aggregation, route of administration and many other factors. The review by M. Čolić and S. Tomić summarizes the main aspects of nano-toxicity *in vitro* and *in vivo*, points out relevant tests of demonstrating toxicity and explains the significance of reactive oxygen species, as the main mechanism of nanoparticle cytotoxicity and genotoxicity through the complex interplay between nanoparticles and cellular or genomic components.

Carbon nanomaterials are a large group of advanced materials that are in focus of extensive research, due to their interesting properties and versatile applicability, especially carbon nanostructures doped by covalently bonded heteroatoms (N, B, P, etc.) which leads to improved properties. This topic is discussed in the manuscript by G. Ćirić-Marjanović.

Combinations of optical, magnetic and photocatalytic properties of nanomaterials, especially those with large energy gaps, are of great interest for nanoscience and nanotechnology. One of such systems are TiO₂ nanostructures with different crystal lattices and shapes (spheres, nanotubes, nanorods), either pure or hybrid, in the form of nanocomposites with matrices based on conducting polymers, which is presented in the work of Z. Šaponjić and coauthors.

Design and manufacturing of multifunctional nanomaterials is one of the most important trends in materials nanoscience, where combining nanomaterials of various characteristics, such as ferroelectrics, ferromagnetics and ferroelastics can lead to achieving adequate multifunctionality, a good example of which are multiferroic nanomaterials, presented in the work of V. Srdić and coauthors.

Materials containing crystal grains of nanodimensions can demonstrate dramatically improved properties. Theoretically as well as experimentally, it has been shown that metallic nanostructures can attain a high percentage of theoretical strength, which questions the classical definition of material strength, stated

until recently by textbooks that does not depend on size of a tested sample. Some aspects of mechanisms of formation, growth and shrinking of crystal grains are discussed in the paper of T. Radetić.

Computational methods, including first principal calculations, have been proven to be a powerful tool in allowing investigations of systems of various complexities, spatial and temporal scales. This allows for screening of a large number of systems, which is not experimentally feasible, and also the understanding of general trends which is of great importance for both theoreticians and experimentalists. The use of this concept in applications of metallic and oxide nanoparticles is described in manuscript of I. A. Pašti and coauthors.

Being aware of the importance of nanosciences and nanotechnologies and their global impact on humanity, in the autumn of 2017, Serbian Academy of Sciences and Arts launched a series of lectures dedicated to these topics from which this monograph arose. We hope that this monograph will be of interest to the reader and can serve as a motivation for creating opportunity for research to those who want to find out more about these fascinating fields of sciences and technologies.

Velimir R. Radmilović
Serbian Academy of Sciences and Arts

Jeff Th. M. DeHosson
Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences

ФАСЦИНАНТНИ СВЕТ НАНОНАУКА И НАНОТЕХНОЛОГИЈА

Истраживачи чији је рад довео до значајних открића гледају много даље, изван непосредног решавања техничких проблема, постављају себи важна питања, као што су: зашто се дешавају одређене појаве, како се оне развијају и на који начин функционишу? Кроз историју је развијен велики број експерименталних и теоријских метода, које се и дан-данас унапређују, како бисмо обогатили знање о свету који нас окружује и могли да видимо слике светова који измичу људском оку, укључујући ту и проналазак телескопа и микроскопа, који нам омогућавају да видимо „веома велике” и „веома мале” ствари.

Истраживачи који се баве „великим стварима” (универзумом, галаксијама, звездама и планетама) установили су да једна галаксија, око 100.000 светлосних година, у просеку садржи око једну билијарду (10^{15}) звезда. Истраживачи који се баве „малим стварима” (наноструктурама, молекулима, кластерима атома, појединачним атомима, атомским дефектима итд.) установили су да 1 cm^3 легуре алуминијума садржи око једну билијарду (10^{15}) наночестица које ојачавају ту легуру, како би могла да се користи као материјал за израду ваздухоплова, без којих је савремени транспорт незамислив. Како можемо пребројати звезде у једној галаксији или наночестице у једној легури алуминијума? Релативно лако, зато што уз помоћ електронских микроскопа можемо видети наночестице у легурама алуминијума, а звезде у галаксијама уз помоћ телескопа. Научна открића представљају основу научног и технолошког напретка, а један такав пример су открића у области нанонаука и нанотехнологија.

Зашто је ова монографија посвећена нанонаукама и нанотехнологијама?

Да бисмо одговорили на ово питање најпре морамо да установимо шта су то нанонауке и нанотехнологије? Према неизбежној Википедији, Енциклопедији Британици (или било којој другој енциклопедији), речницима, као и изворима са интернета, појмови „нанонаука” и „нанотехнологија” се односе на проучавање, разумевање, контролисано манипулисање структурама и појавама, као и на примену изузетно малих честица, чија је најмање једна димензија у опсегу до 100 nm. Иако су савремени аспекти нанонаука и нанотехнологија сасвим нови и интензивно се развијају у последњих двадесет до тридесет година, облици материје на нано скали користе се већ вековима, ако не и миленијумима. На пример, одређени пигменти коришћени су још у древној Кини и Египту, пре неколико хиљада година. Уметници су украшавали прозоре на средњовековним црквама користећи сребрне и златне наночестице различите величине и састава, при чему нису знали одакле потичу разне боје. Наночестице којима се ојачавају легуре гвожђа, алуминијума и других метала, користе се већ више од сто година,

иако у њиховом називу није садржан префикс „нано”, већ се обично називају „талози”. Научне дисциплине које су укључене у значајне истраживачке активности у области нанонауке и нанотехнологије су: физичка металургија, наука о материјалима и инжењерство материјала, хемија, физика, биологија, електротехника, и тако даље.

Одакле потиче префикс „нано”? Префикс „нано” потиче од грчке речи *νᾶνος*, што значи патуљак, указујући тако на димензију од једног нанометра (1 nm) која представља милијардити део метра (10^{-9} m). Слично томе, „нано-секунда” (ns) означава милијардити део секунде. Ово многим може звучати помало апстрактно, међутим, ствари можемо да поставимо у контекст који је нама познат, и да поменемо, на пример, да пречник власи људске косе у просеку износи 100.000 nm (10^5 nm = 100 микрона = 0.1 mm), што отприлике представља праг онога што може да се опази голим оком. Дебљина новинског папира у просеку такође износи око 100.000 nm = 100 μ m = 0.1 mm. Особа висине 2 m висока је 2.000.000.000 (2×10^9) nm. Поређења ради, ако претпоставимо да је пречник дечијег кликера 1 nm, онда би пречник планете Земље износио 1 m.

Када говоримо о структурама неорганских, органских и природних наносистема, њихове димензије су следеће: пречник атома угљеника је реда величине 0.1 nm, а то је једна десетина милијардитог дела метра; једнозидне угљеничне наноцеви имају пречник од око 2 nm, а то су два милијардита дела метра; ширина ланца дезоксирибонуклеинске киселине (ДНК) такође износи око 2 nm, а то су два милијардита дела метра; пречник протеина, чија величина често варира у зависности од тога од колико се аминокиселина састоје, реда је величине 2–10 nm, или између два и десет милијардитих делова метра (под претпоставком да су сферног облика); пречник појединачних молекула хемоглобина износи око 5 nm, или 5 милијардитих делова метра.

Уистину, ово су све мале димензије, али зашто би оне уопште требало да буду важне, или зашто је величина битна? Када се анализирају физички системи на нано скали, њихова основна својства се драстично мењају. Размотримо, на пример, тачку топљења злата: температура на којој наночестице злата реда величине ~ 4 nm прелазе из чврстог у течно стање износи око 400°C , док је температура топљења макроскопских узорака злата 1063°C . На исти начин мењају се и неке друге особине: механичке особине, електрична проводљивост, магнетизам, хемијска реактивност итд. могу драстично да се промене, што значи да наносистеми одступају од закона класичне физике који описују кретање планета, правац кретања ракета које носе сателите за истраживање свемира итд. Ово фасцинантно понашање наноструктура потиче од веза између атома. Што су структуре мање, то је више атома присутно на површини, услед чега се однос површине и запремине ових структура драстично повећава. Као последица јавља се драматична промена физичко-хемијских својстава наноструктура у односу на структуре макроскопских димензија, као и могућа појава квантних ефеката: структуре на нано скали

постају чвршће, мање крте, показују боља оптичка и каталитичка својства, и, уопштено, веома се разликују од структура уобичајених, макроскопских димензија, које сусрећемо у свакодневној пракси.

Ова монографија садржи низ радова који илуструју фасцинантан свет нанонаука и нанотехнологија.

Нанопорозни органометални материјали, који могу да опонашају особине мишића изложених спољашњим подстицајима, идеални су покретачи, који нуде јединствену комбинацију малих радних напона, релативно велике амплитуде напрезања, велику крутост и снагу. Ове појаве су описане у раду чији су аутори Џ. Т. М. ДеХосон и Е. Детси.

Лекови у области нанодимензија ће постати много ефикаснији и са смањеним штетним ефектима. Типичан пример су лекови које преносе различити типови наночестица, а које су претходно функционализоване тако да препознају само оболеле ћелије, што представља високо селективан поступак на молекуларном нивоу. Поред лекова, функционализоване наночестице могу да буду носачи радиоактивног материјала или магнетних структура, који у јаком магнетном пољу развијају високе температуре и тако уништавају ћелије рака. Одређени аспекти електронске микроскопије који се користе у проучавању биолошких наноструктура описани су у радовима чији су аутори А. Е. Портер и И. Г. Теодору.

Повећана производња наноматеријала изазива забринутост везану за њихову безбедност, не само по здравље људи, већ и за животиње и животну средину. Њихова токсичност зависи од величине наночестица, њиховог облика, величине и хемије површине, концентрације, дисперзије, склоности ка стварању агломерата, начина примене, као и многих других фактора. Рад чији су аутори М. Чолић и С. Томић даје преглед главних аспеката нанотоксичности ин витро и ин vivo, указује на релевантне тестове за утврђивање токсичности, појашњава значај реактивности молекула кисеоника, као главног механизма цитотоксичности и генотоксичности наночестица кроз сложено међудејство наночестица и ћелијских или генских компоненти.

Угљенични наноматеријали представљају велику групу напредних материјала, који због својих занимљивих својстава и широке примењивости заузимају централно место у опсежним истраживањима, нарочито када су у питању угљеничне наноструктуре допиране разнородним атомима, повезаних ковалентним везама (N, B, P итд.), што доводи до побољшања њихових својстава. Ову тему обрађује рад чији је аутор Г. Ћирић-Марјановић.

Комбинације оптичких, магнетских и фотокаталитичких својстава наноматеријала, нарочито оних са великим енергијским процепом, од велике су важности за нанонауке и нанотехнологије. Један од таквих система су TiO_2 наноструктуре са различитим кристалним решеткама и облицима (наносфере, наноцеви, наноштапићи), у чистом или хибридном облику, у облику нанокompозита са основама које су на бази проводних полимера, што је представљено у раду З. Шапоњића и сарадника.

Пројектовање и производња мултифункционалних наноматеријала представљају један од најважнијих трендова у нанонауци о материјалима, где комбиновање наноматеријала који поседују различита својства, попут фероелектричности, феромагнетизма и фероеластичности, може довести до постизања одговарајуће мултифункционалности, чији су добар пример мултифероични наноматеријали, који су представљени у раду В. Срдића и сарадника.

Материјали који садрже кристална зрна нанодимензија показују знатно побољшане особине. Теоријски и експериментално је показано да металне наноструктуре могу да достигну висок проценат теоријске чврстоће, што доводи у питање класичну дефиницију чврстоће материјала, којом се, до скоро, у уџбеницима наводило да не зависи од величине испитиваног узорка. У раду Т. Радетић разматрани су неки аспекти механизма формирања, раста и смањивања кристалних зрна.

Показало се да рачунарске методе, укључујући ту и прорачуне на бази првог принципа, представљају моћну алатку која омогућава истраживање система различитих комплексности, како на димензионој тако и на временској скали. Оне омогућавају и преглед великог броја система, што експериментално није изводљиво, као и разумевање општих трендова који су од великог значаја, како за теоретичаре тако и за експериментаторе. Коришћење овог концепта у примени металних и оксидних наночестица описане су у раду чији су аутори И. А. Пашти и сарадници.

Свесна значаја нанонаука и нанотехнологија, као и њиховог глобалног утицаја на човечанство, Српска академија наука и уметности је у јесен 2017. године покренула серију предавања посвећену овим темама, на основу којих је настала и ова монографија. Надамо се да ће ова монографија бити занимљива читаоцу и да ће моћи да послужи као мотивација за стварање прилика за истраживања онима који желе да сазнају нешто више о овим фасцинантним областима наука и технологија.

Велимир Р. Радмиловић
Српска академија наука и уметности

Џеф Т. М. ДеХосон
Краљевска холандска академија наука и уметности