

# Наноматериалы и химия

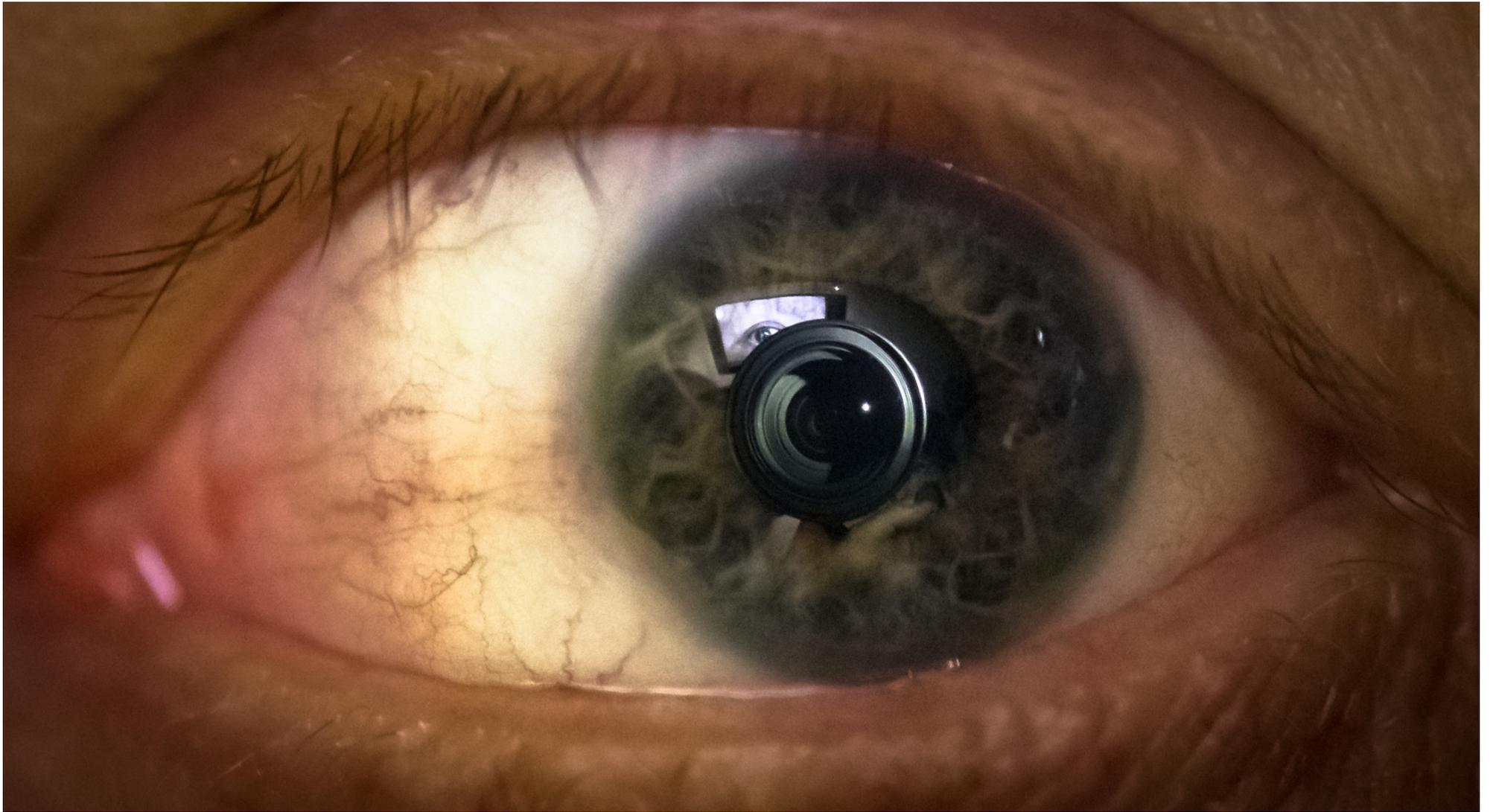
Москва - 2017

Гудилин Е.А.

*МГУ имени М.В.Ломоносова*

ВСЕРОССИЙСКИЙ ФЕСТИВАЛЬ НАУКИ

НАУКА +





# Терминатор – 1, 2, 3, 4

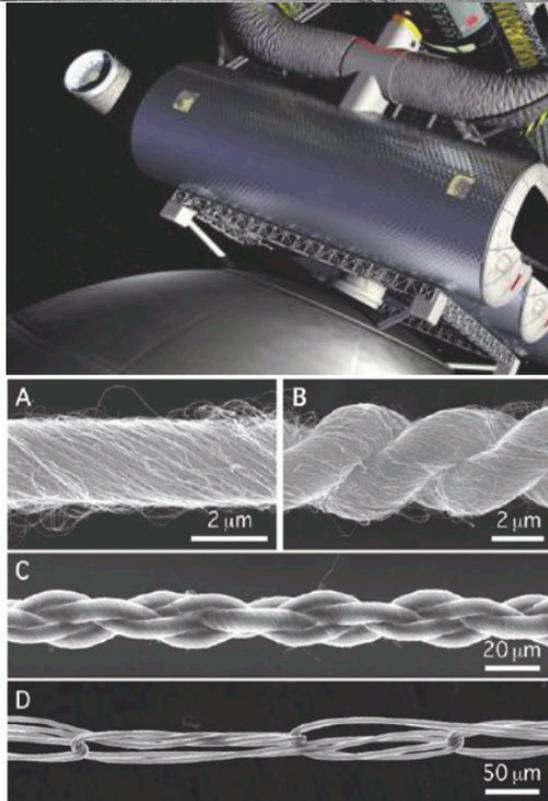
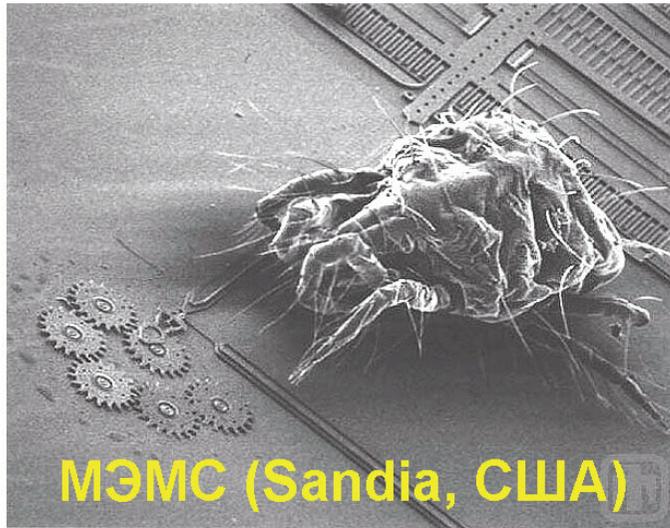


**Классическая  
Модель**

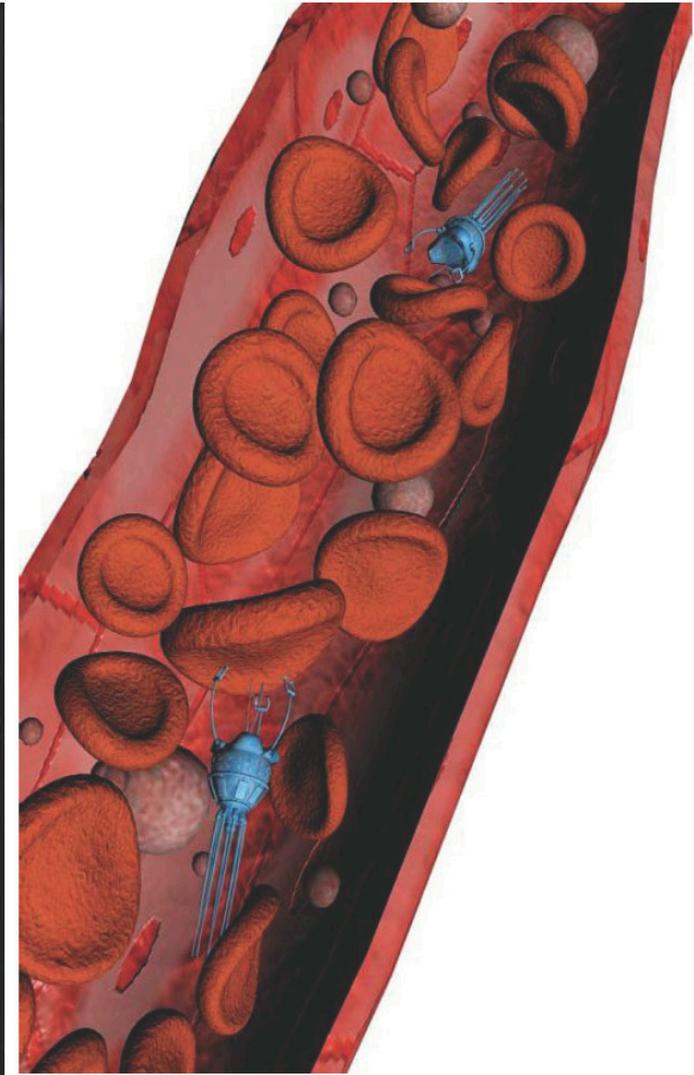


**Нанокиборг  
(жидкий металл)**

# Футуристическое будущее



**Космический лифт  
из углеродных  
нанотрубок**



**Нанобио-  
роботы  
в сосудах**

# Бросок кобры - 1



**Выстрел  
нанитами**

# Черная молния



**Волшебный  
нано-  
катализатор  
(Россия)**

# Аватары

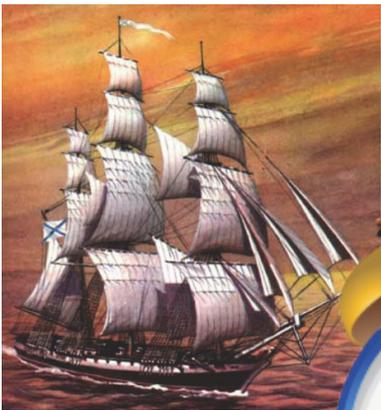
Проект  
«Тайны  
наноуглерода»



ФИЛЬМ



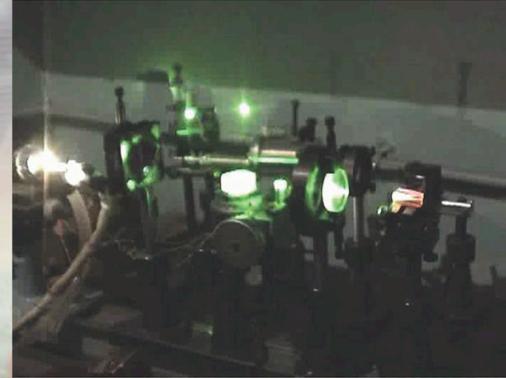
Реальность



(x, y)

Пространство

(z)



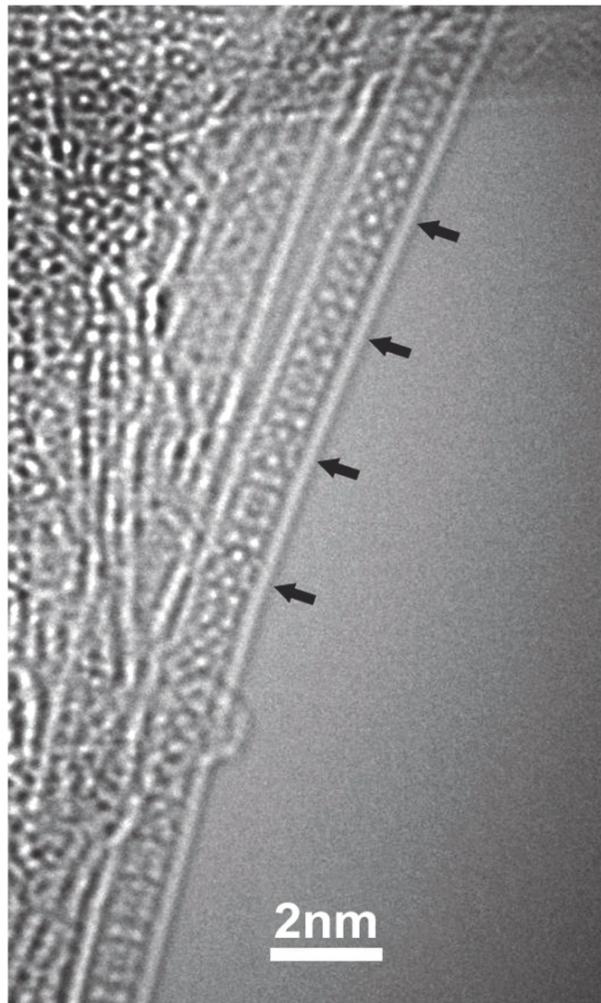
(секунда, ... тысяче... лет) **Время** (фемтосекунда, ..., миллиарды лет)

**5 измерение?**

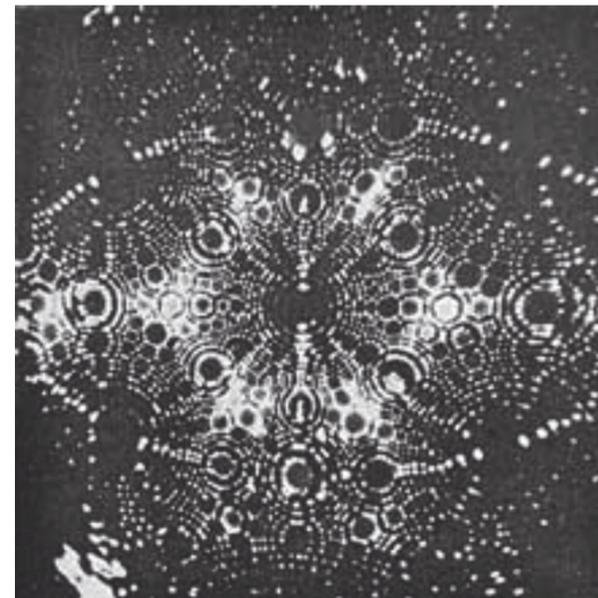
# Атомы есть!



Сканирующая  
Зондовая  
Микроскопия



Просвечивающая  
Электронная  
Микроскопия



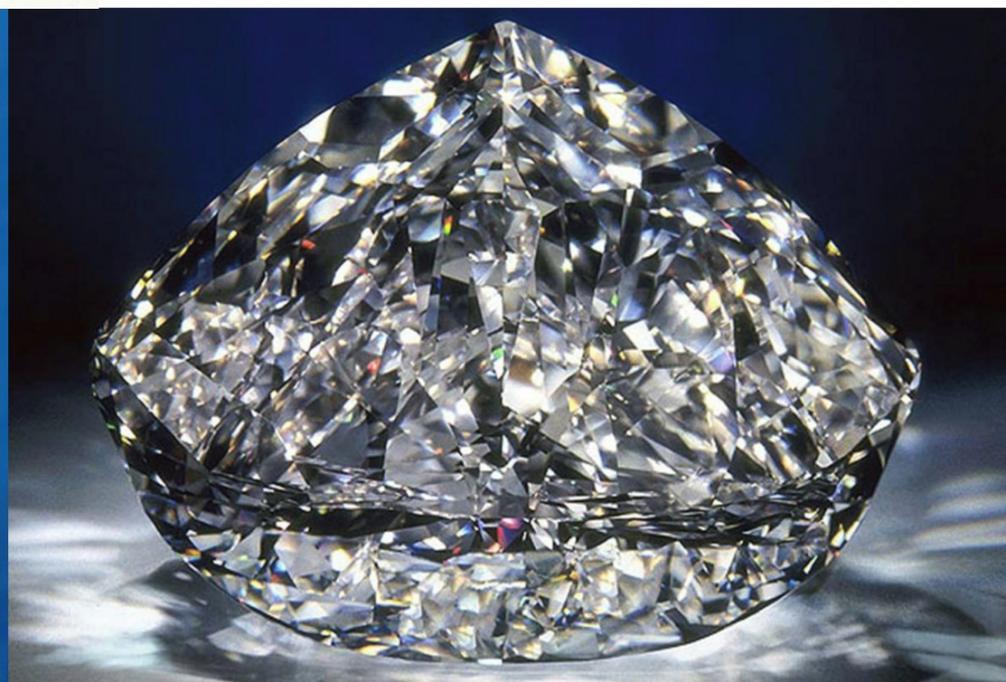
Ионная  
Микроскопия



# АТОМЫ СТАНОВЯТСЯ ВЕЩЕСТВОМ

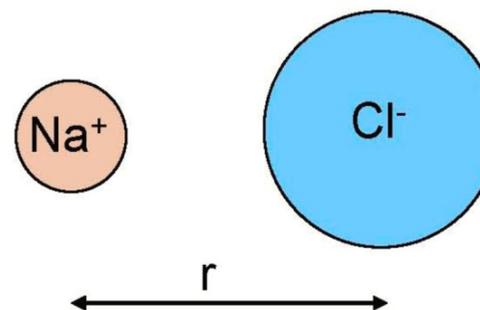


Все живое и неживое —  
продукт взаимодействия  
путем образования  
химических связей



# Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов



Характеристики ионной связи:

- 1) Ненаправленность
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Значимость кристаллического строения:

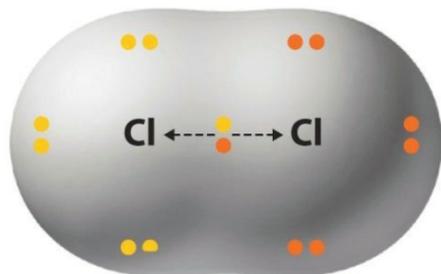
$$E_{\text{крист}} = A \cdot (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

A – константа Маделунга

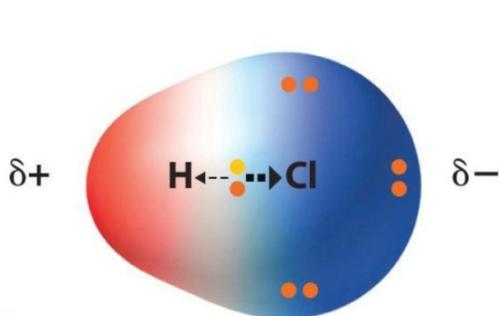
$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$



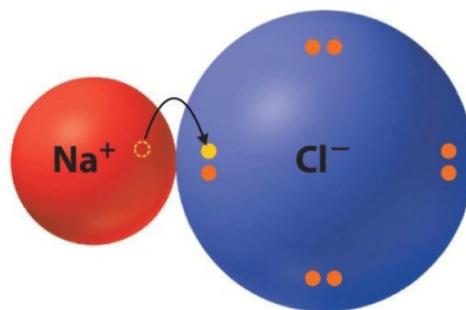
# Ковалентная связь



**Неполярная ковалентная связь**  
Связывающие электроны в равной степени принадлежат обоим атомам. На атомах отсутствует заряд.

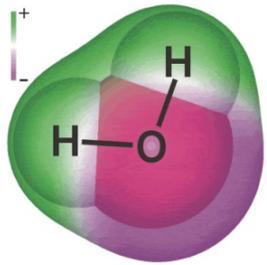


**Полярная ковалентная связь**  
Электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому, на котором возникает частичный отрицательный заряд. На менее электроотрицательном атоме возникает частичный положительный заряд.

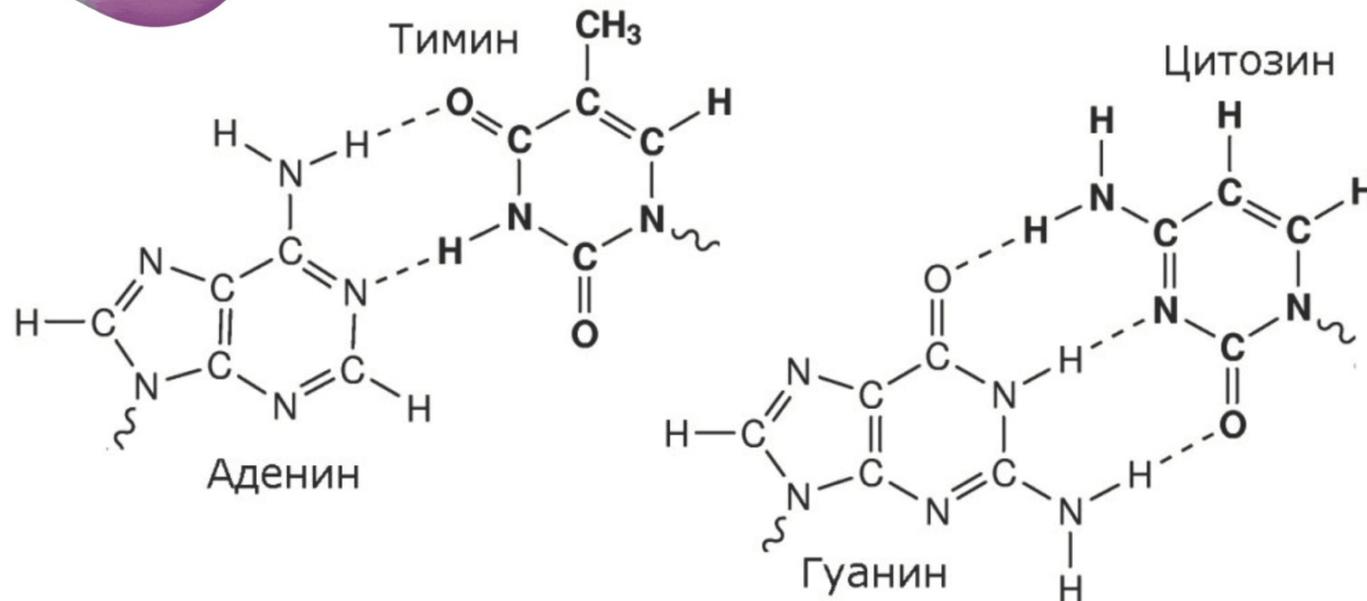


**Ионная связь**  
Перенос одного или нескольких валентных электронов от атома металла к атому неметалла. Образуются целочисленно заряженные ионы.





# Водородная связь

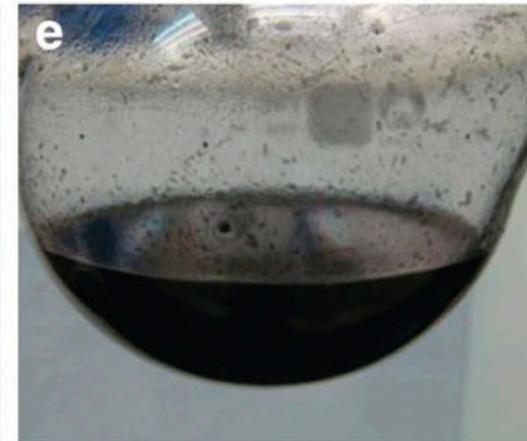
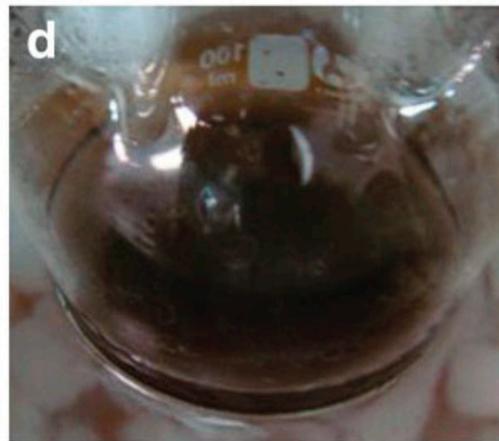
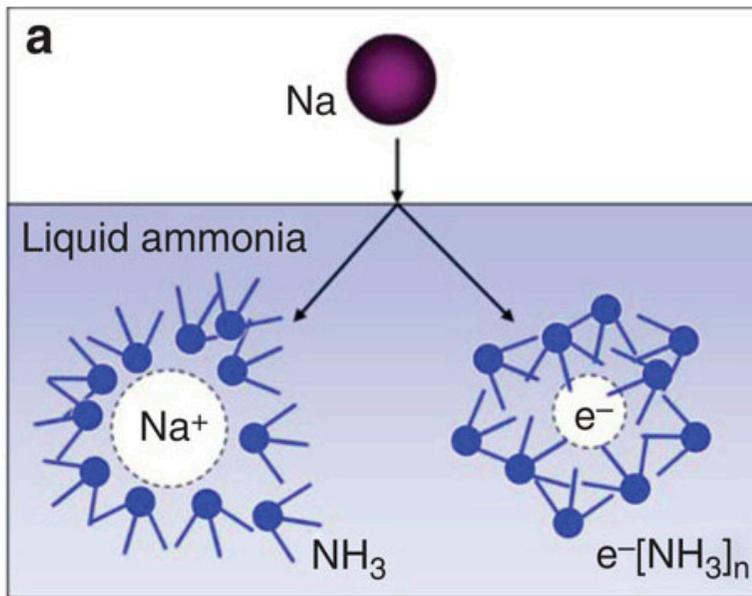


Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.

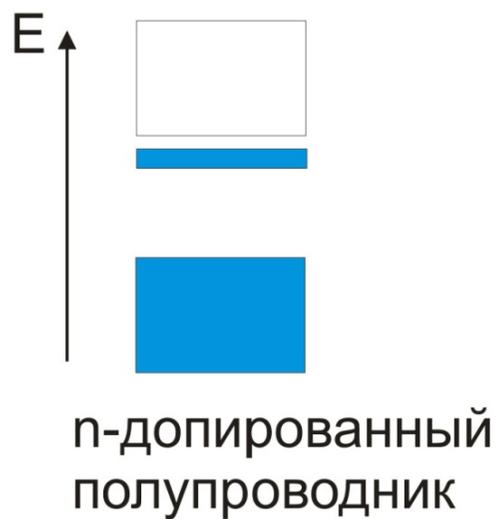
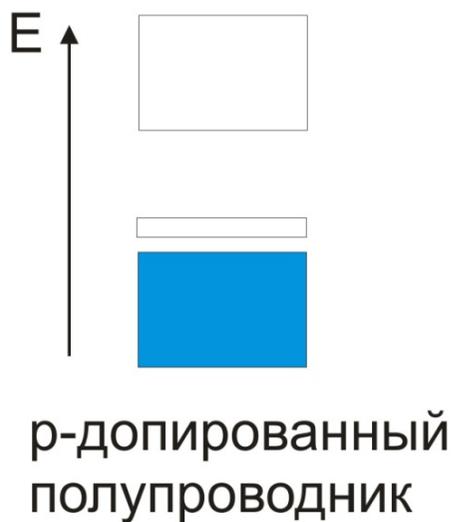
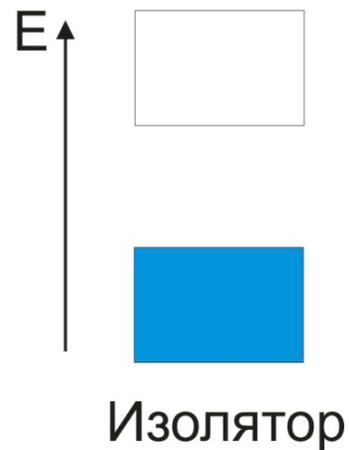
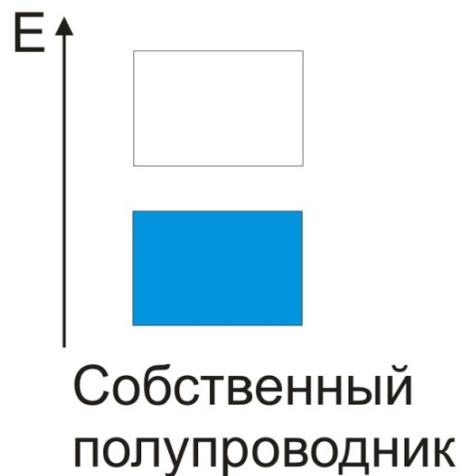
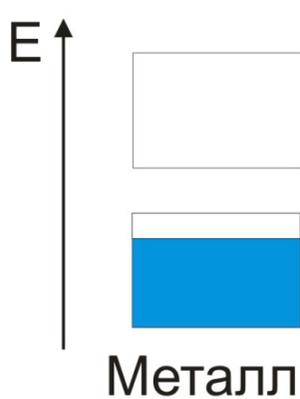
Энергия меняется в широких пределах - от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентных связей. В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер - от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).



# Поляроны



# Металлы, полупроводники и изоляторы



# Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

1) Диполь-дипольное притяжение

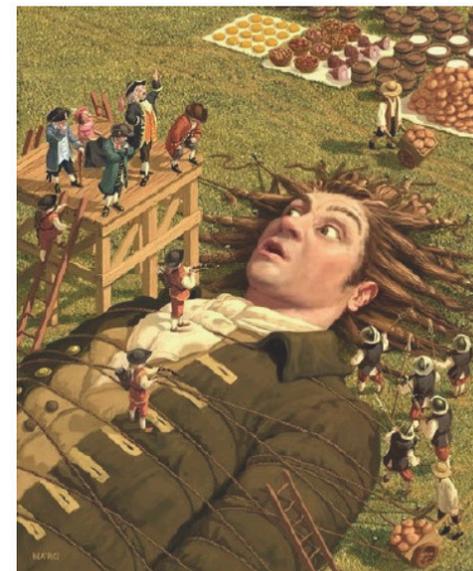
взаимодействие постоянных диполей

2) Индукционное притяжение

взаимодействие постоянного и наведенного диполей

3) Дисперсионное притяжение

взаимодействие мгновенных диполей



Строение лап геккона ([K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124] )

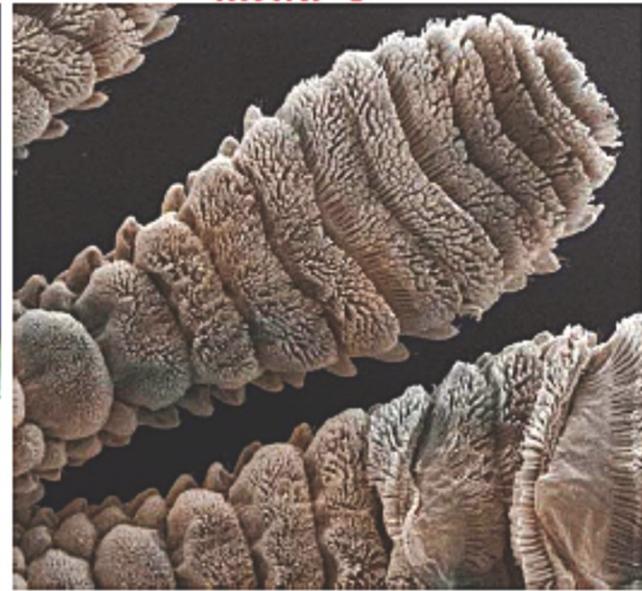
**МАКРО**



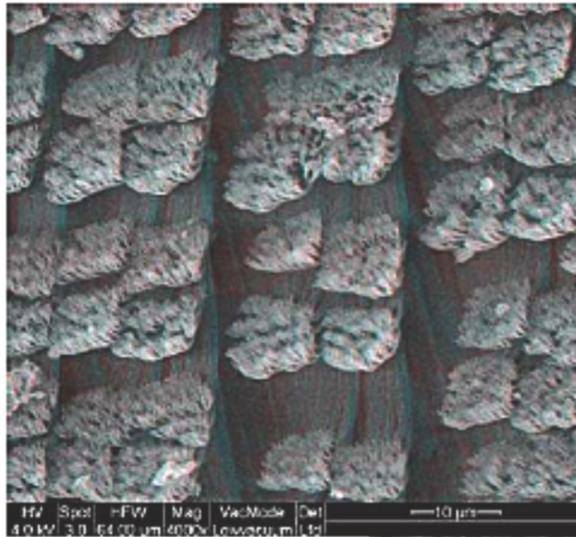
**МЕЗО**



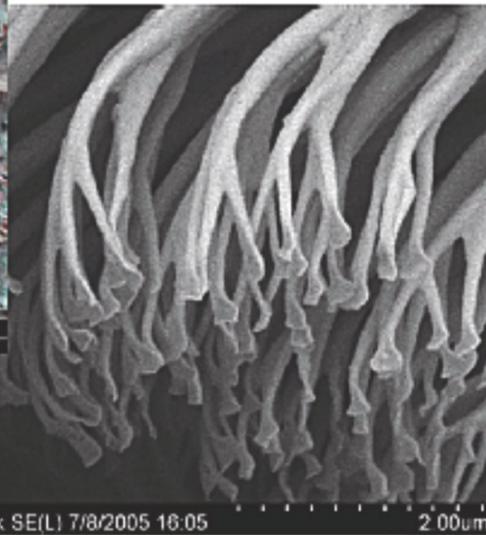
**МИКРО**



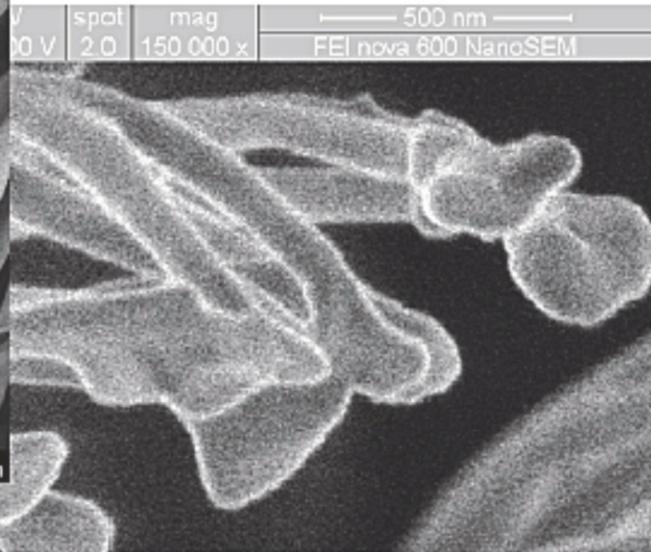
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**

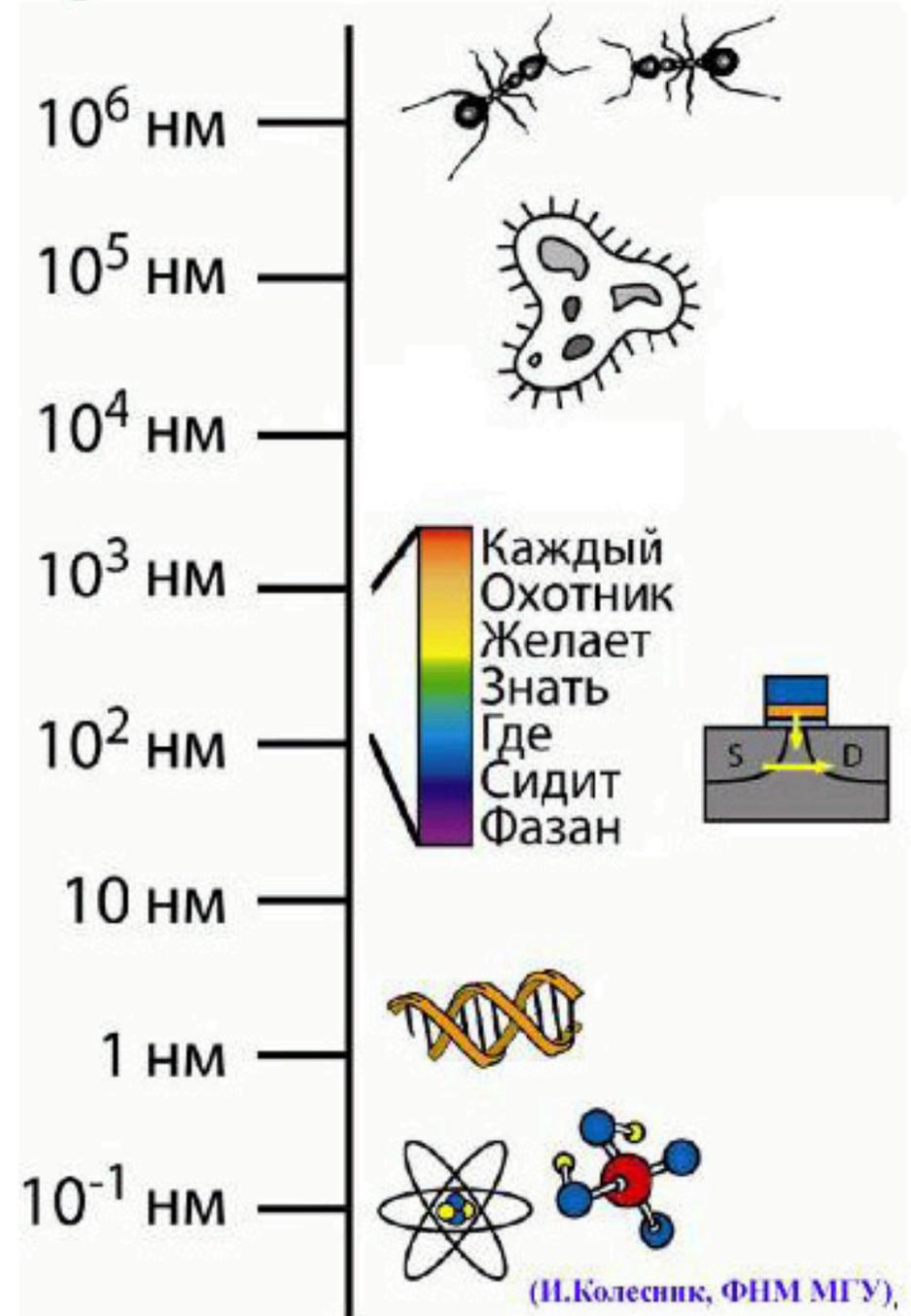


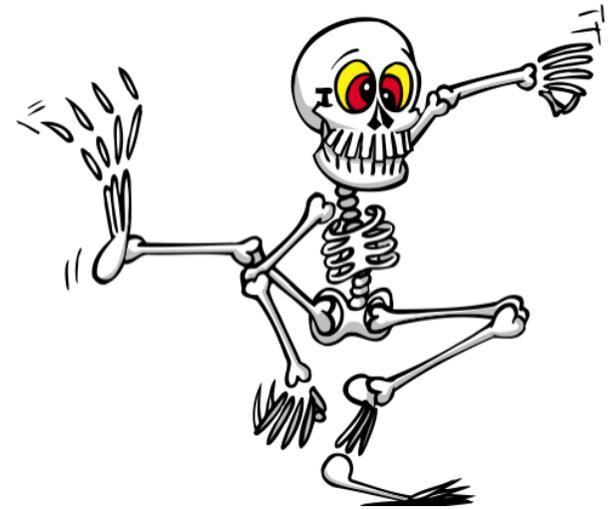
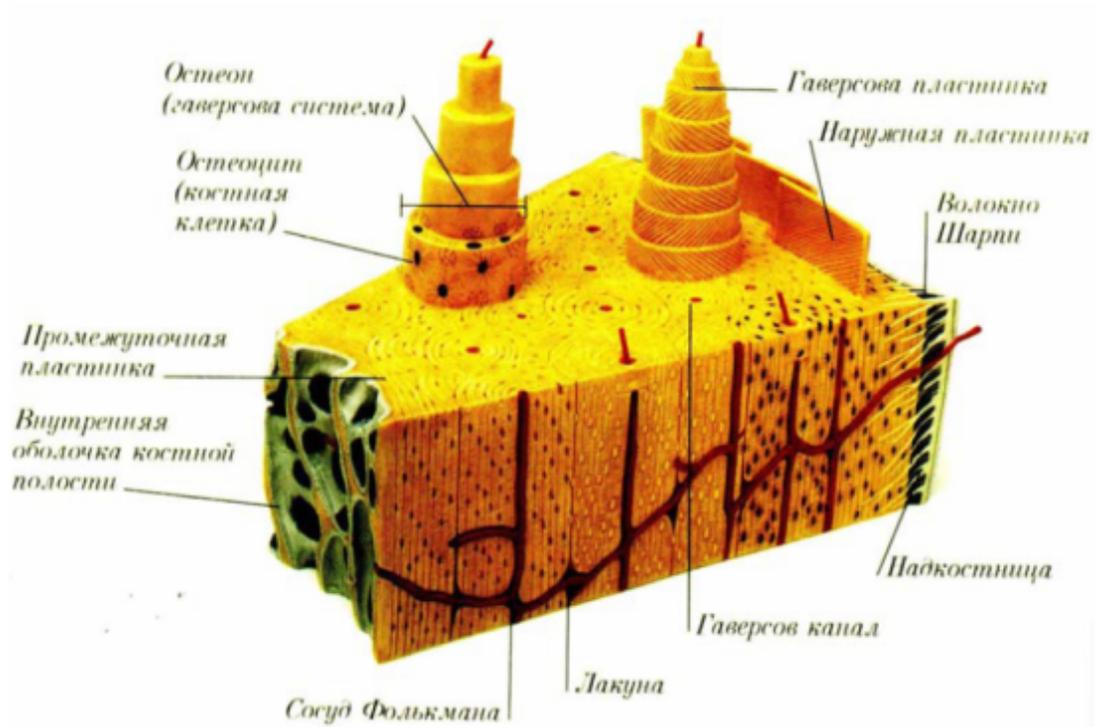
**НАНО**



# «Пятое измерение»?

- Размер по одному из измерений  $< 100$  нм
- Новые по сравнению с объемным телом свойства
- Высокая реакционная способность
- Квантовые и туннельные эффекты
- Самоорганизация и самосборка
- Специфическое взаимодействие с живыми системами





=10

(площадь монослоя чешуек гидроксилapatита из нашего скелета составит десять футбольных полей)



# Материалы электроники

64 Гб = 25 нм

(линейный размер  
записывающих  
элементов  
«флэшки» на  
64 Гб составляет  
в среднем 25 нм)



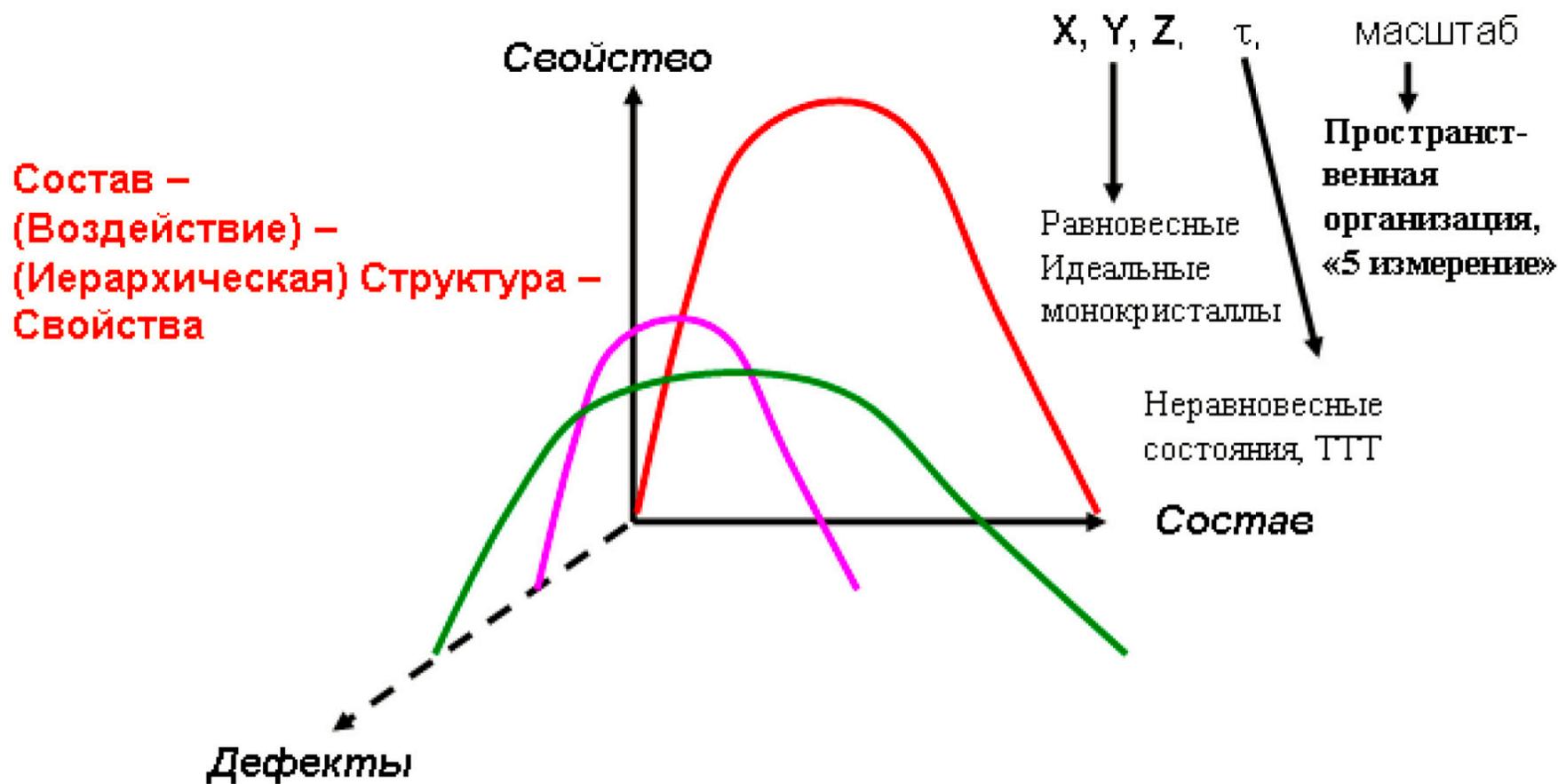
# Как контролировать свойства?



Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.

1801 - 1808 г.г.

# Свойства



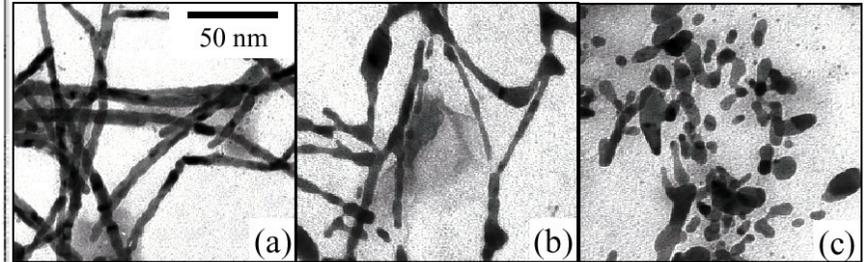
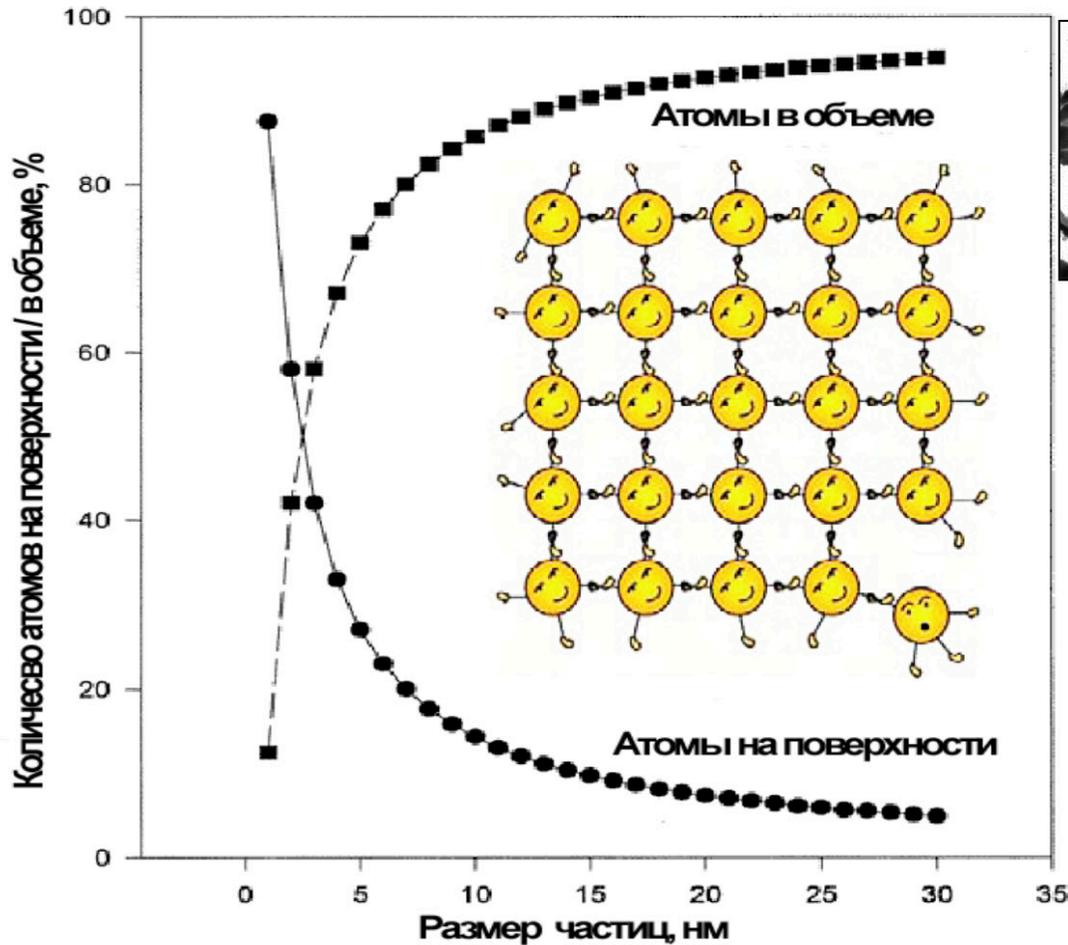
Состав –  
(Воздействие) –  
(Иерархическая) Структура –  
Свойства

Вещество (состав) – Фаза (состав, структура, фундаментальные свойства) –  
МАТЕРИАЛ (состав, структура, дефекты, фундаментальные и структурно-чувствительные свойства)

# Шкала размеров

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

# Вклад поверхности



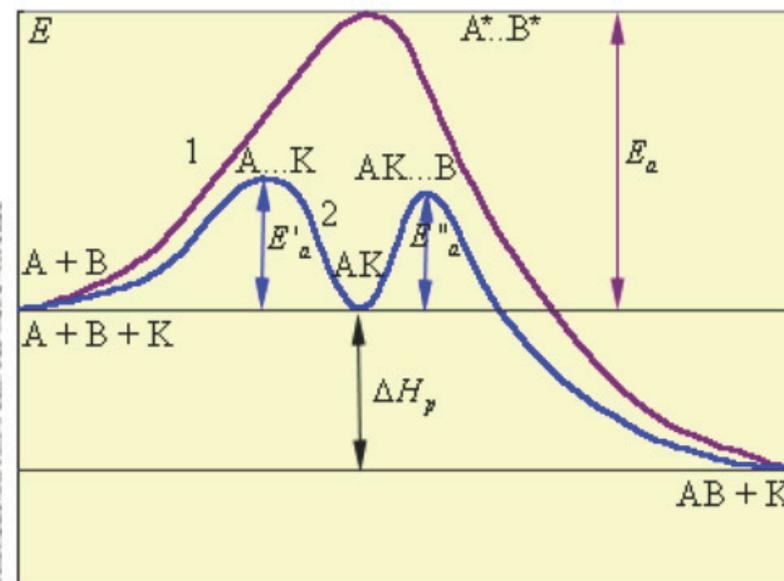
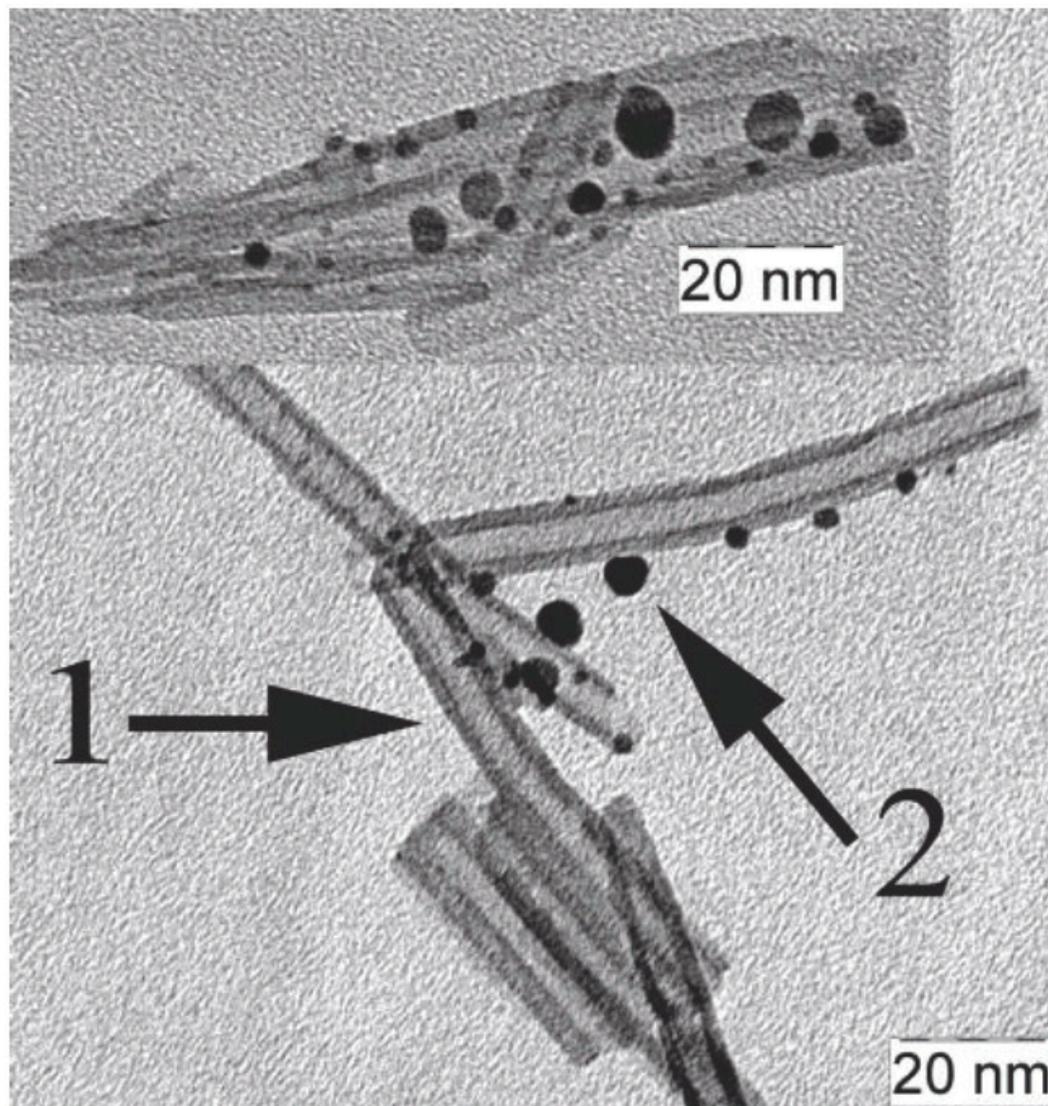
150 °C      200 °C      300 °C

C. Jinwoo et al., *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2001, 635, С. 3.3.1-3.3.6.

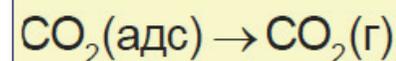
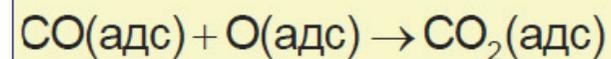
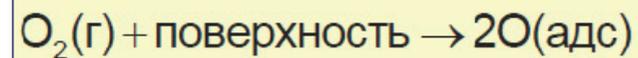
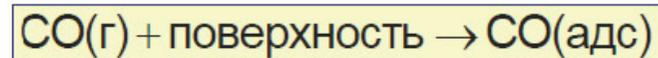
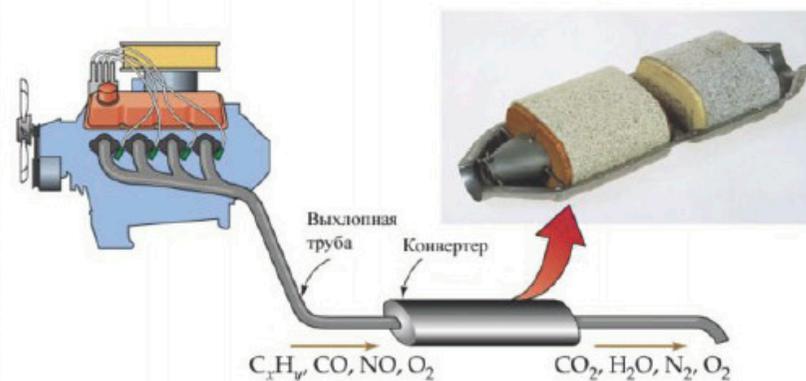
Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами...

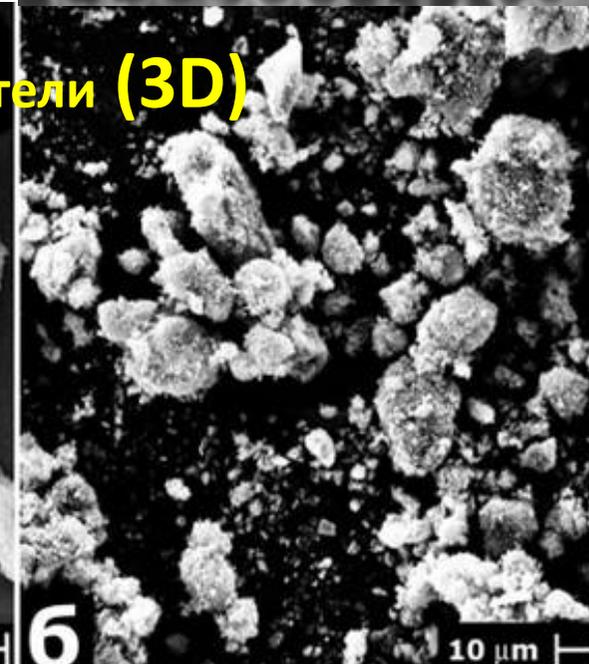
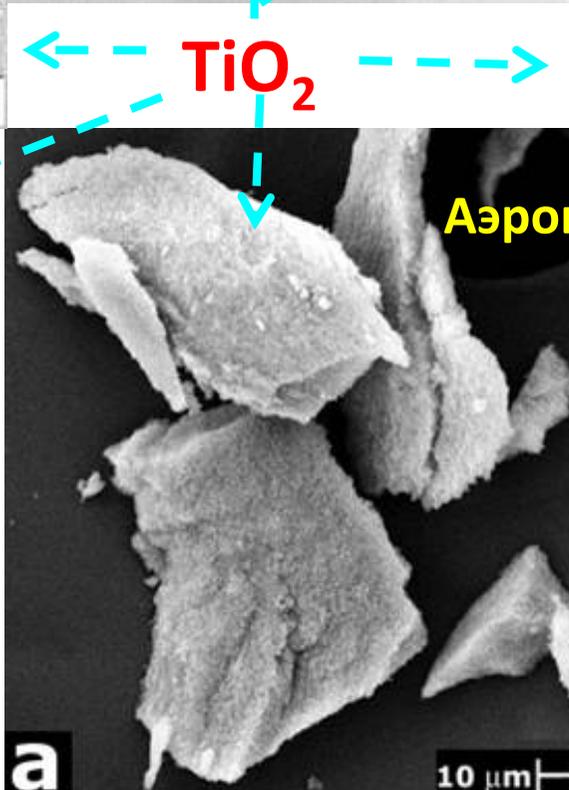
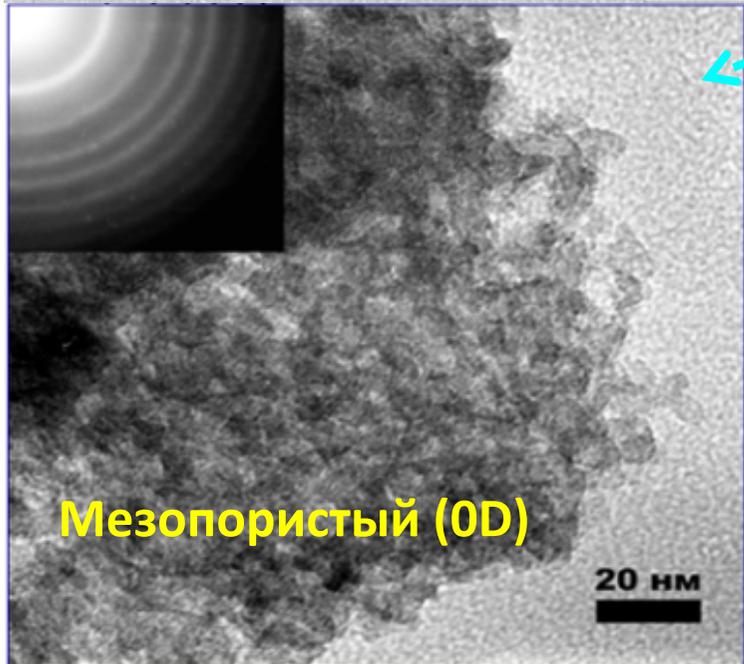
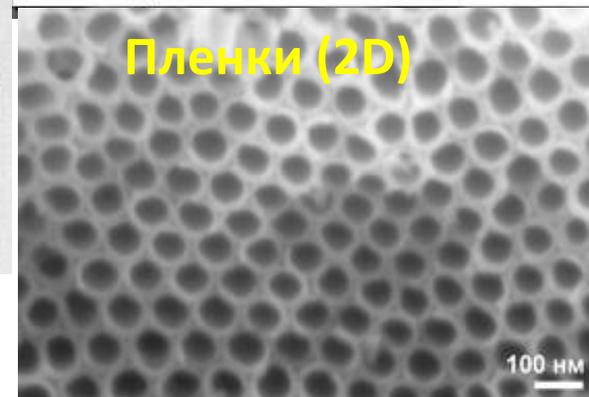
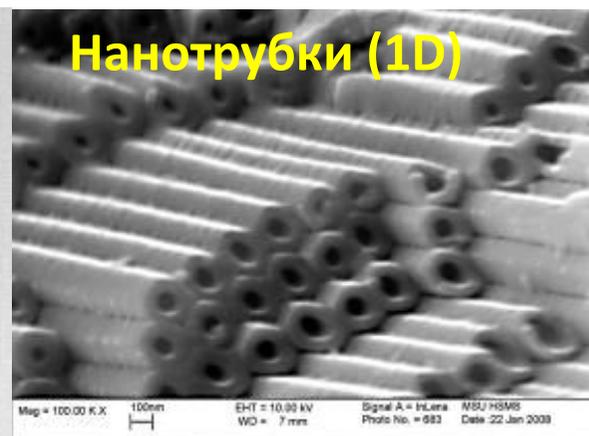
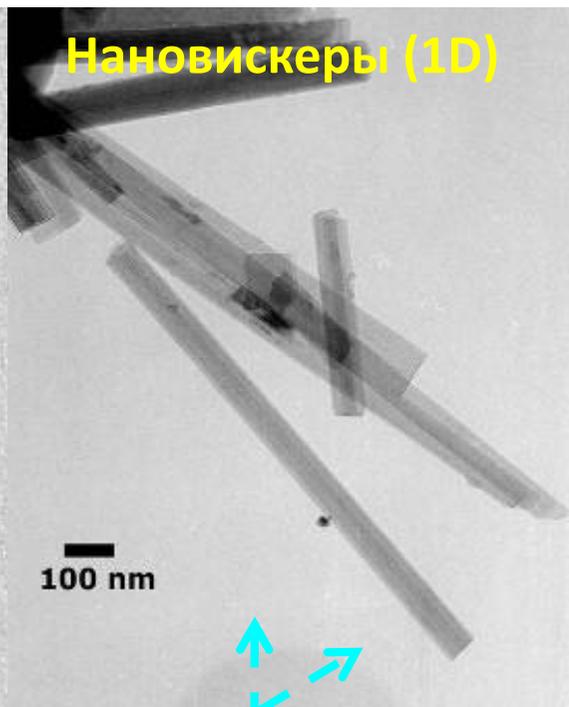
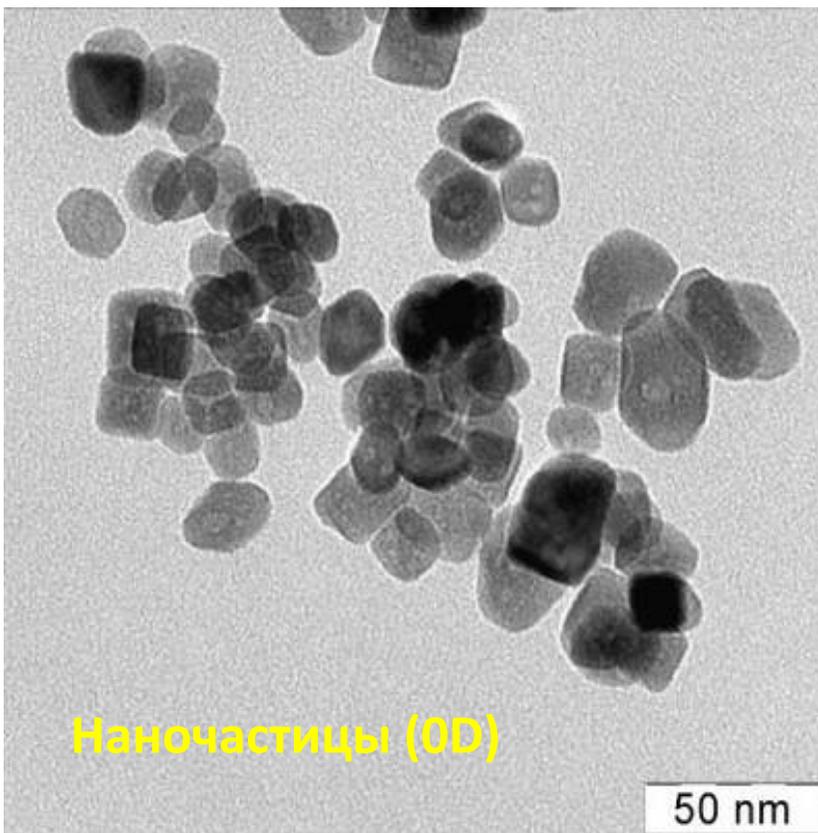
Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

# Нанотрубки



Координата реакции

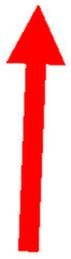




# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «сверху - ВНИЗ»

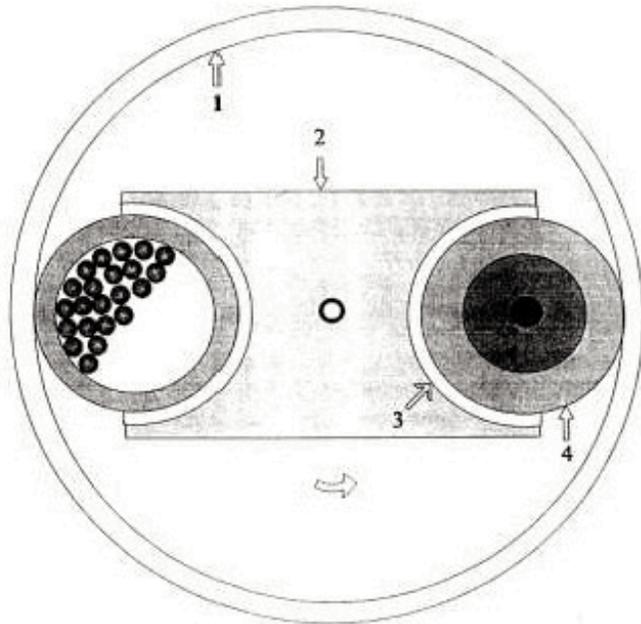
- Помол
- Физические и химические методы осаждения из газовой фазы
- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «снизу вверх»

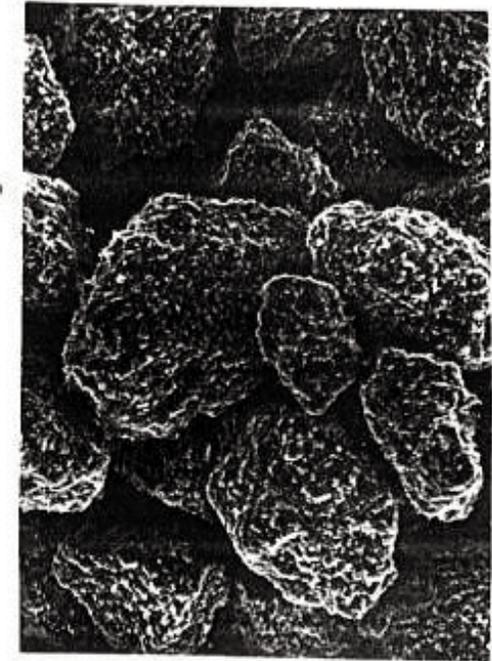
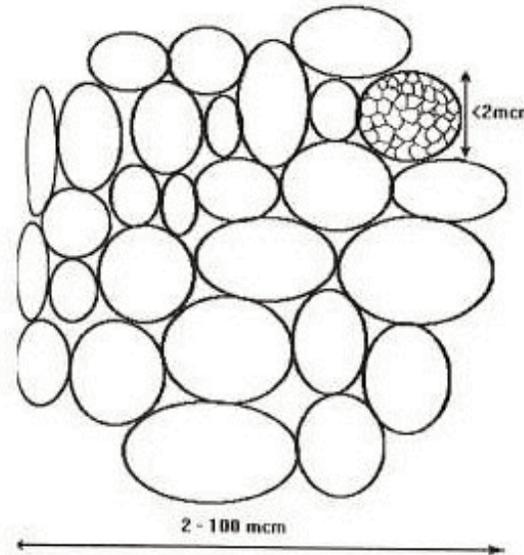


- Получение кластеров («сборка»)
- Самосборка
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты
- ...

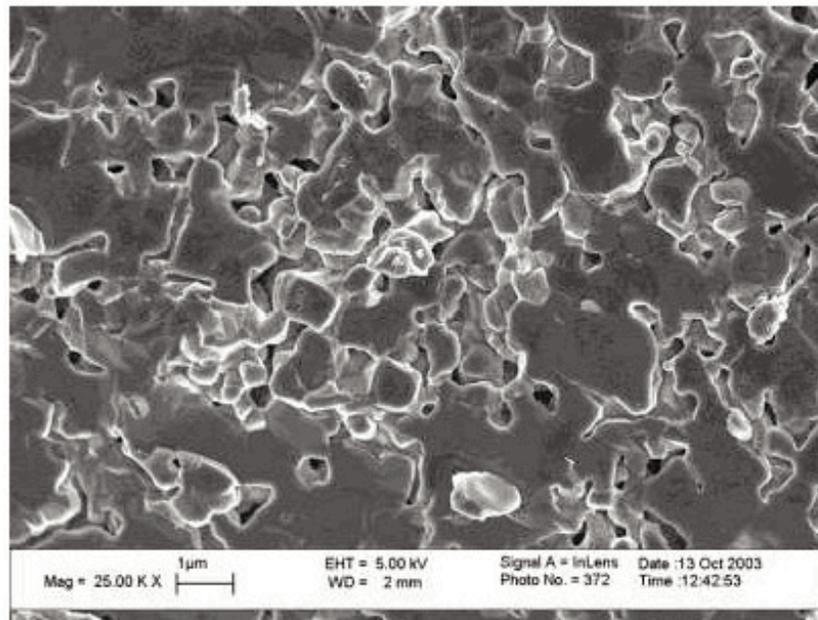
# Помол-формование-спекание



Мельница планетарного типа



Агрегаты субмикронных частиц

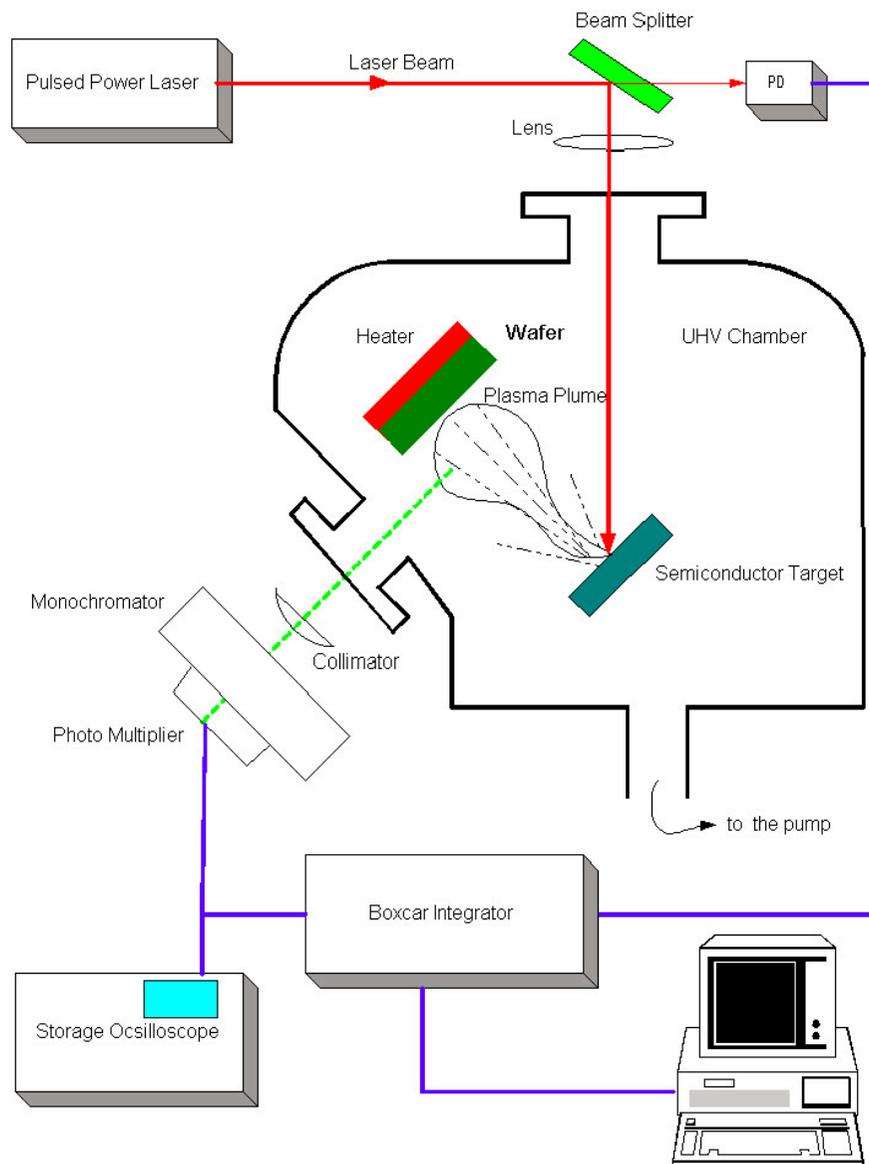


спекание

формование

«зерна»+перешейки+поры

# Физические методы осаждения



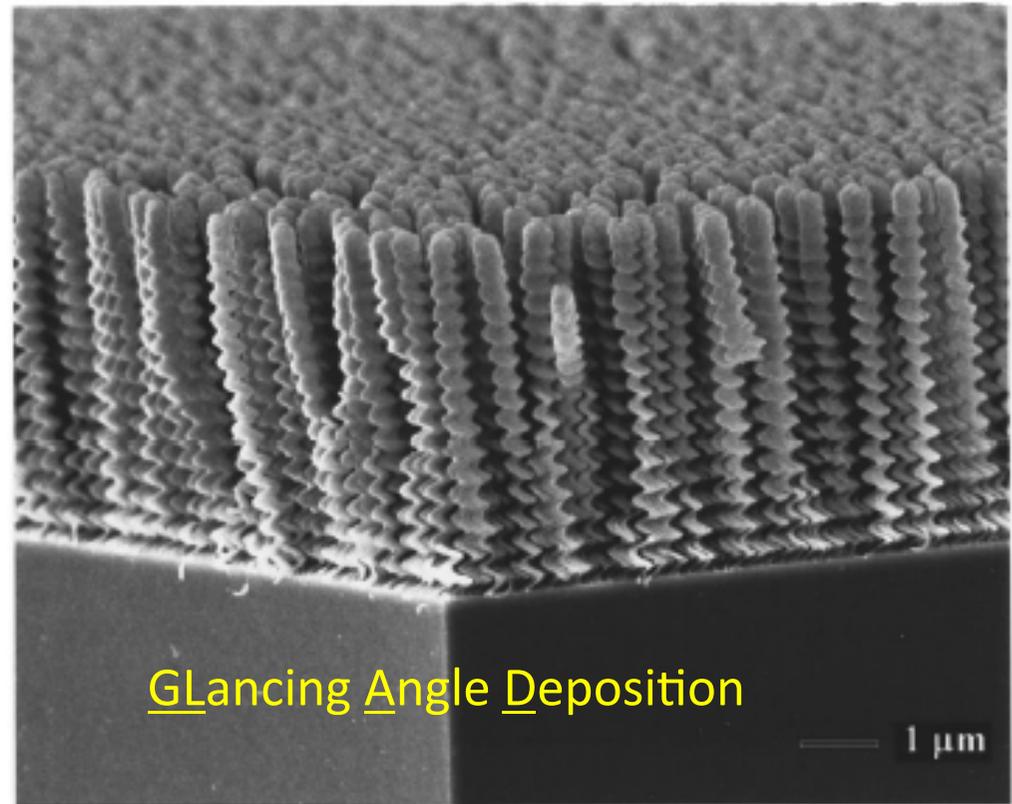
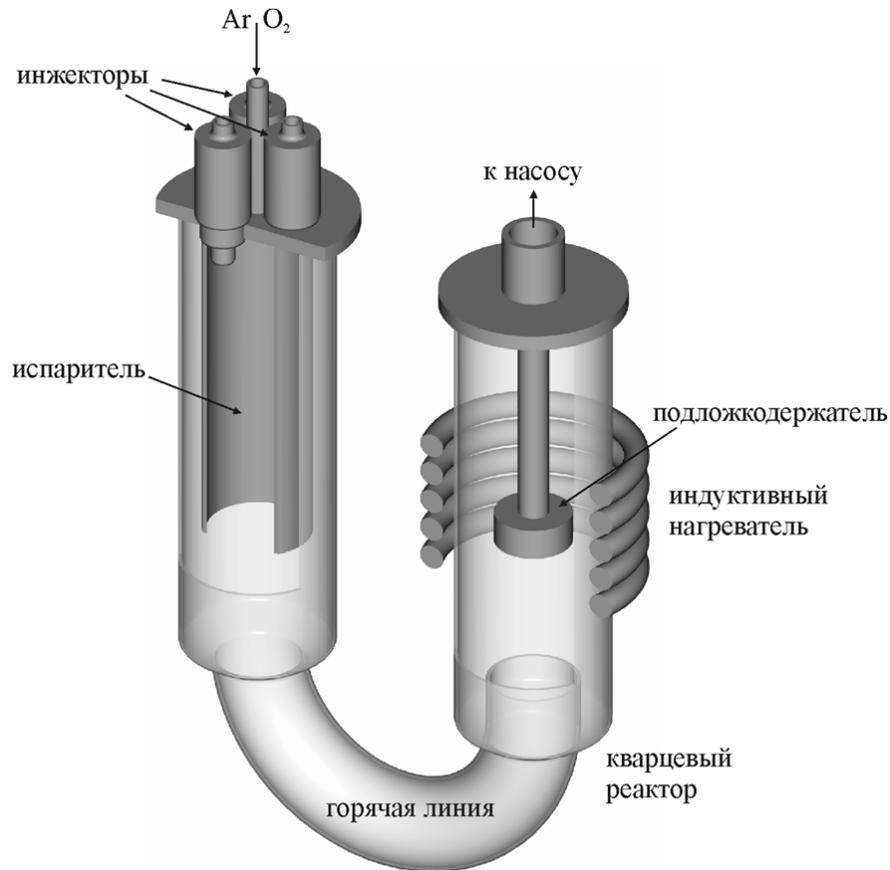
- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

## Требования:

- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

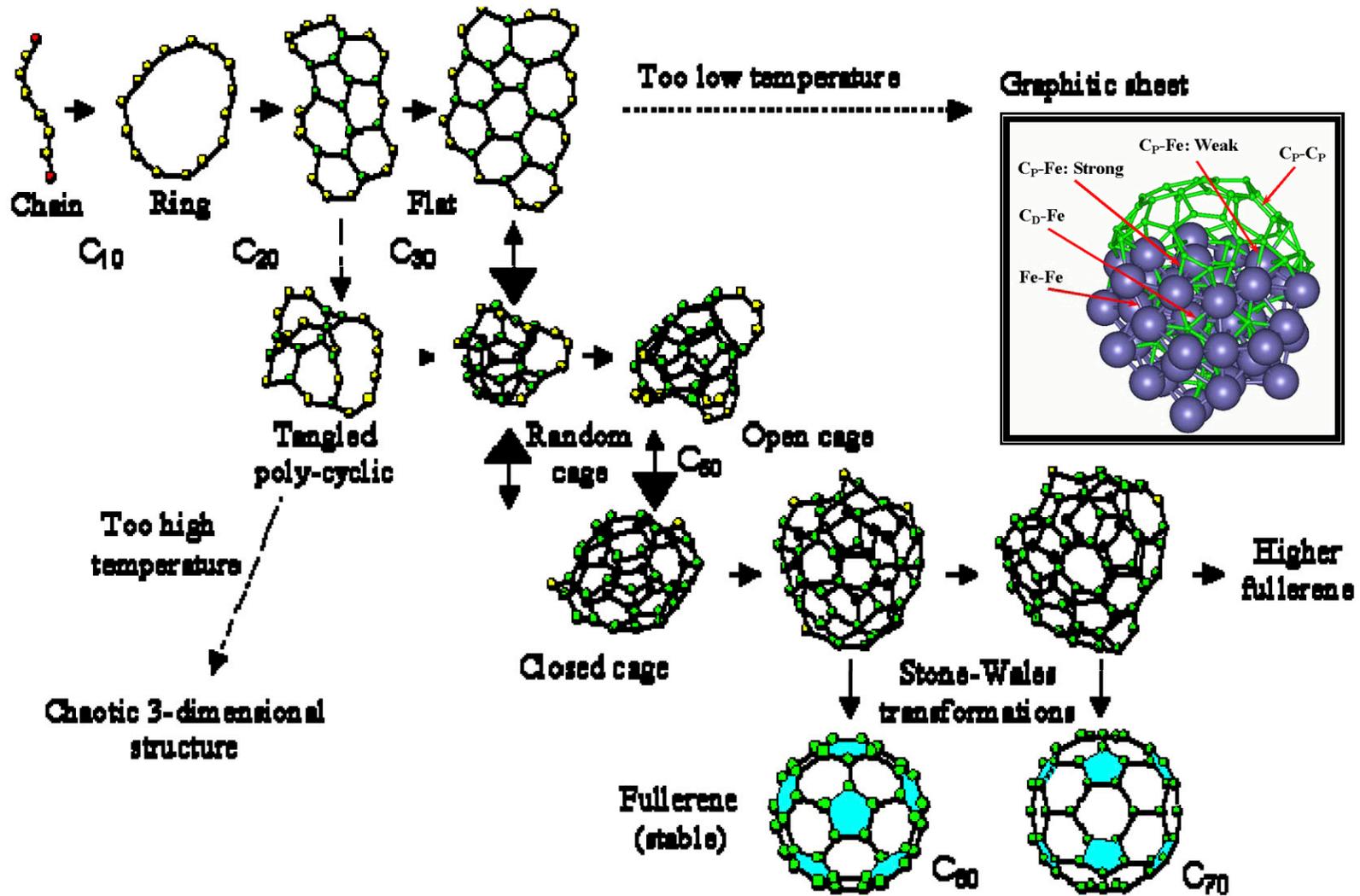
*послойная сборка (гетеро)структур,  
структурный дизайн*

# Химическое осаждение (CVD)

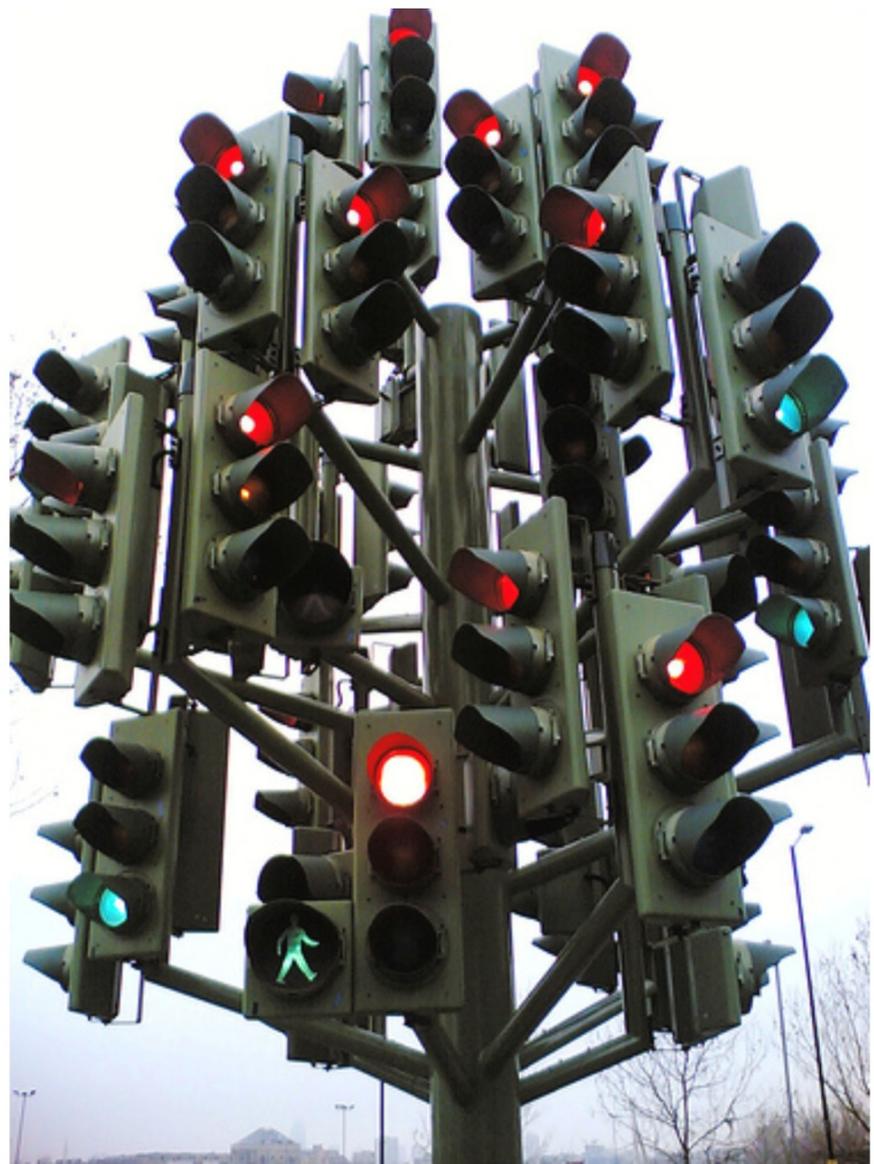


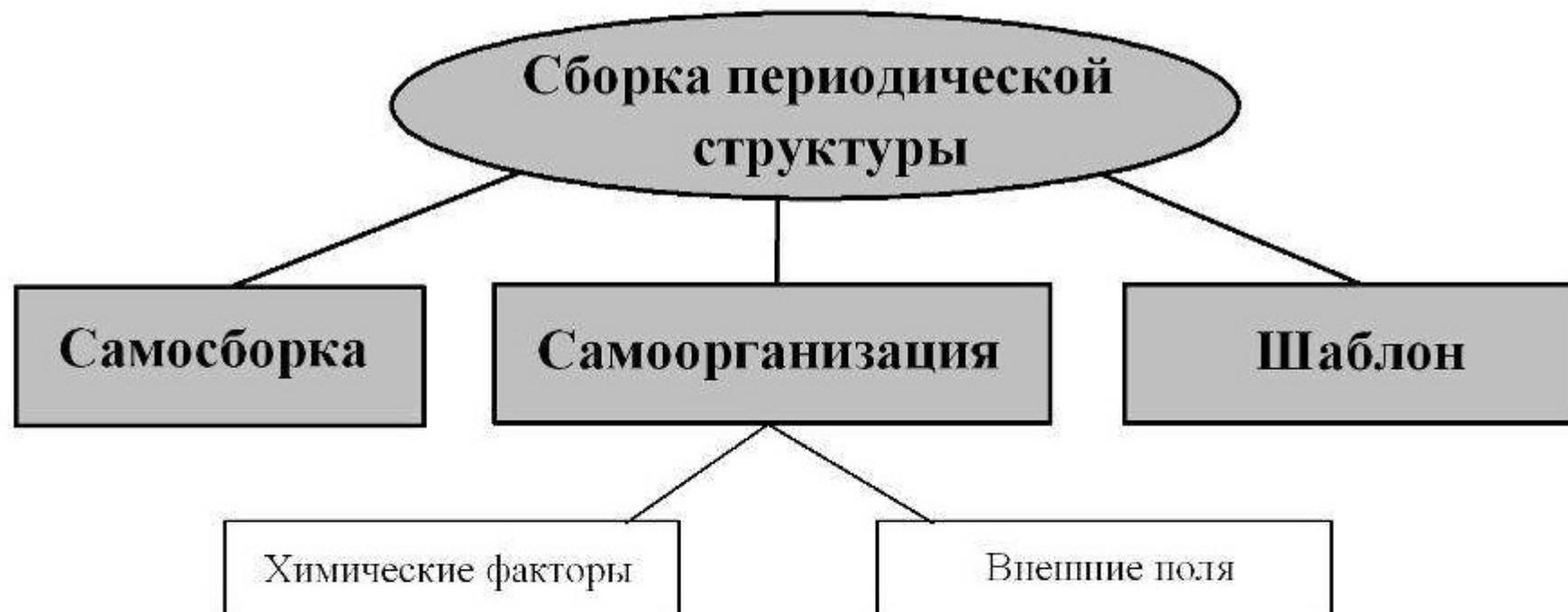
Синтез летучих прекурсоров - Испарение (контроль состава пара)  
– Транспорт (выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе) – Осаждение (контроль  $T$ ,  $pO_2$ ,  $pCO_2$ , скорости осаждения)

# Формирование фуллеренов



# Хаос и беспорядок

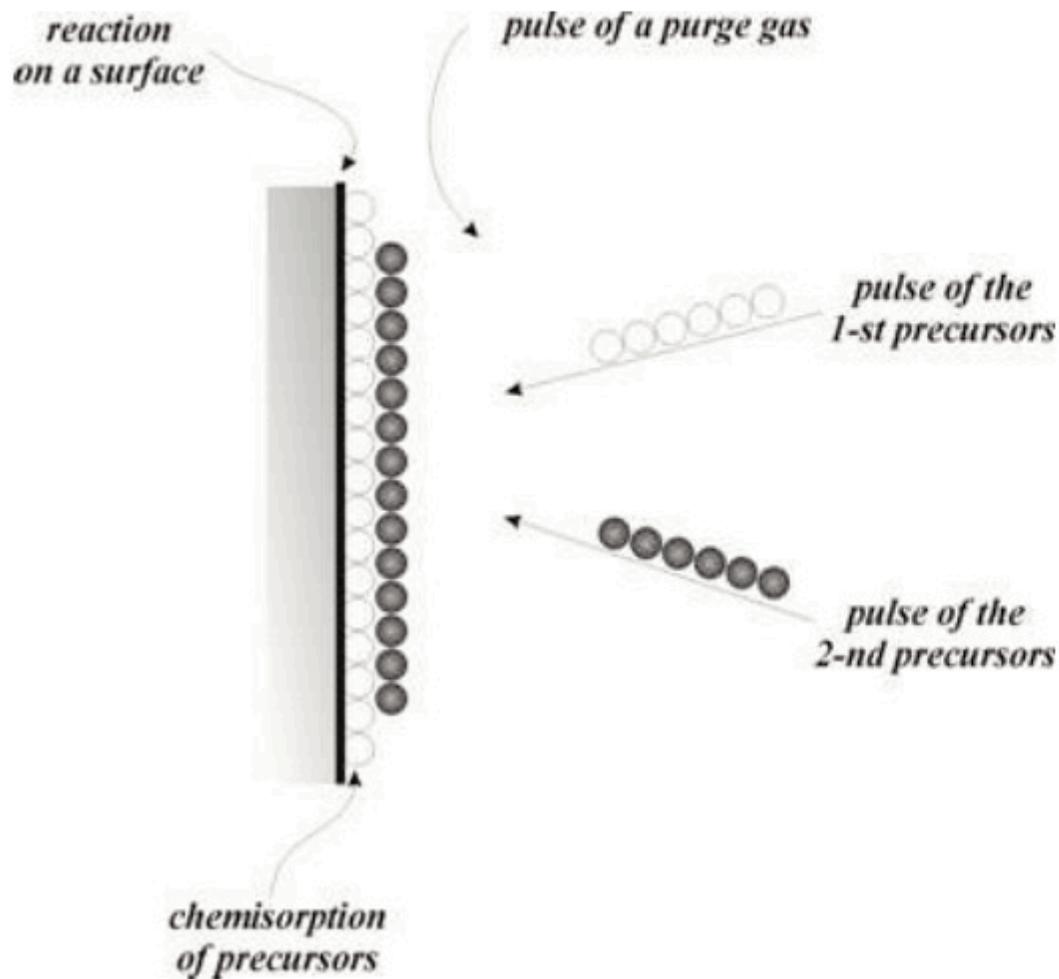




*Самосборка* – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

*Самоорганизация* может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

# Послойная сборка (Atomic Layer Deposition)

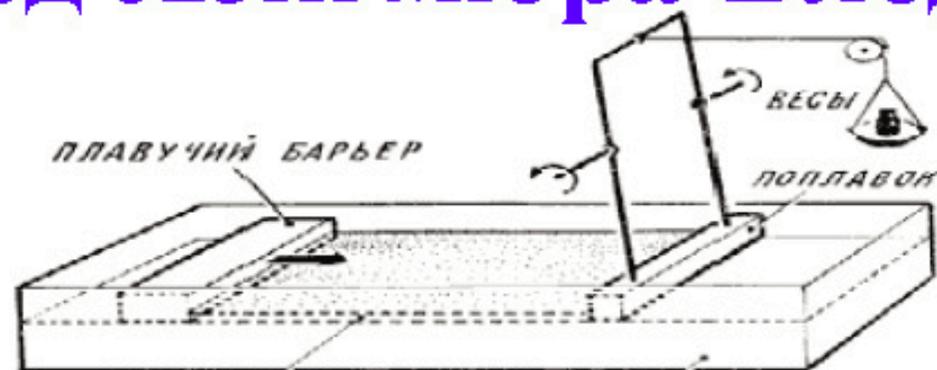


Член-корреспондент  
РАН В.Б.Алесковский

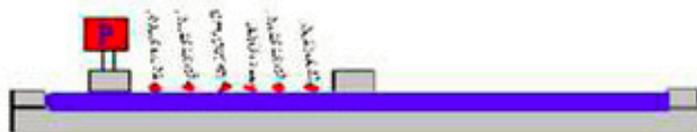
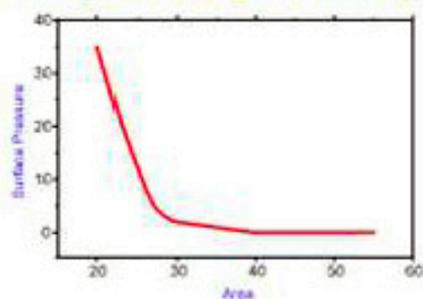
Требования к  
ALD - прекурсорам:

- летучесть;
- термостабильность;
- быстрая хемосорбция;
- способность к гидролизу;

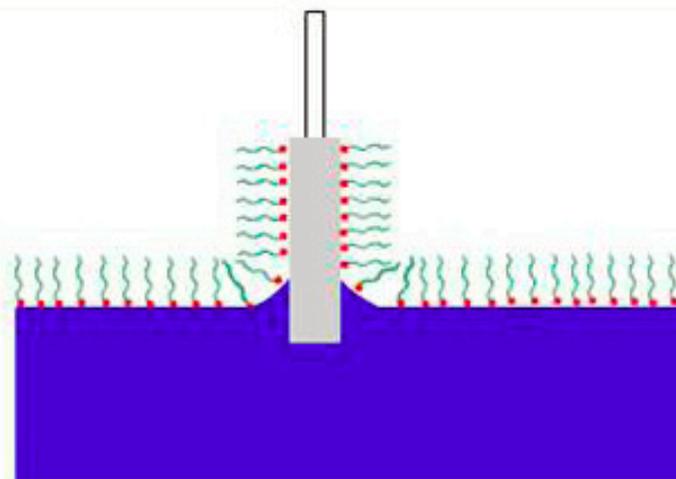
# Метод Лэнгмюра-Блоджетт



Langmuir-Blodgett Technique

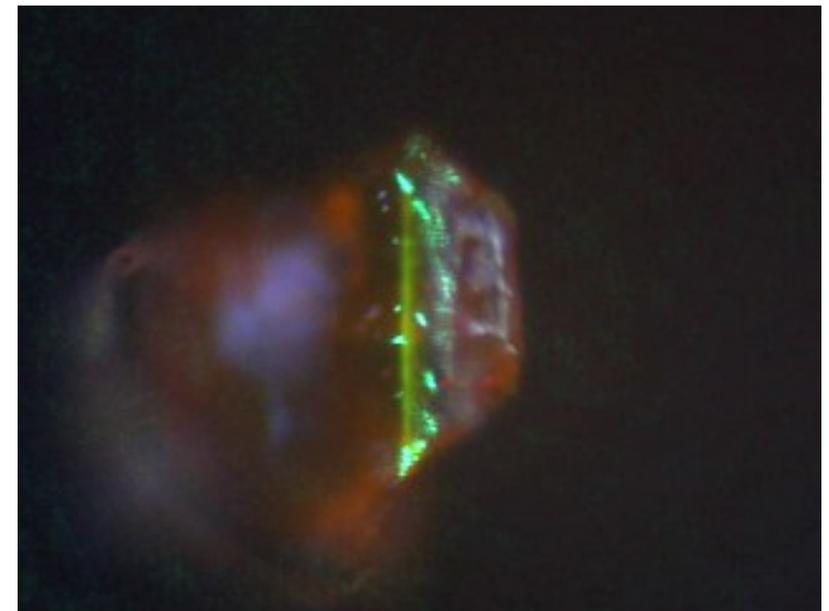
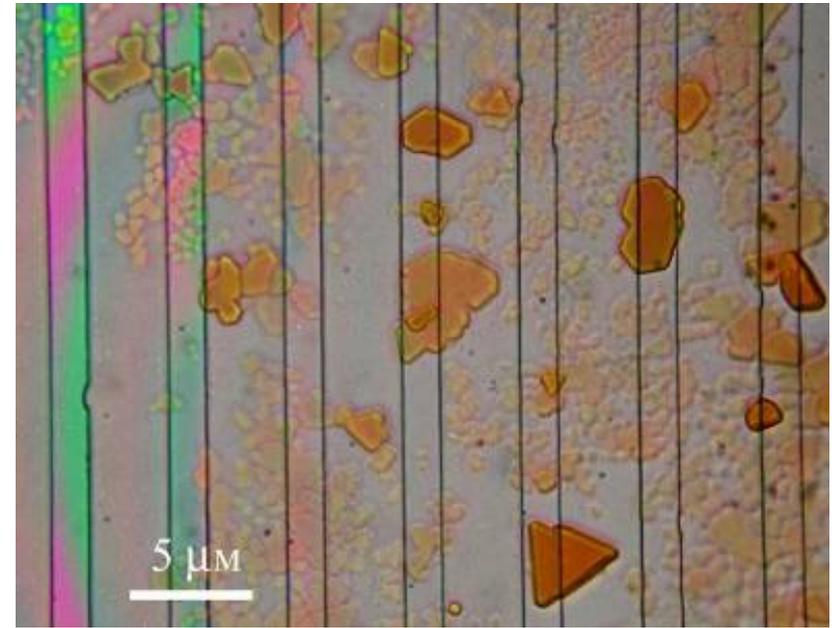
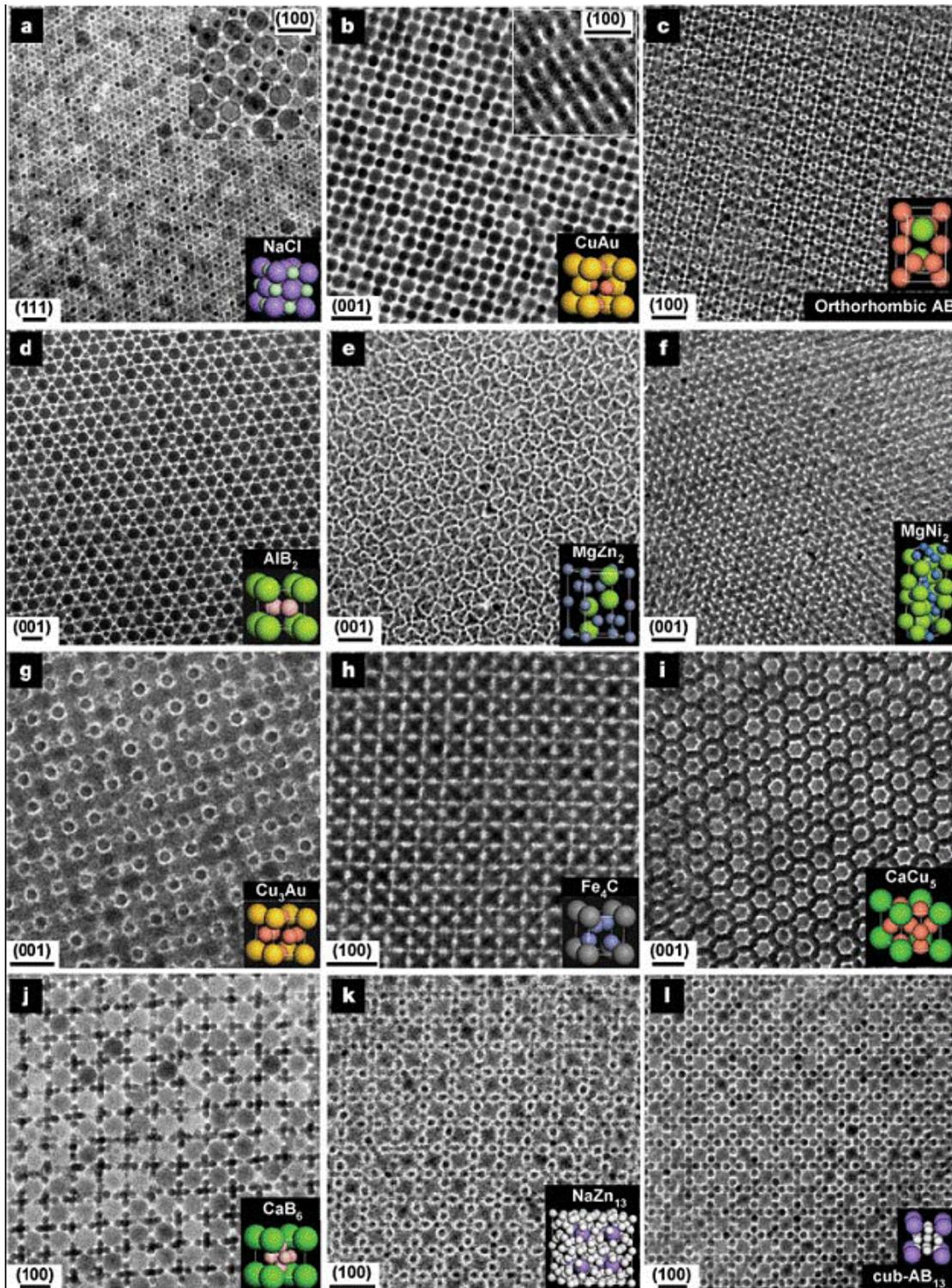


compression of monolayer



transfer of monolayer towards substrate

## Самосборка наноструктур



Коллоидный кристалл из квантовых точек (ФНМ МГУ)

# История одного заключенного



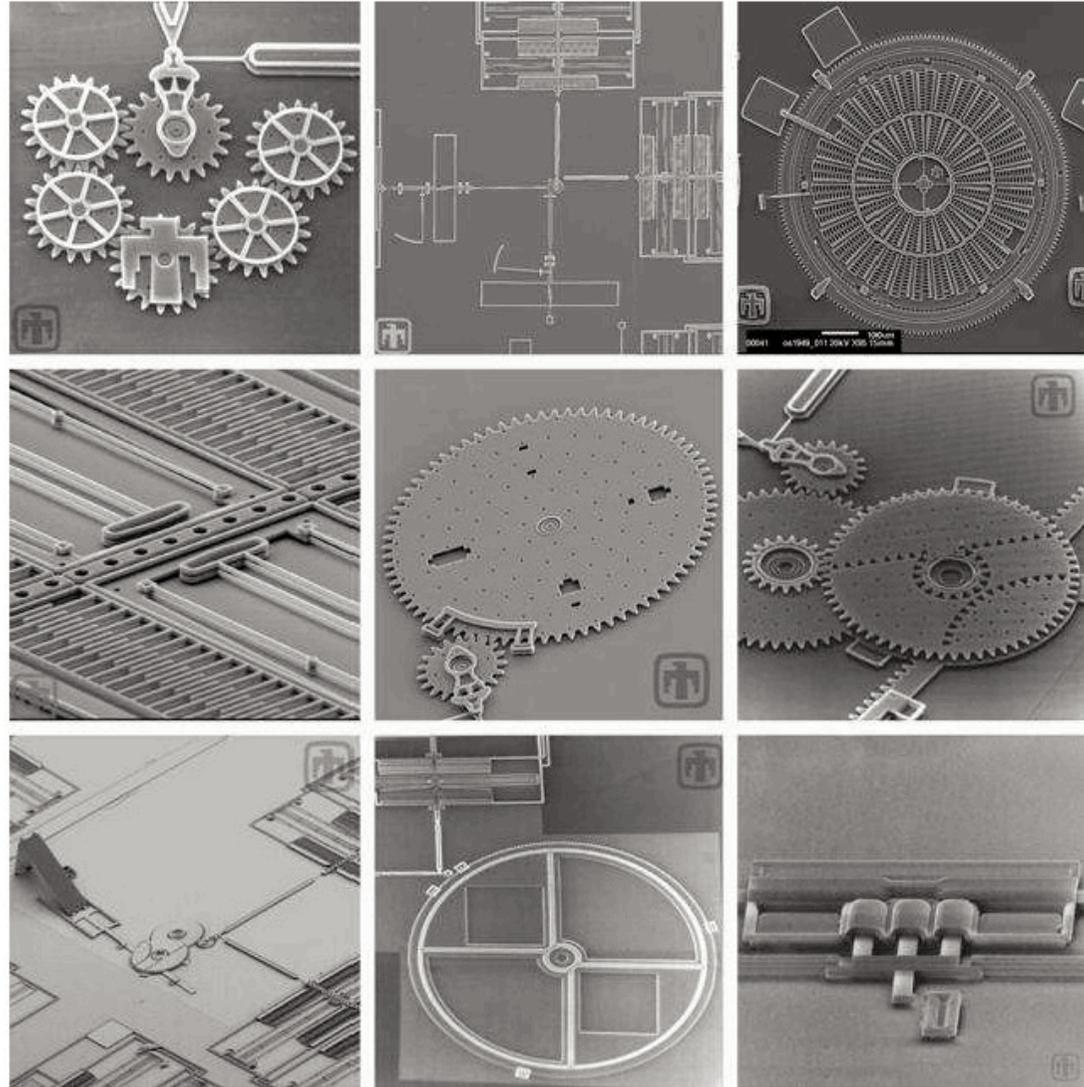
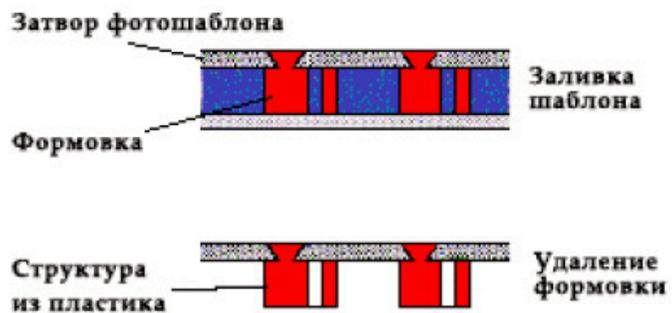
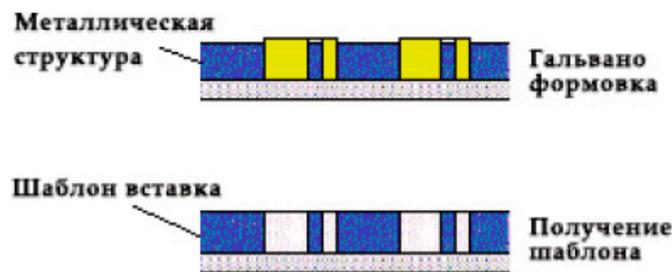
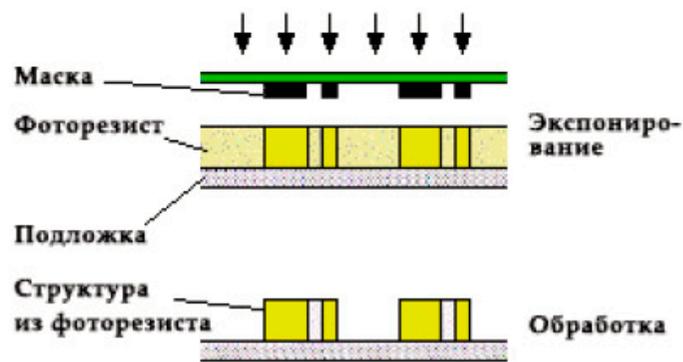
*Arnold Schiller, convicted forger, hand carved a miniature of The Lord's Prayer on the head of a gold pin while in Sing-Sing prison.*  
<http://www.anomalies-unlimited.com/Prayer.html>

Сколько верблюдов...

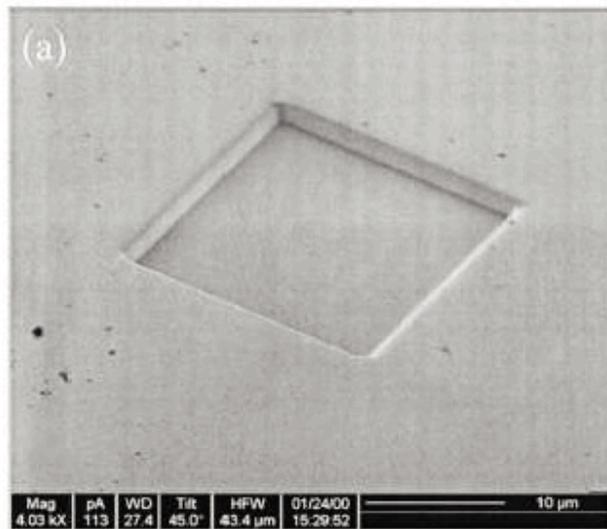


Левша

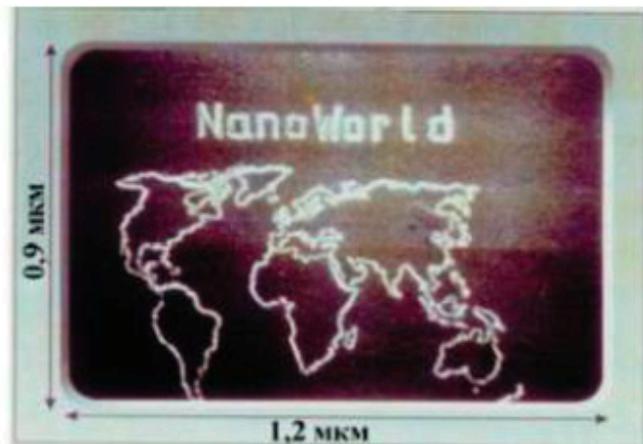
# MicroElectroMechanicSystems



# Литография фокусированным пучком заряженных частиц

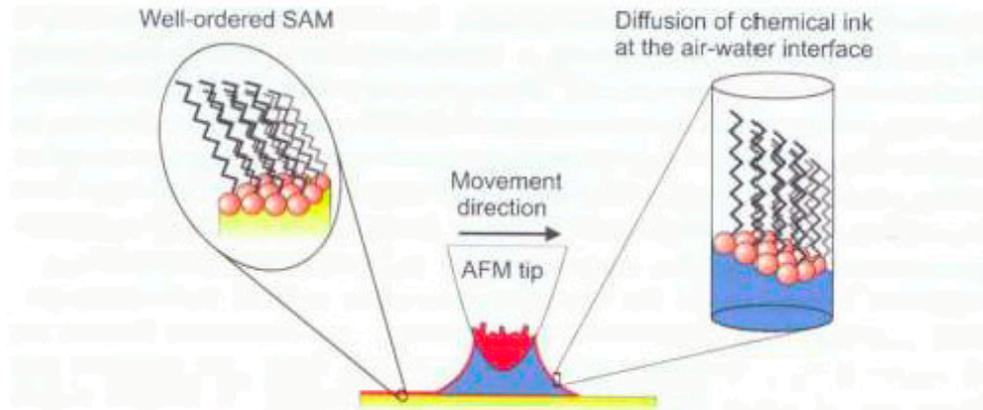


Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного (а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б - разложение хлорида алюминия) пучка.



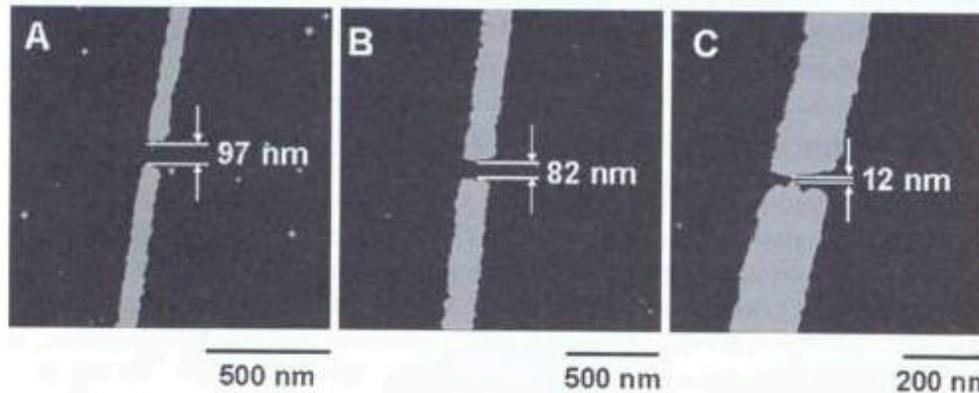
Лучший в России FIB будет доступен в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН

# Принцип Dip-реп-нанолитографии

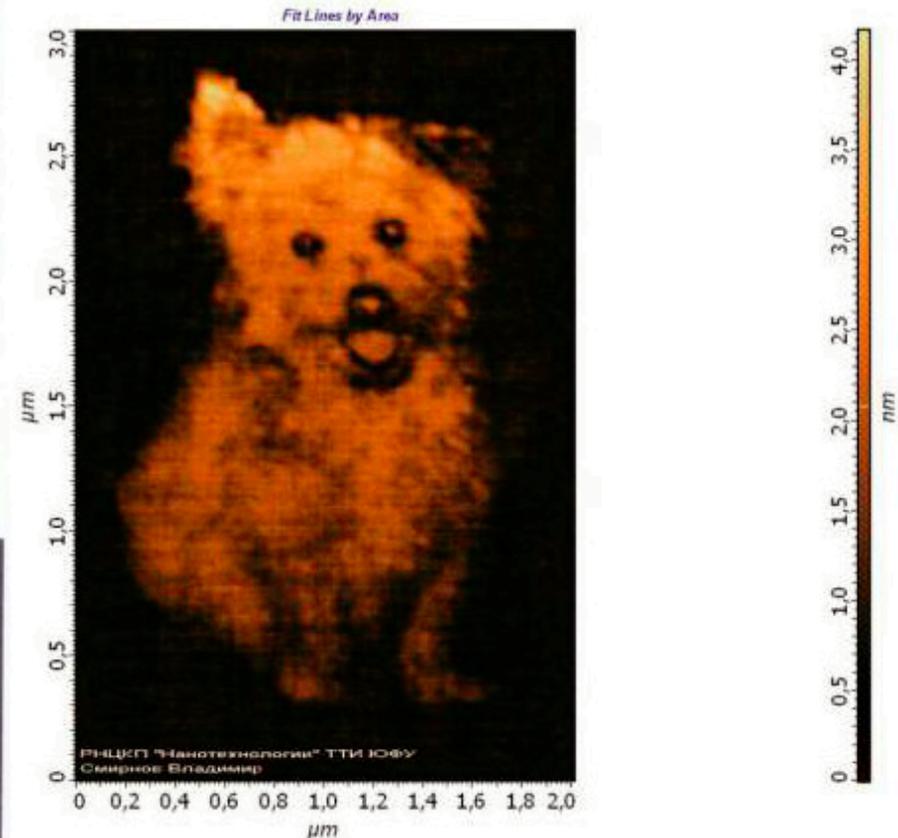


Principle behind DPN.

Перенос монослоя с  
нанокаплей



Nanolines with nanogaps made by DPN.

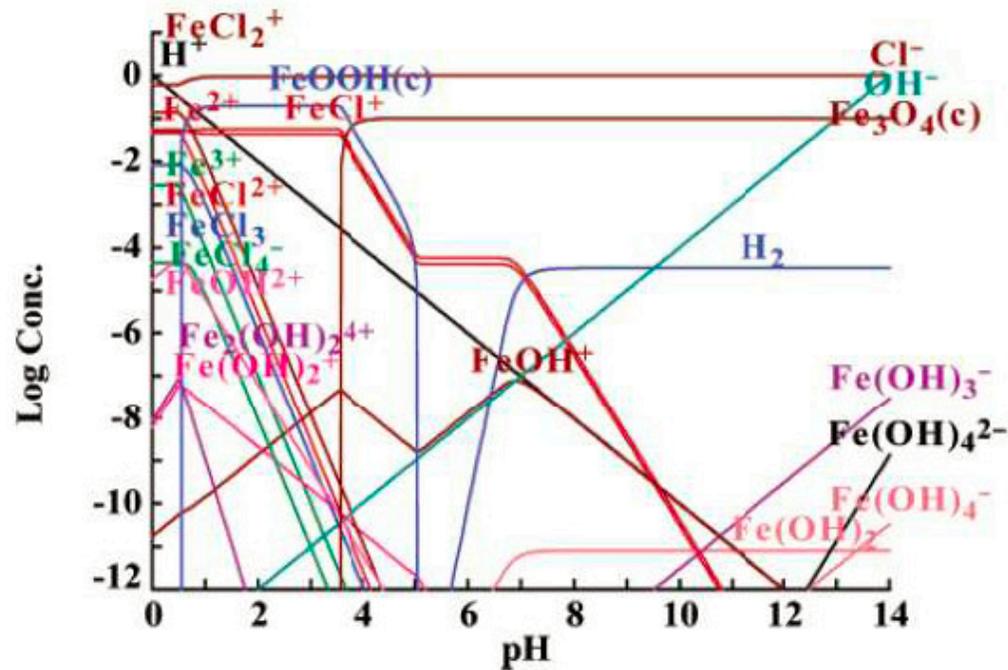


АСМ-зображення отримано зондовою нанолитографією методом локального анодного окислення тонкої плівки титана на СЗМ [Solver P47 Pro](#) ("НТ-МДТ", г. Зеленоград) в полуконтактному режимі АСМ, кантилеверами NSG11 з проводящим  $\text{W}_2\text{C}$  покриттям, при відносній вологості 70%.

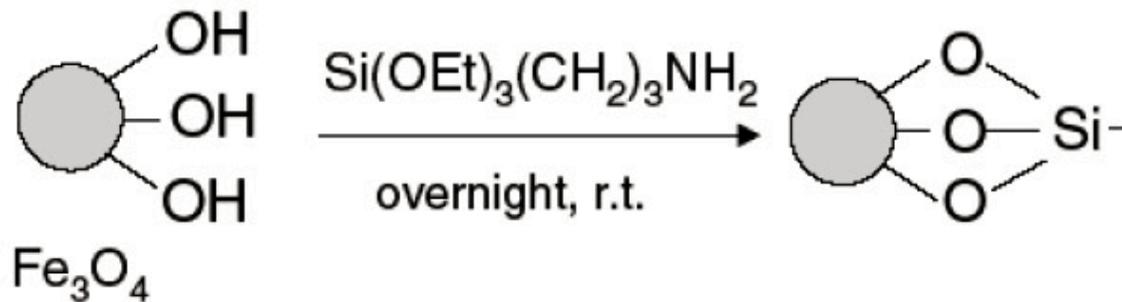
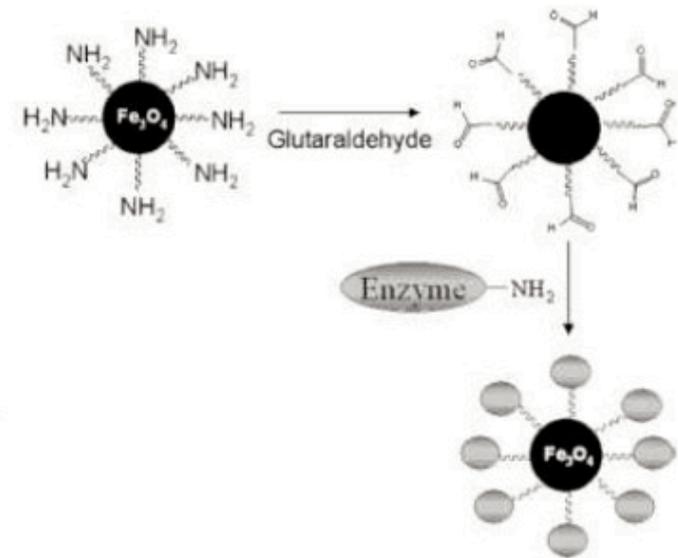
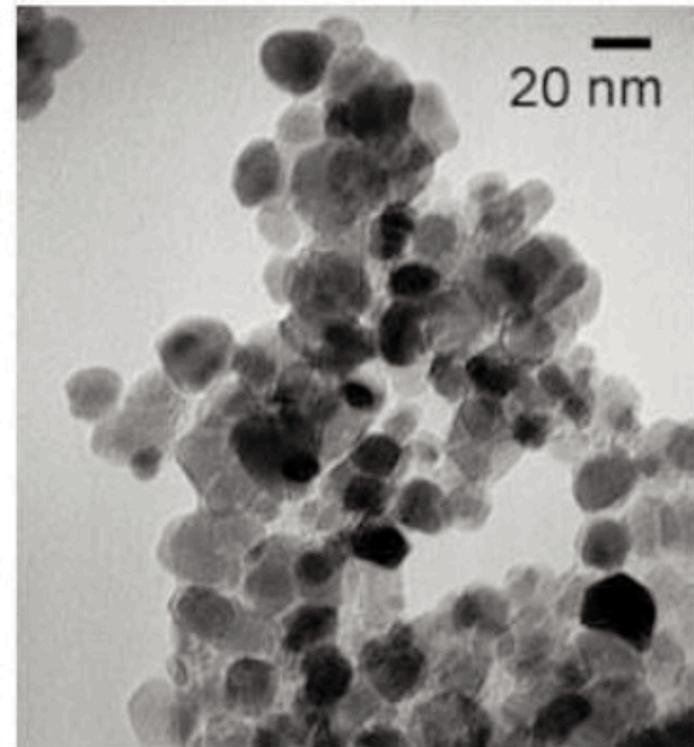
# Основные методы «мокрой и мягкой» химии:

- соосаждение
- золь-гель метод
- пиролиз аэрозолей
- сольвотермальная обработка
- криохимическая технология

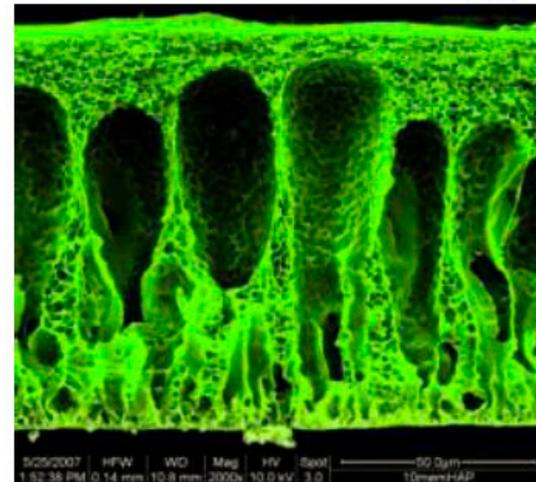
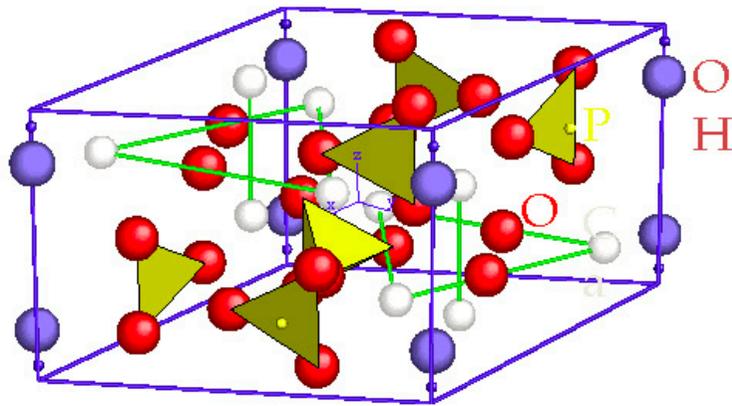
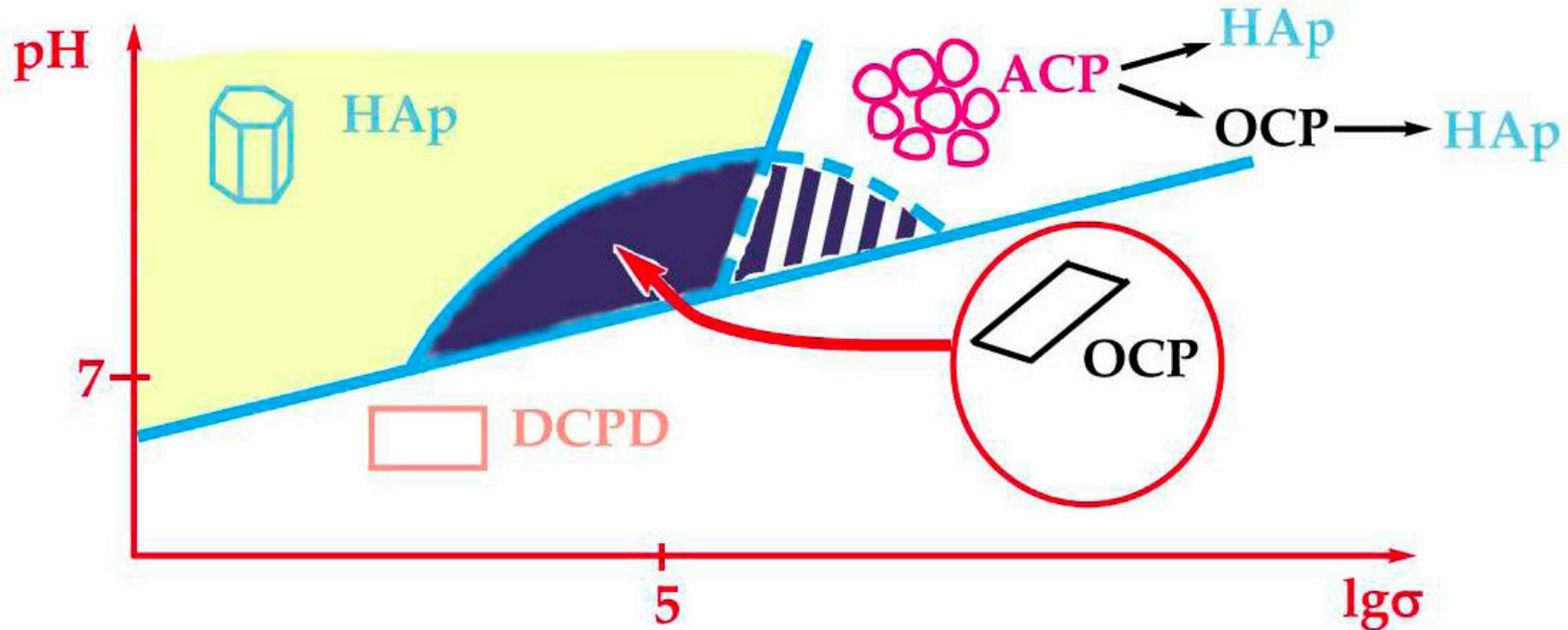
# Нанобиочастицы



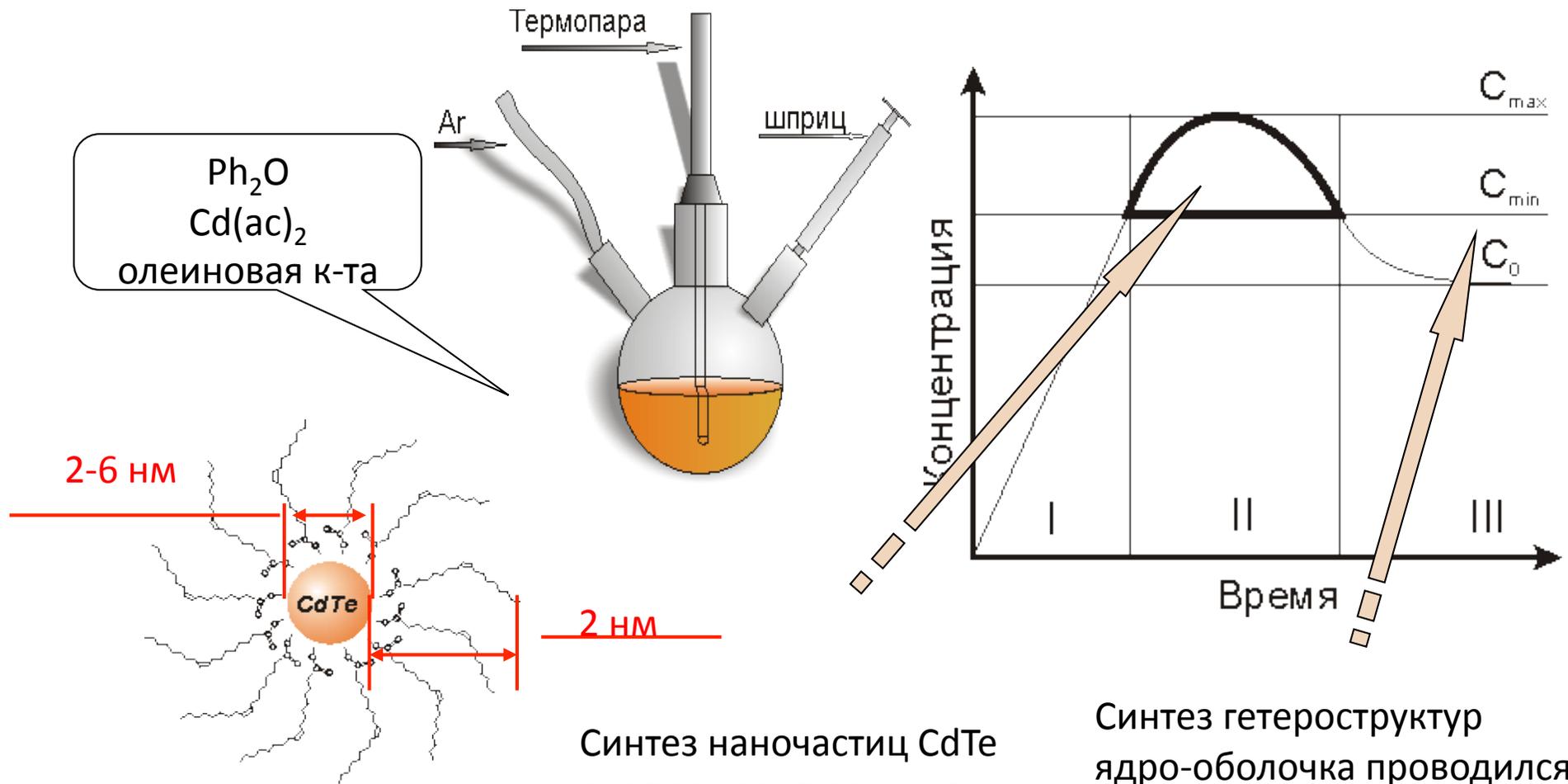
**Figure 2.** Thermodynamic calculations of the concentrations of all  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  species formed at different solution pHs. Initial conditions are  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$ , and  $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$ .



# ГАП: влияние условий синтеза



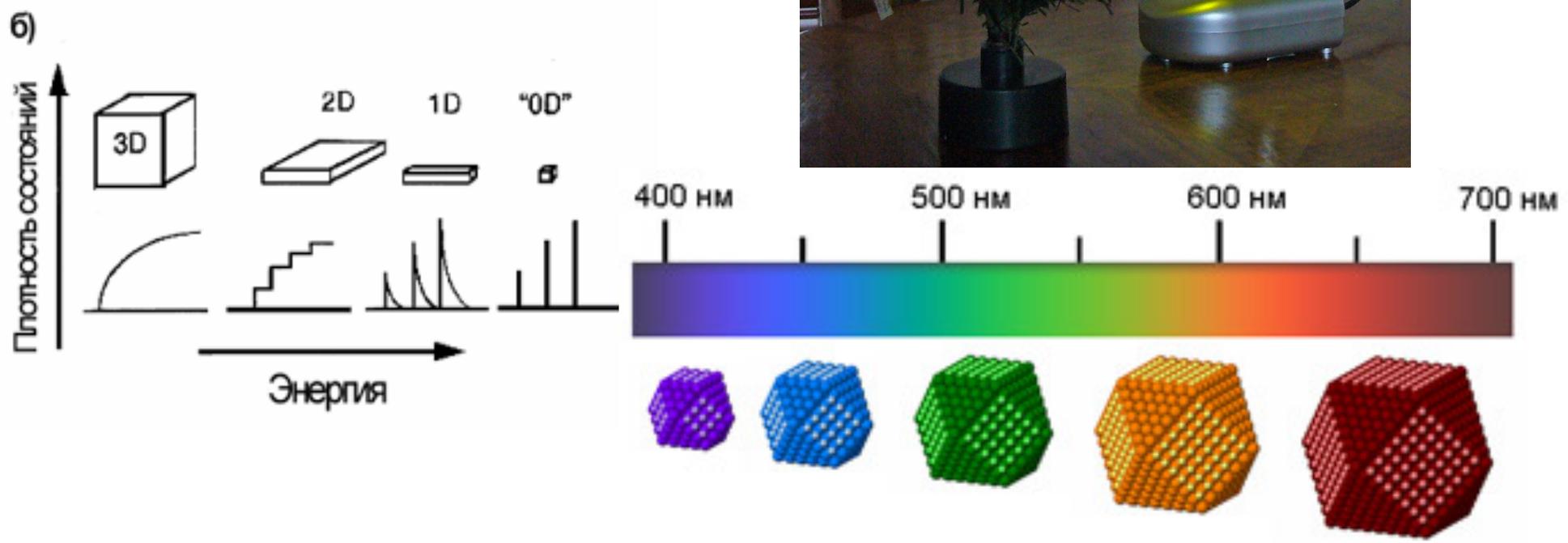
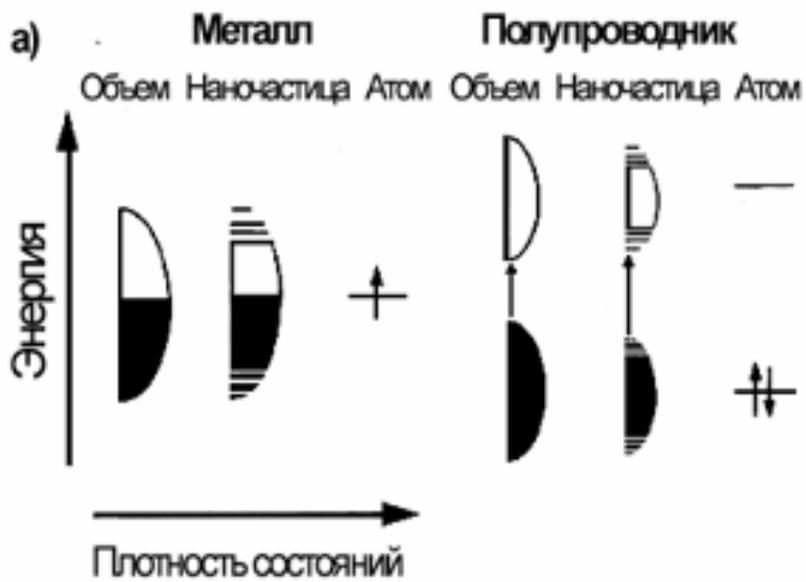
# Химический синтез квантовых точек



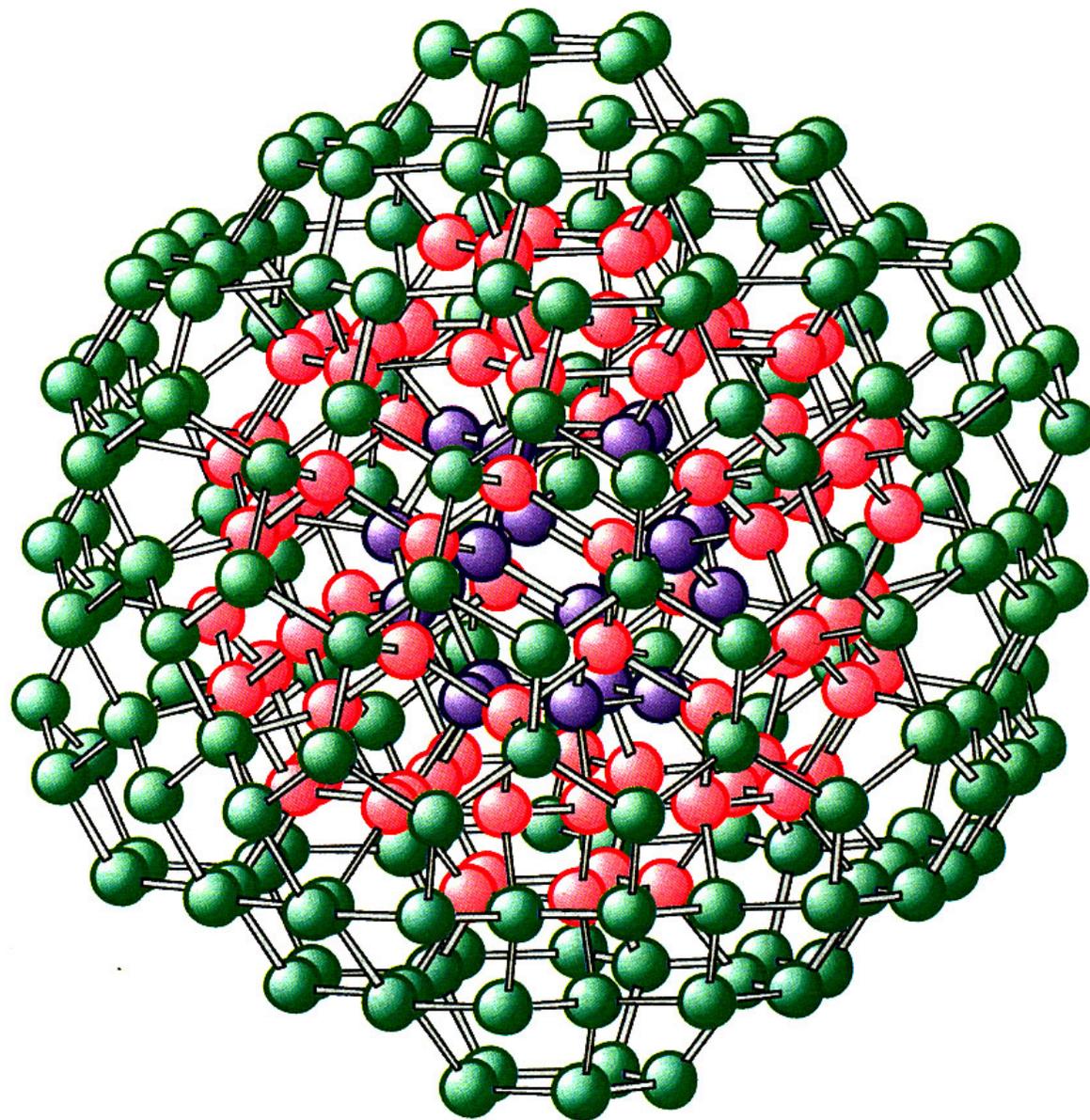
Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

- мин. время
  - мах. пересыщение
- > монодисперсная система

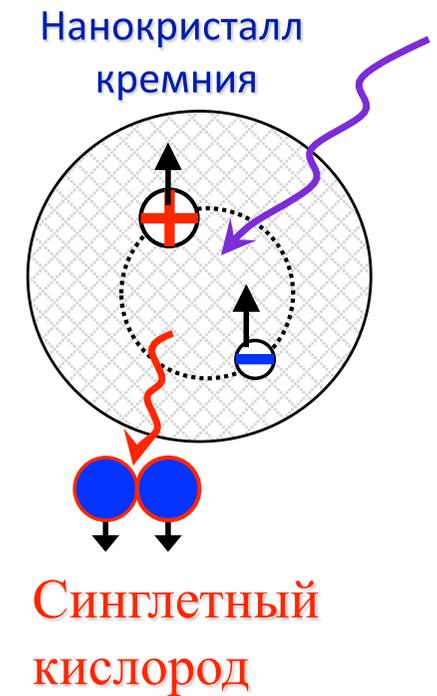
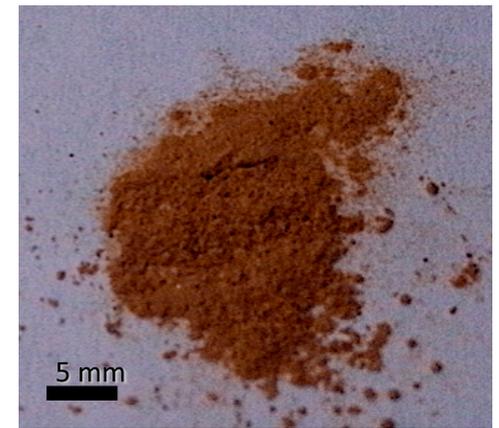
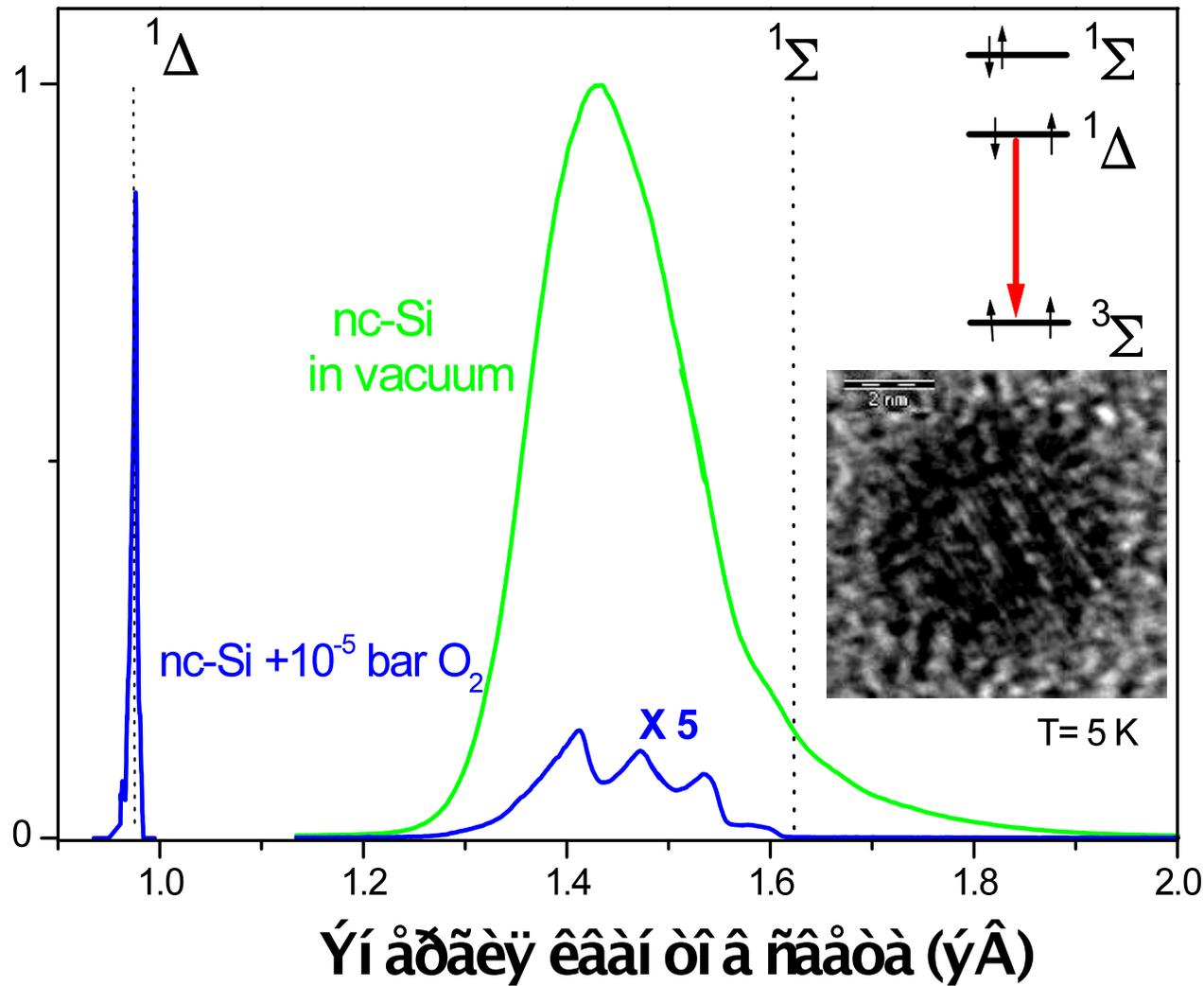


# Наноалмаз



# Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O<sub>2</sub>

Éí óáí ñéáí î ñòü ëþì ëí áñöáí öëë (î óí).



D. Kovalev, V. Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002)

# In vivo эксперименты

В кооперации с Московским Научно–Исследовательским онкологическим институтом им. П.А. Герцена, группа чл.-корр. РАМН проф. И. В. Решетова



№ опыта	Время от введения препарата до облучения (час)	Время от облучения до забоя животного (час)	% распада (уменьшения) опухоли	Проникн. частиц в клетки: 0 – нет; 1 - да
1	0,5	24	30	0
2	0,5	4,5	50	0
3	0,75	24	55	0,5
4	0,4	72	60	0,5
5	4	48	70	1

- 1) Препарат может проникать в клетки, но не приводит к заметному некрозу в темновых условиях.
- 2) Активность препарата коррелирует со степенью его проникновения в клетки и наличием освещения, что указывает на протекание внутриклеточных фотохимических реакций.

# Наночастицы благородных металлов

Journal of  
Materials Chemistry

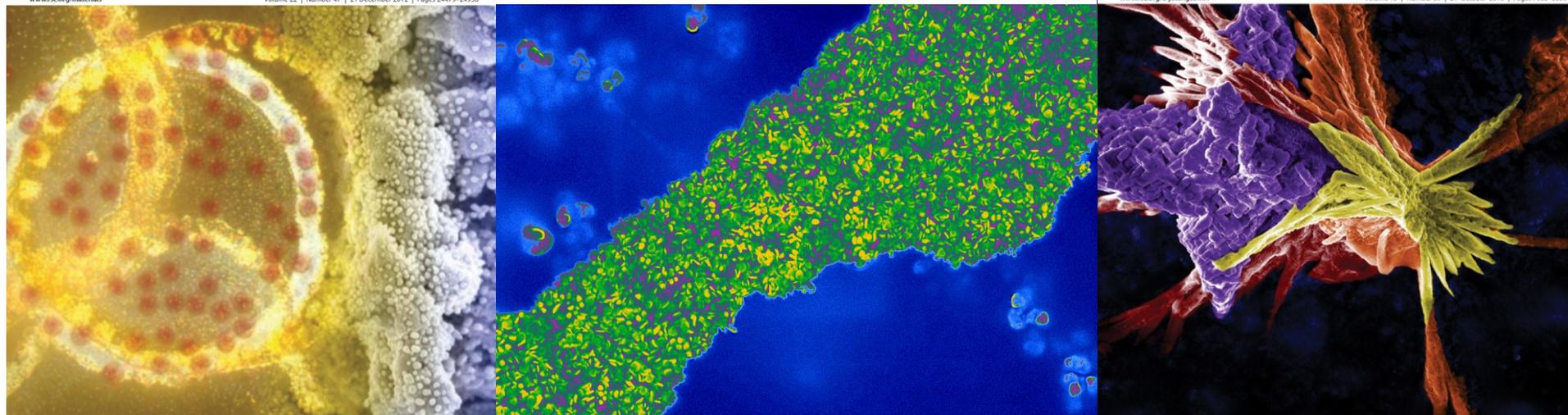
www.rsc.org/materials

Volume 22 | Number 47 | 21 December 2012 | Pages 24479–24958

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm

Volume 15 | Number 39 | 21 October 2013 | Pages 7835–8050

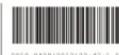


ISSN 0959-9428

RSCPublishing

PAPER

Eugene A. Goodilin et al.  
Porous SiO<sub>2</sub> nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips



0959-9428(201212)22(47):1-6

Mag = 100.00 K X 100 nm  
WD = 2.0 mm EHT = 7.00 kV  
Signal A = Intens ESB Grid = 654 V  
Date = 13 Oct 2011 Time = 11:39:07  
System Vacuum = 1.38e-006 mbar  
Gun Vacuum = 1.69e-009 mbar

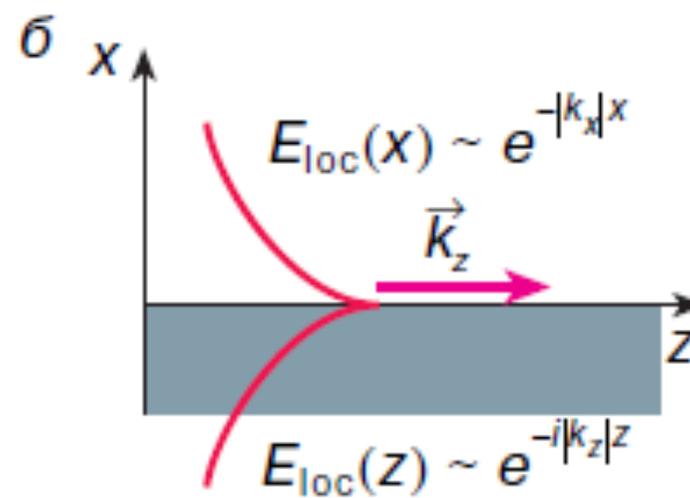
RSCPublishing

COVER ARTICLE

Senozens et al.  
Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis

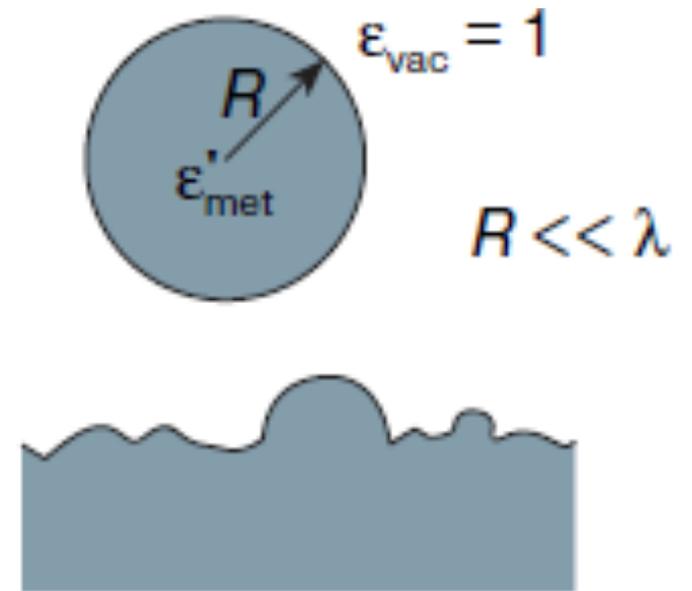
- десятки способов контролируемого восстановления
- легкость получения ультрадисперсных систем заданной концентрации и с контролируемой морфологией дисперсной фазы
- низкая токсичность и цитотоксичность наночастиц
- надежная модификация поверхности (тиолы, амины)
- широкий диапазон структурно – чувствительных свойств
- разработке активных элементов для современных методов спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния при определении нМ концентраций аналитов по «молекулярным отпечаткам пальцев»

# Поверхностный плазмон



*SPR - датчики*

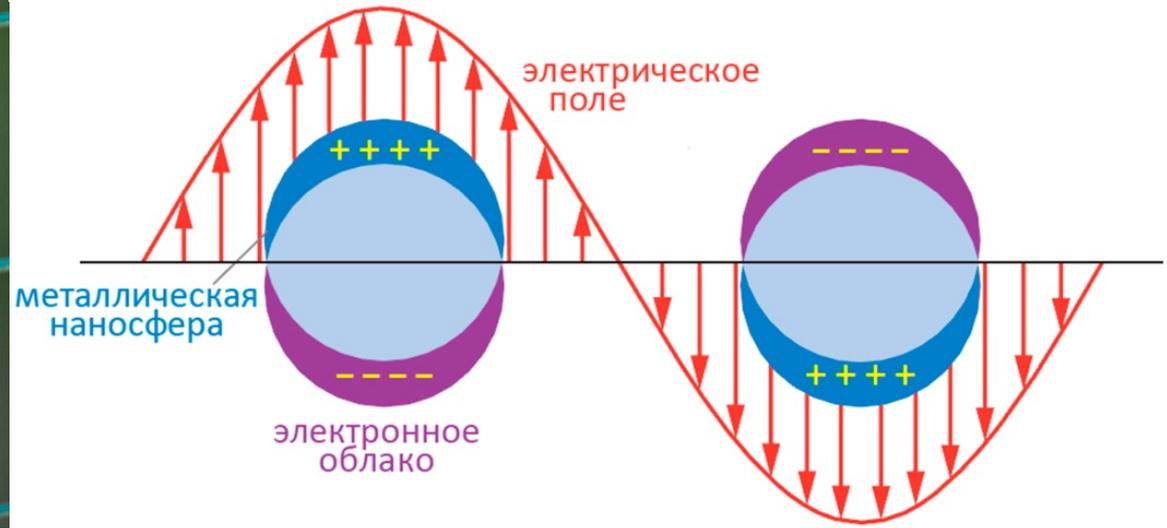
# Локализованный плазмон



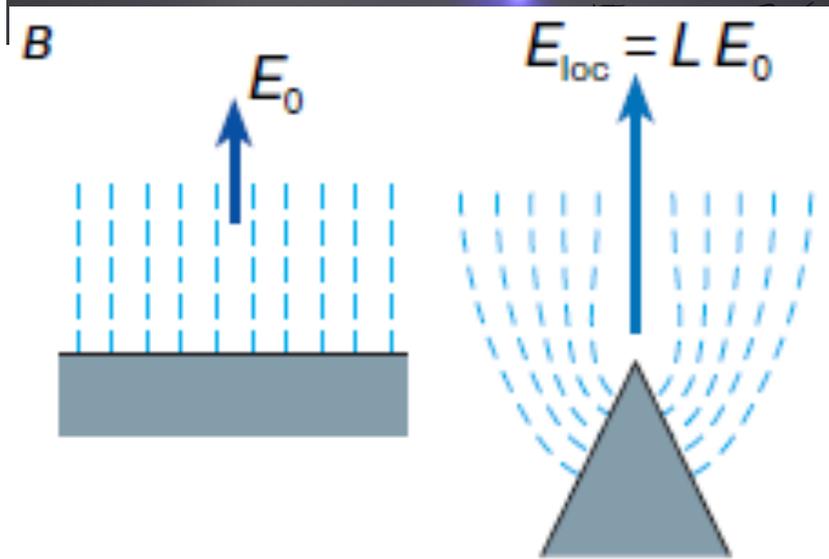
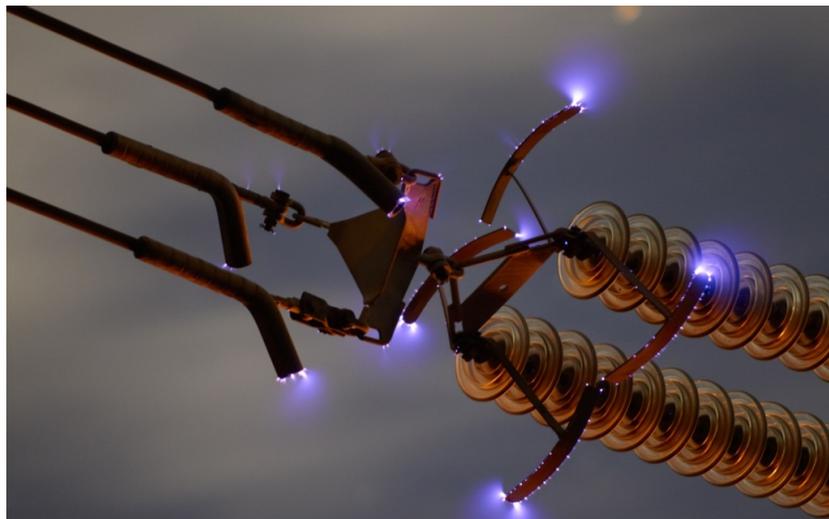
# Степашка и резонанс



IA																			VIIIA
H	IIA												IIIA	IVA	VA	VI	VIIA	He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	III	IV	V	VI	VII	VIII			IB	II	III	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		



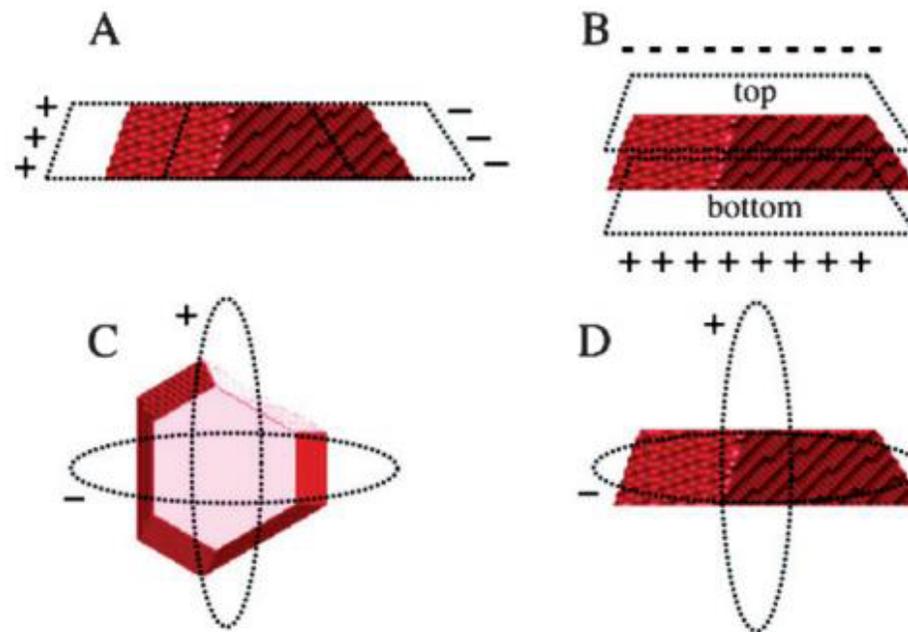
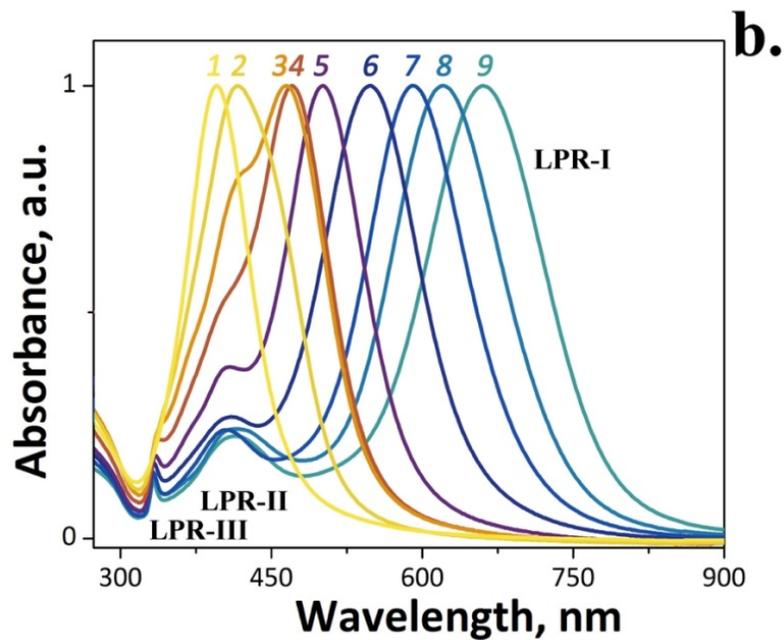
# «Эффект громоотвода»



*морфология частиц*

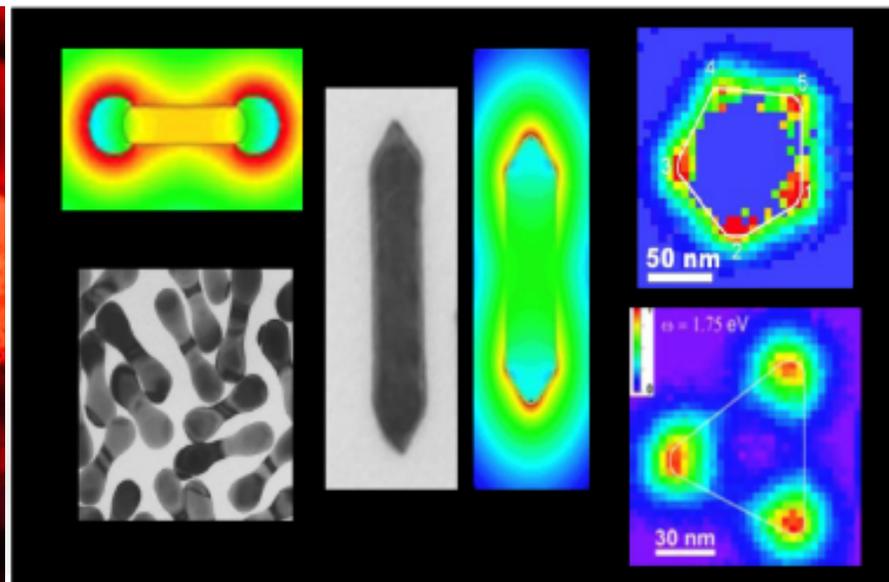


# Форма частиц

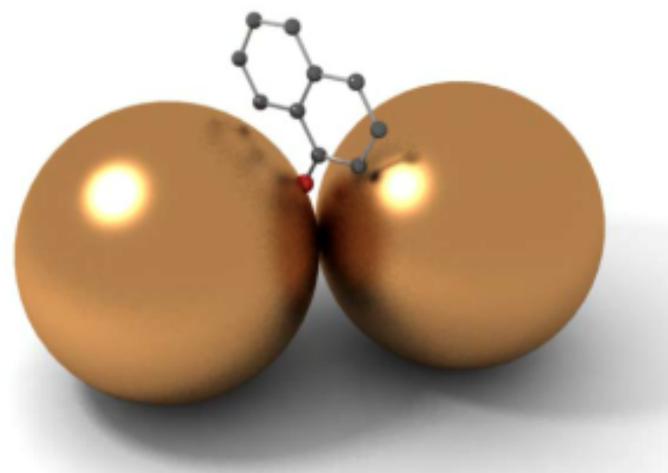


*анизотропия частиц*

# Горячие точки

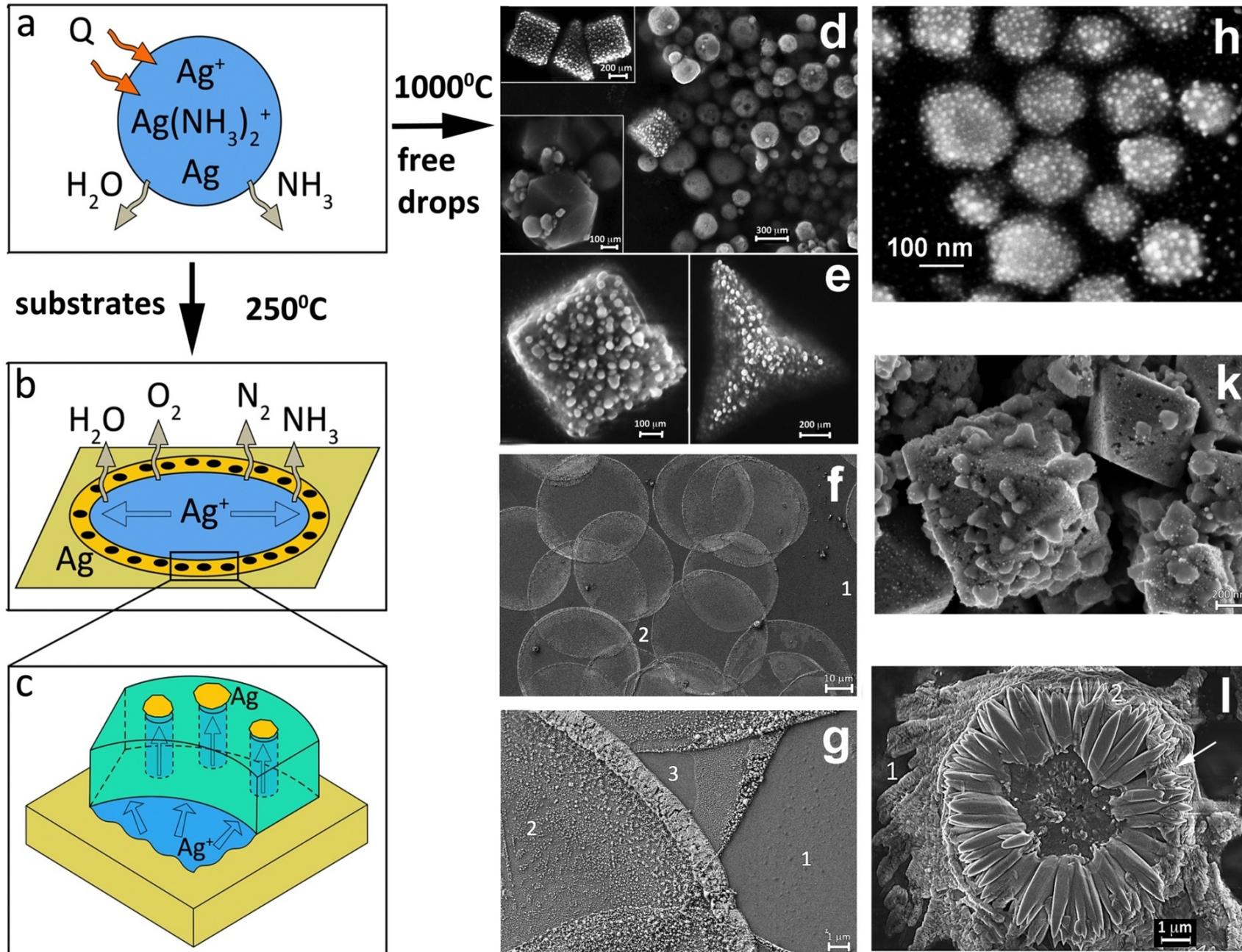


Hot spot



*агрегатная структура*

# USSR (UltraSonic Silver Rain)



J.Mater.Chem., 2012; CrystEngComm, 2013; Plasmonics, 2013

# Золь - гель

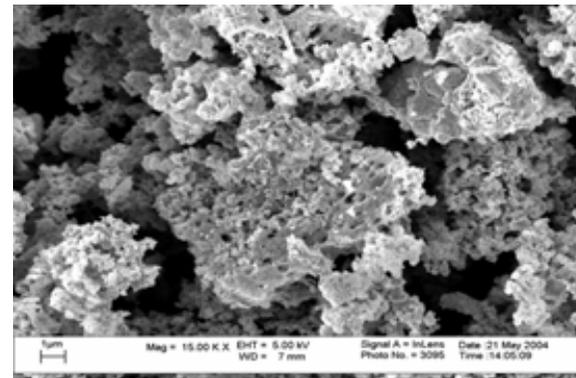
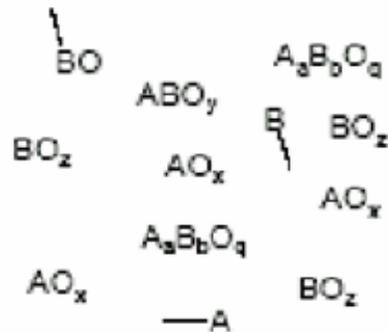
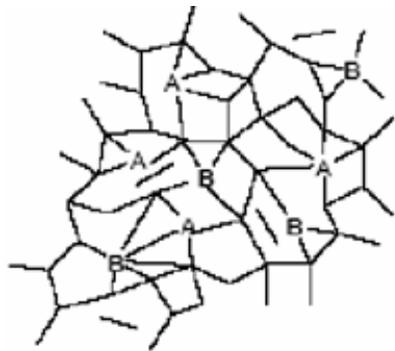
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

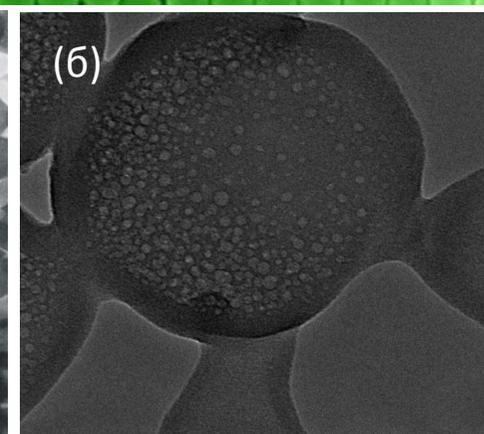
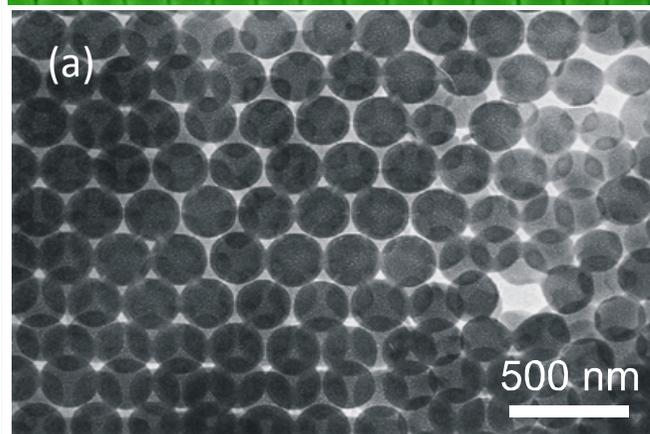
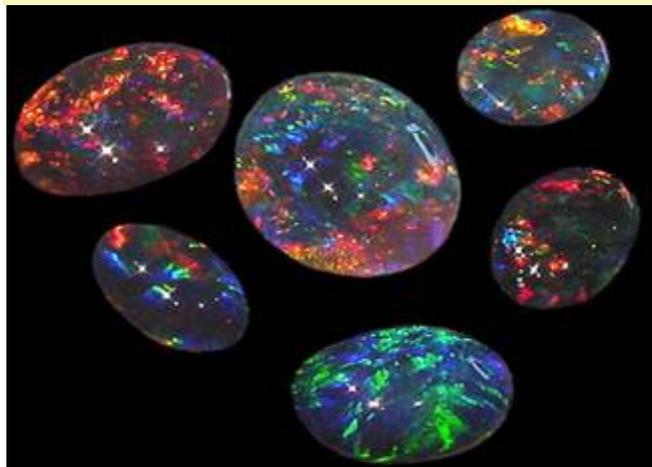
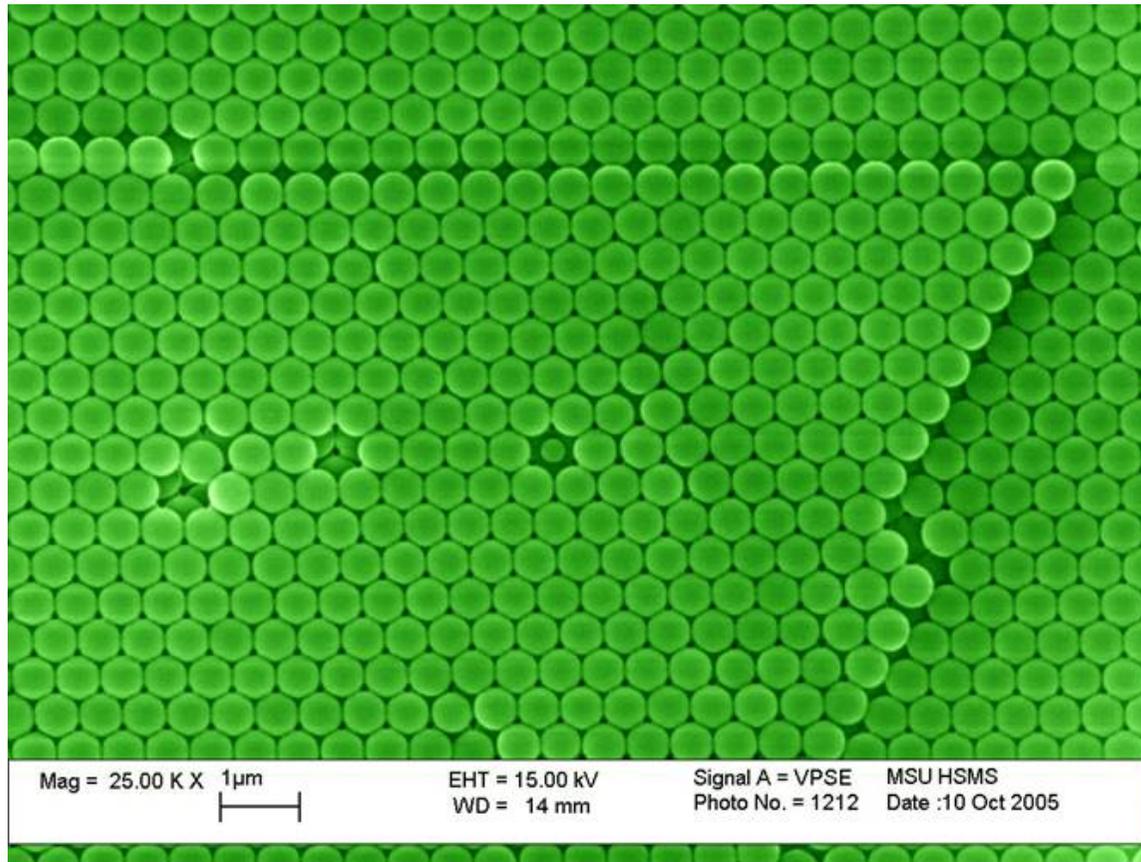
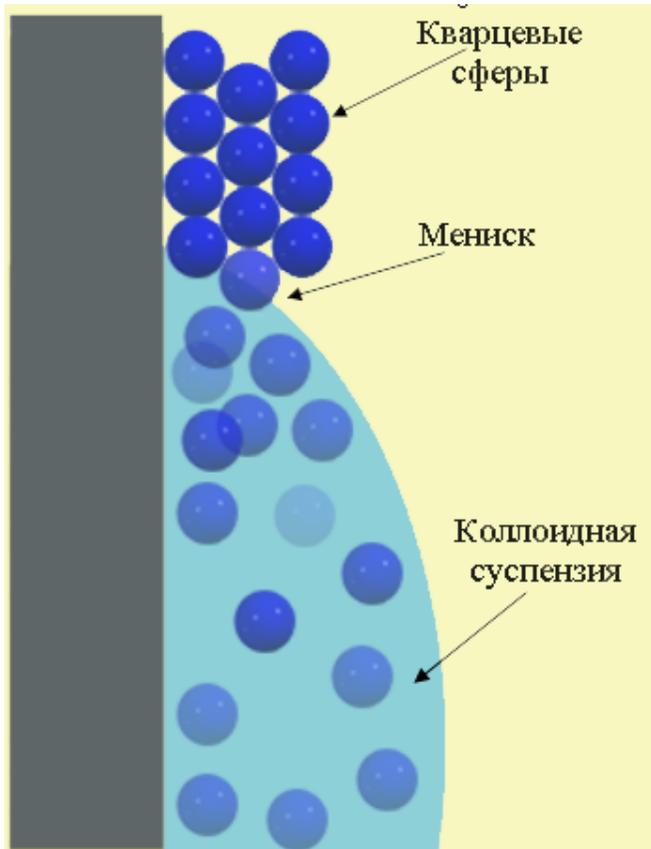
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

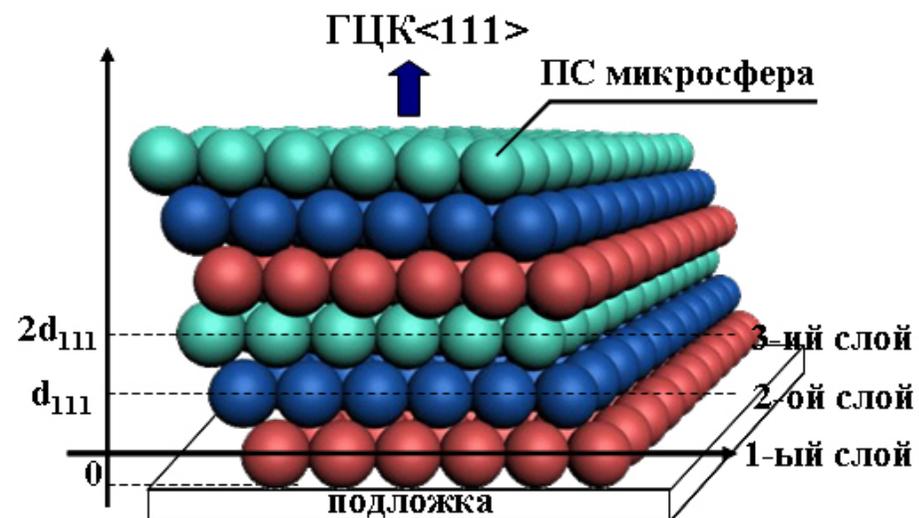
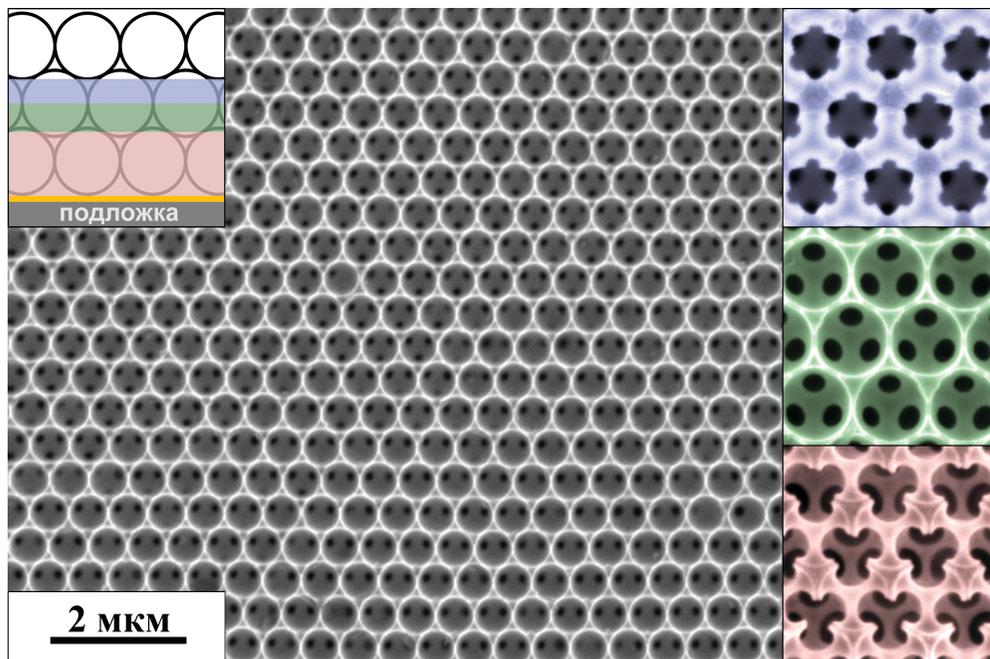
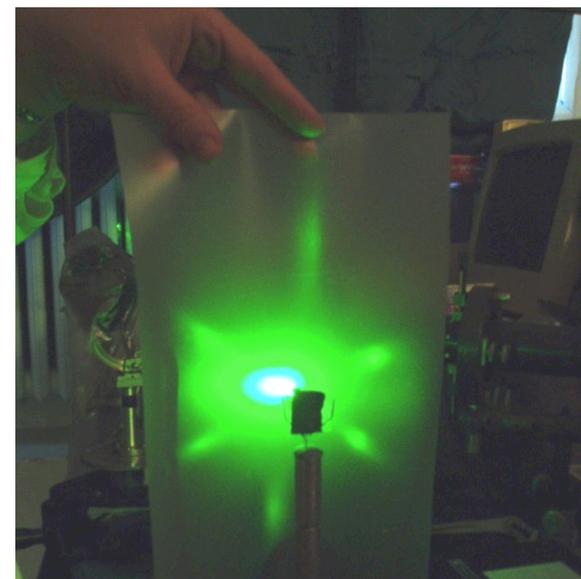
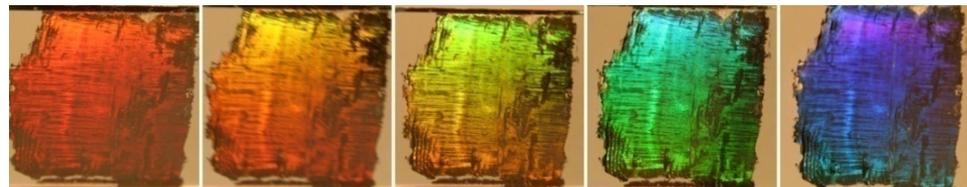
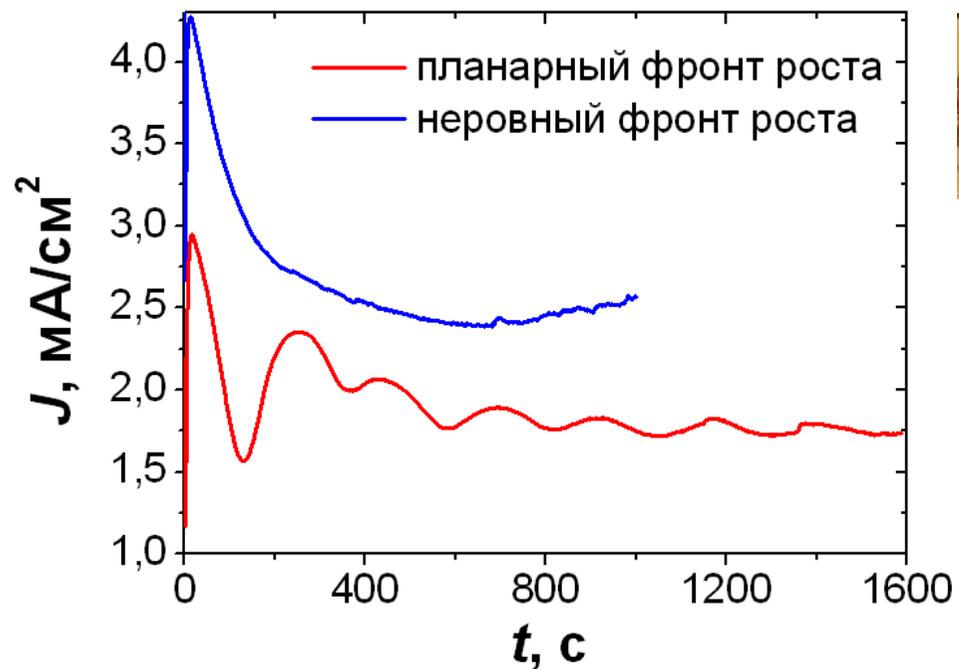
Получение материалов



# Фотонный кристалл



# Фотоника



# Структура опала

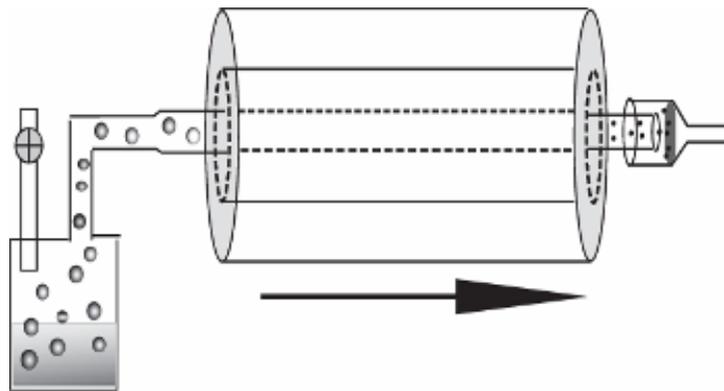


Проект «Загадки окружающего мира»

**Природная  
Дифракционная  
решетка**

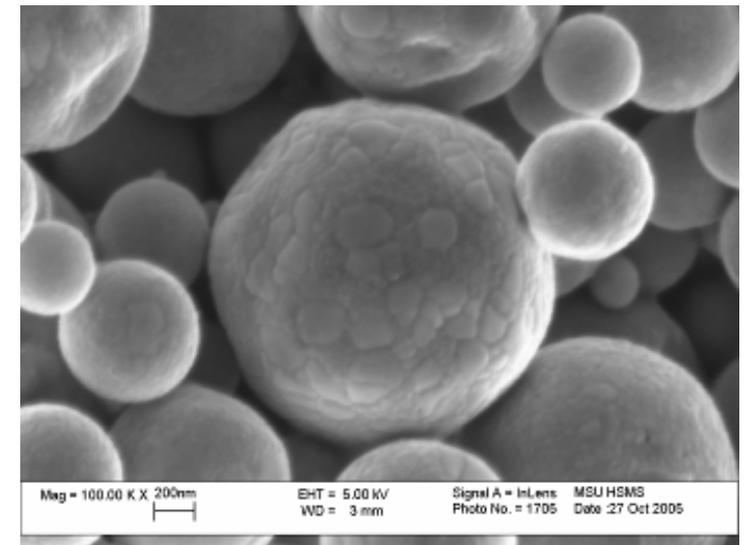
**16**

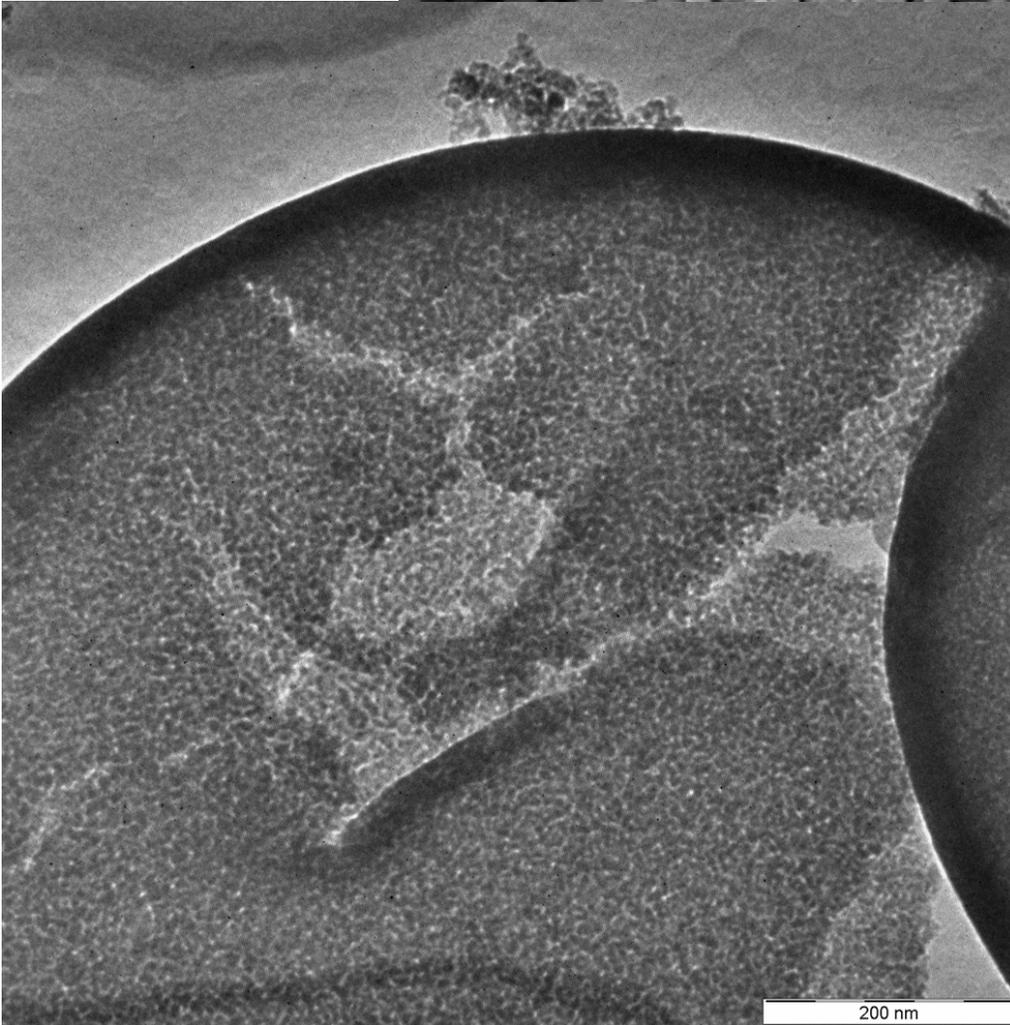
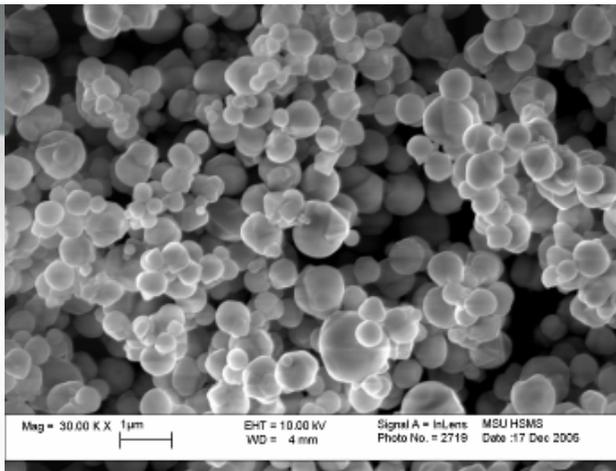
# Пиролиз аэрозолей



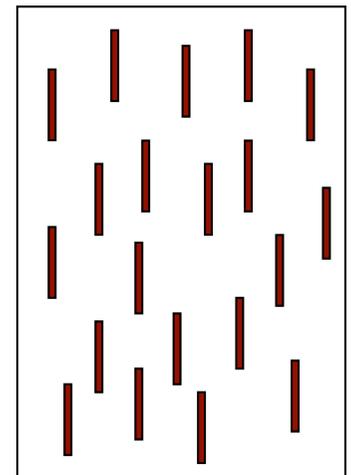
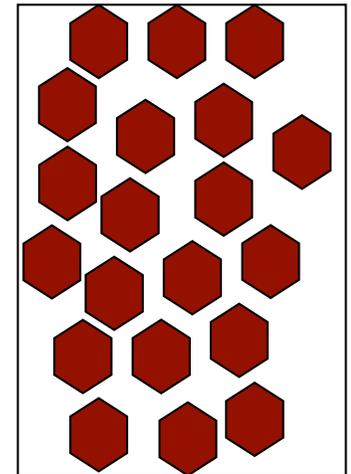
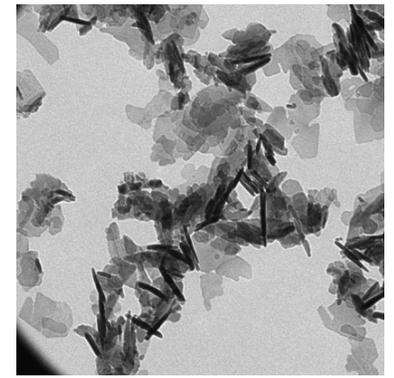
Капля  
раствора

Испарение  
растворителя

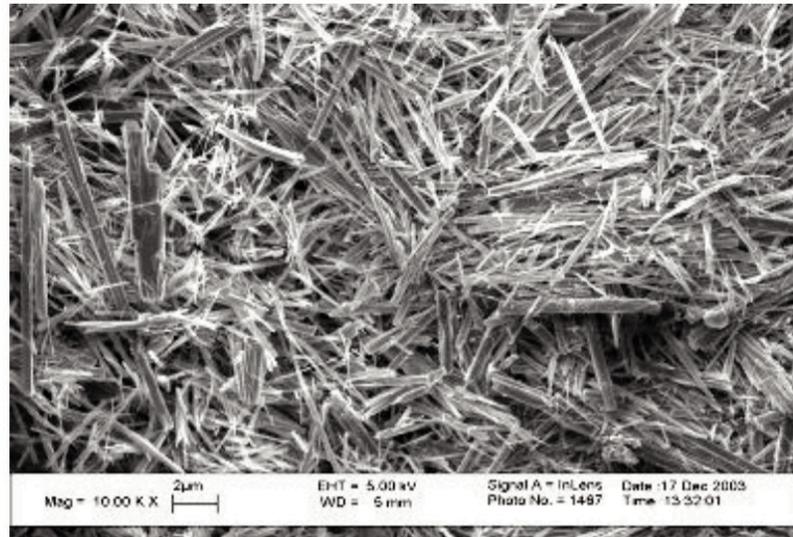
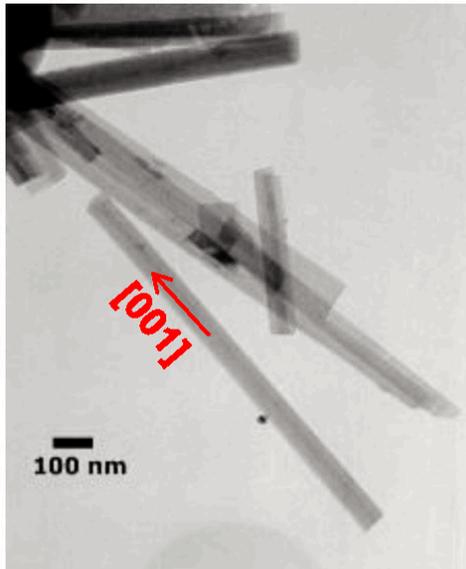




HO



# Гидротермальна́я обработка

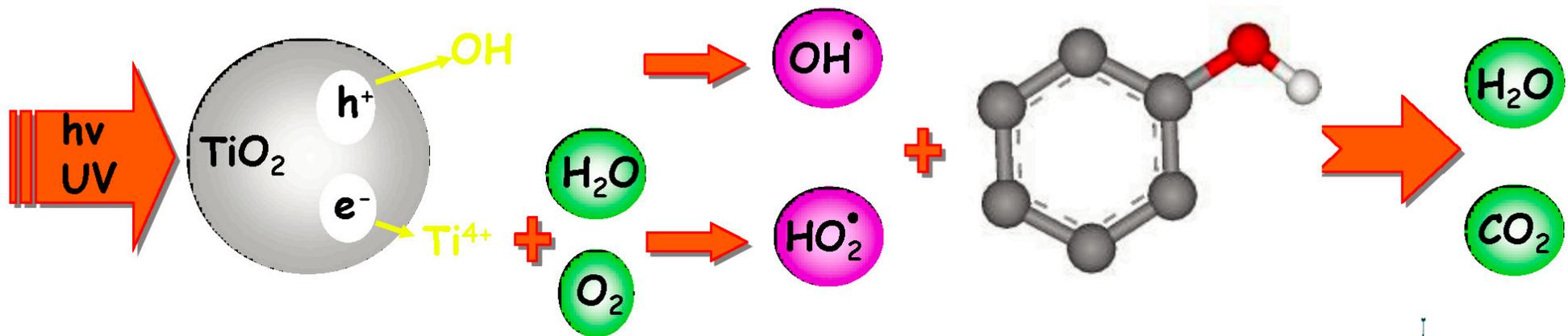


TiO<sub>2</sub>,

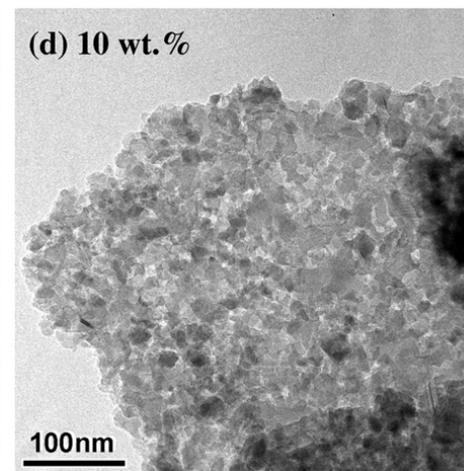
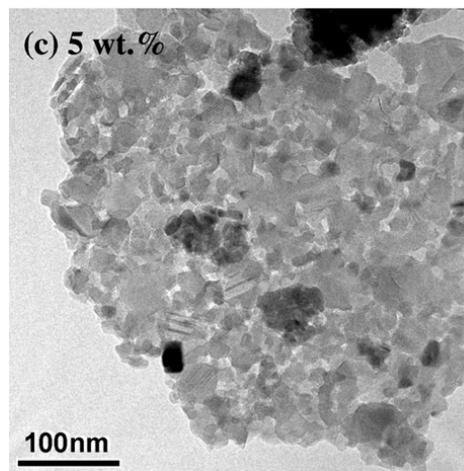
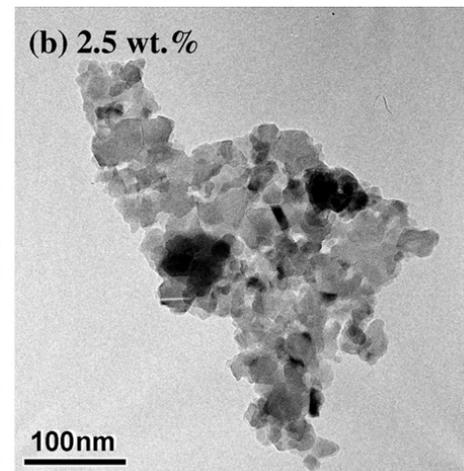
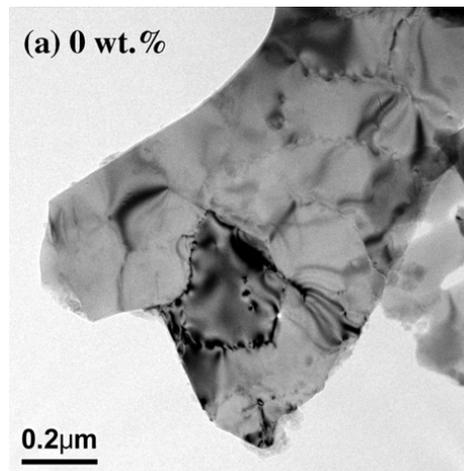
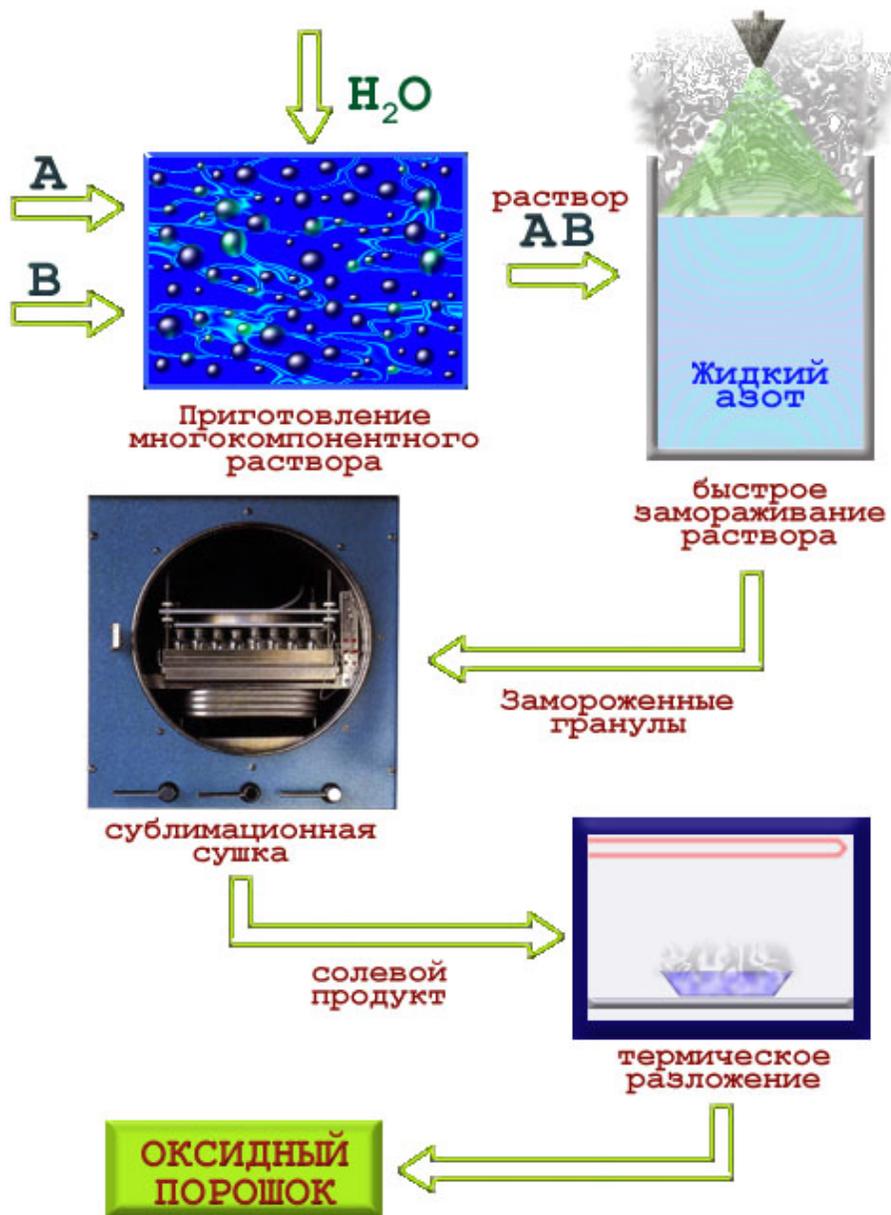
контроль pH

вода

150-250°C

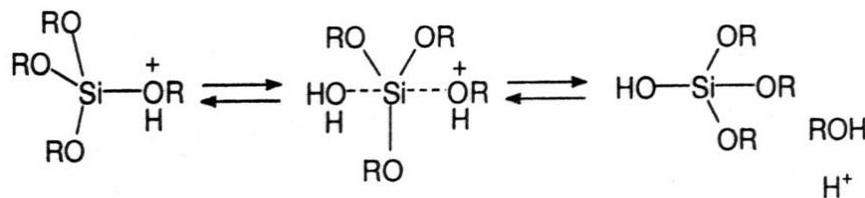
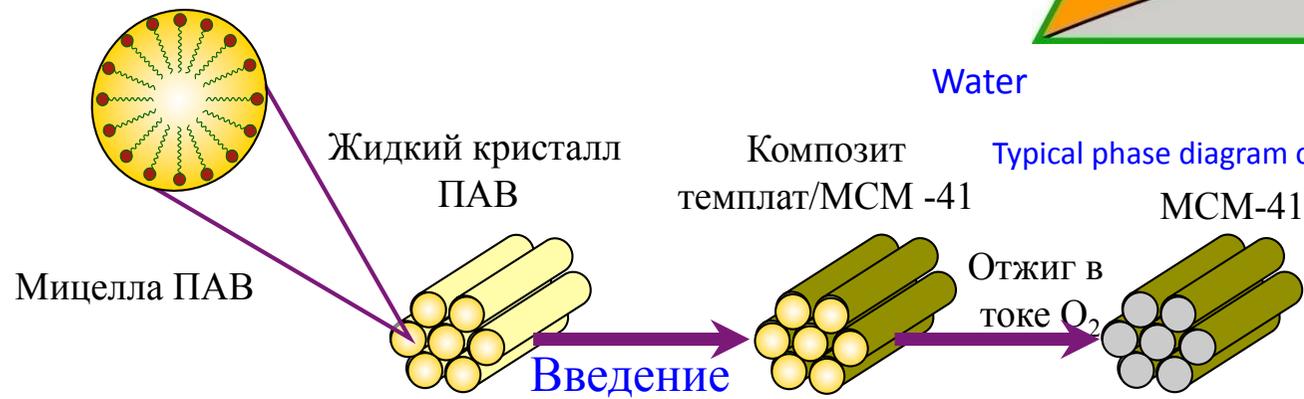
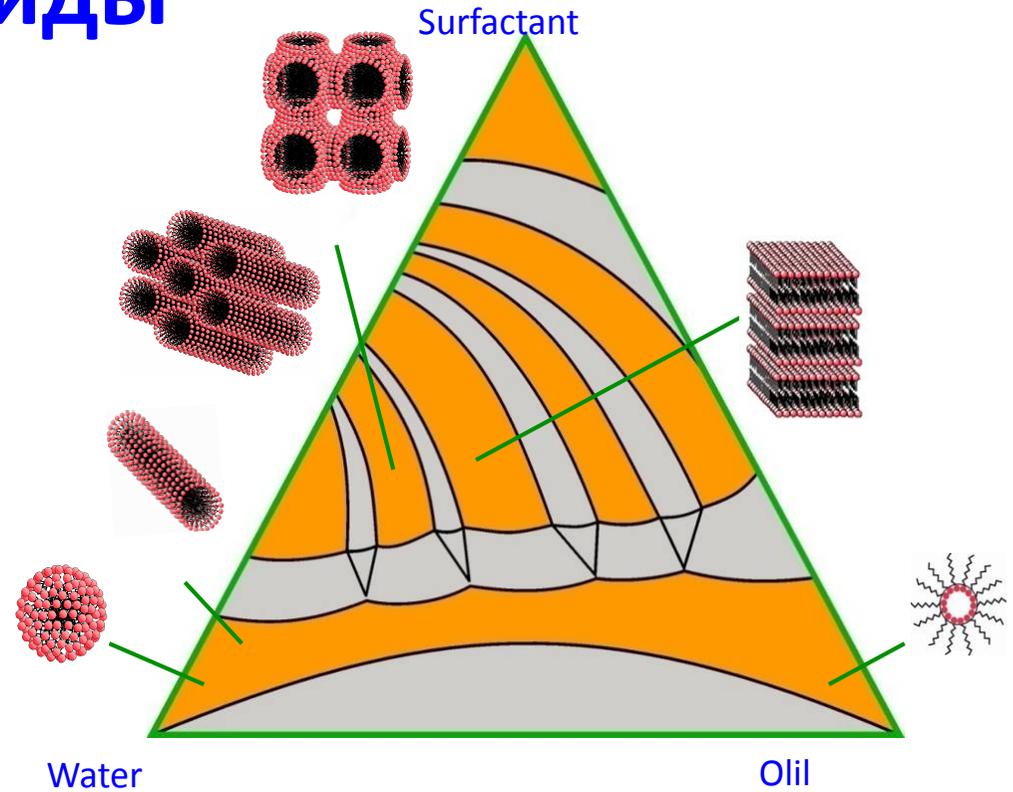


# СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



# Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц

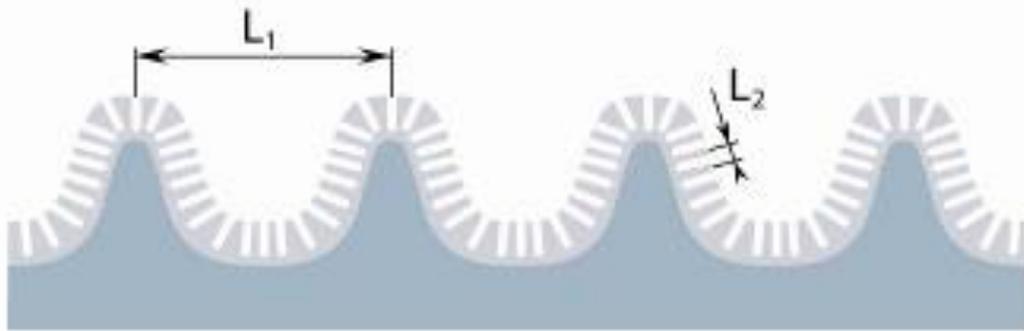
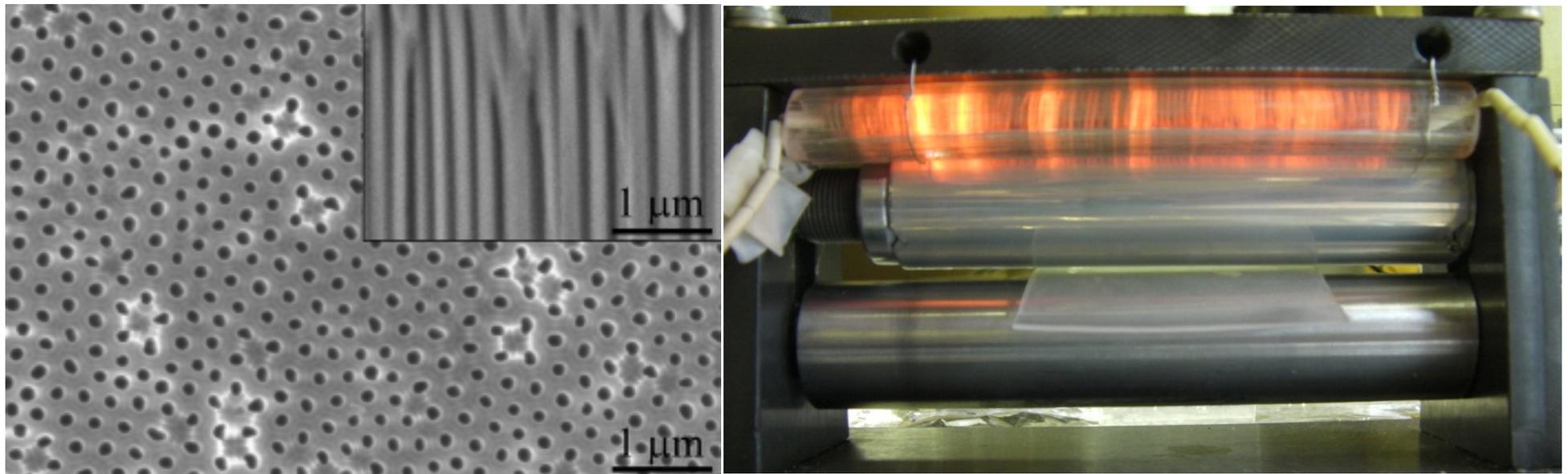


Одномерные реакторы

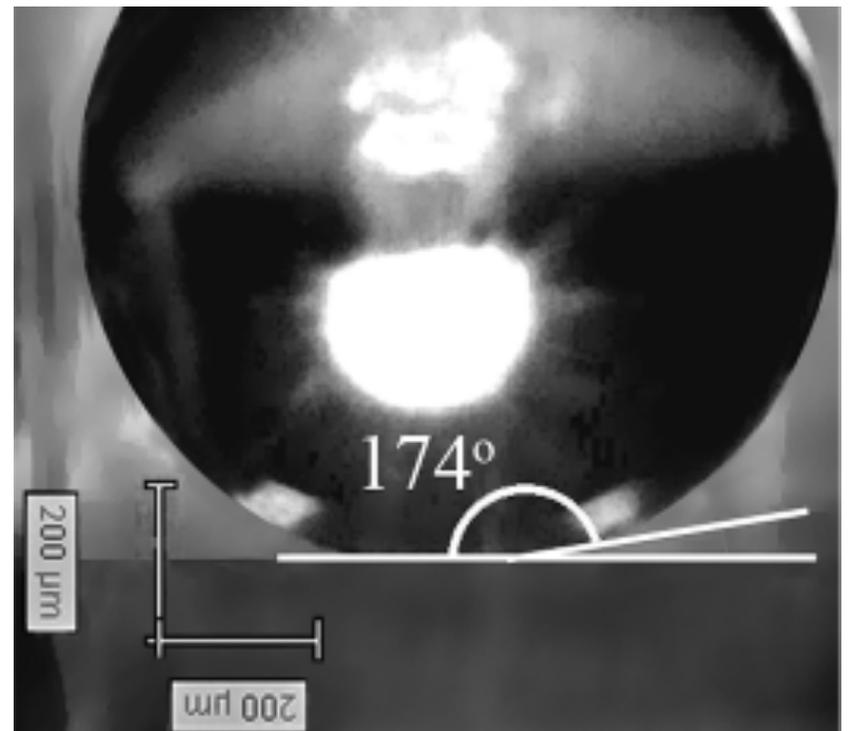
↓ карбонил железа, ...

Магнитный нанокompозит

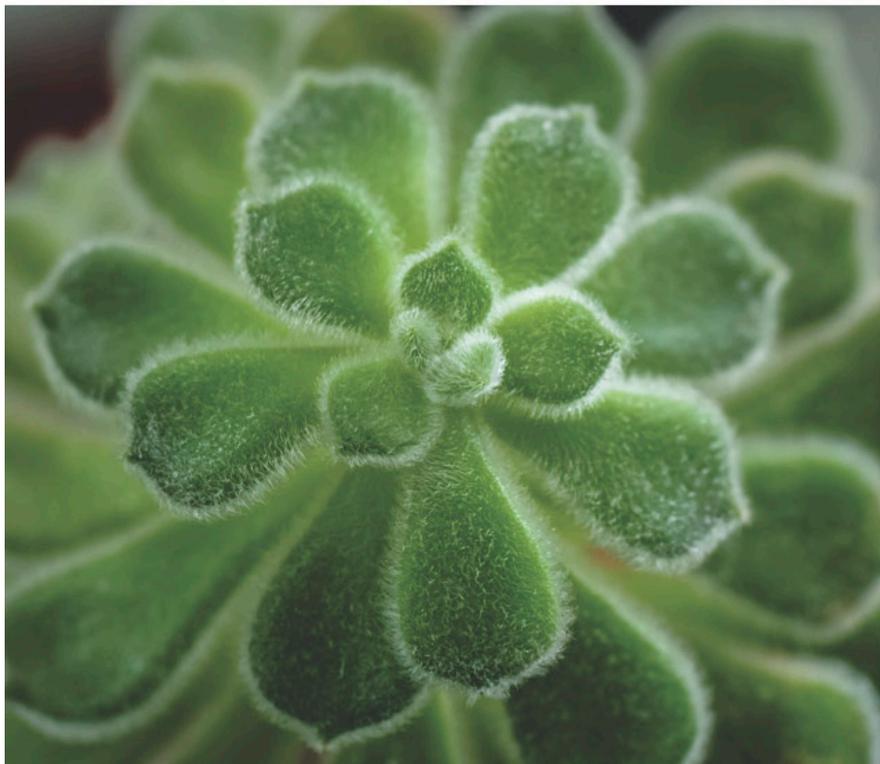
# Мембраны пористого оксида алюминия



Микрошероховатости  $L_1=5-10$  мкм  
Расстояние между порами  $L_2= 300-500$   
нм, диаметр пор 100-250 нм  
+разделение нефтепродуктов  
+опреснение воды  
+термокаталитические сенсоры



# Эффект лотоса



# Микро- и наночастицы

## Наночастицы:

- Особые физические и химические свойства (оптические, магнитные, каталитические, сенсорные, биологические...)
- Формирование сверхрешеток
- Широкое применение в научно – исследовательских и практических целях (устройства записи и отображения информации, наномедицина, сенсорика, катализ, фотокатализ, супергидрофобные поверхности, химические источники тока, ...)

## Микрочастицы:

- Строительные блоки для упорядоченных микропористых сред,
- Носители и «концентраторы» наночастиц (коллоидосомы, нанокомпозиты),
- Широкое применение в научно – исследовательских и практических целях

## Способы получения:

- Химические методы гомогенизации
- Физические методы
- Биологические методы
- Самосборка (самоорганизация)

**Варьируемая полоса  
плазмонного резонанса  
позволяет получать сигнал от  
большого числа объектов**

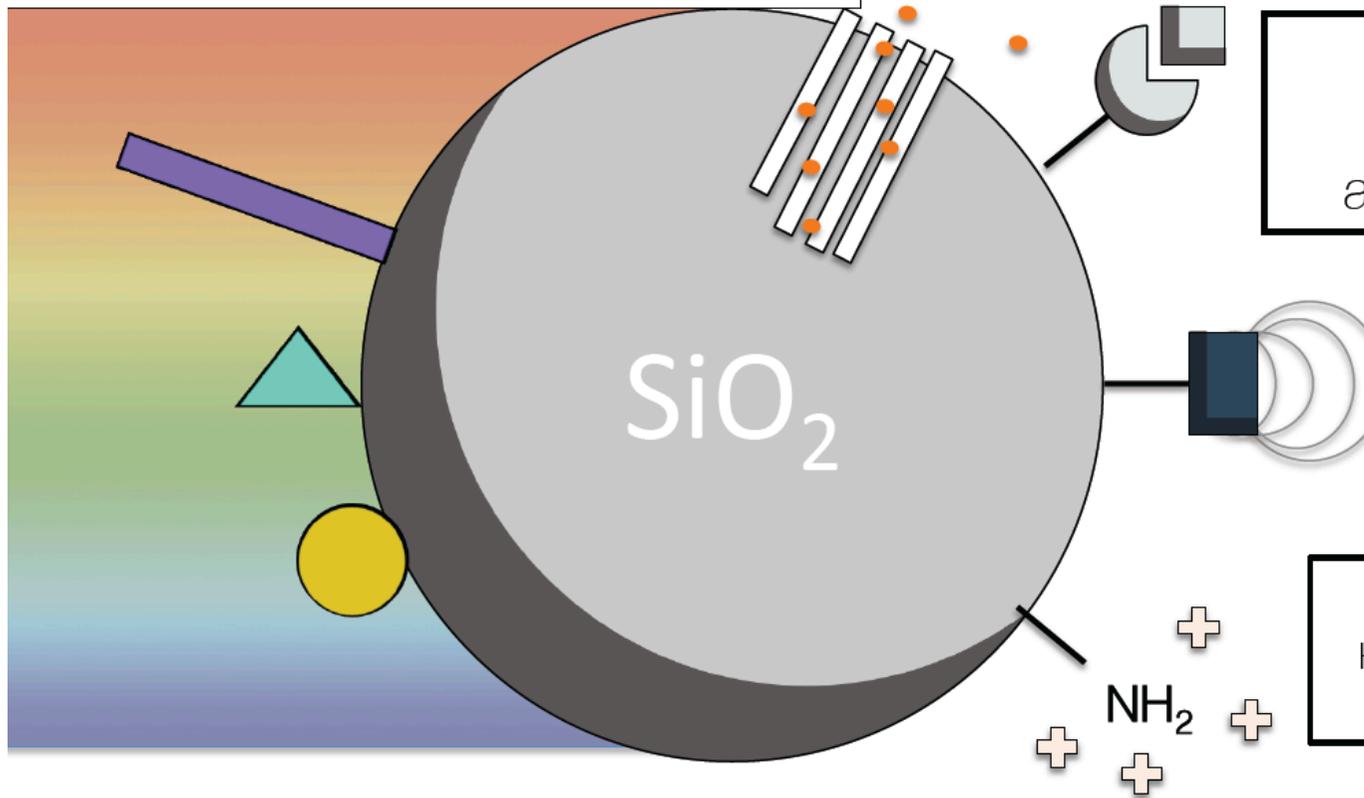
## **Возможные функции**

Пористость  
(газовые сенсоры)

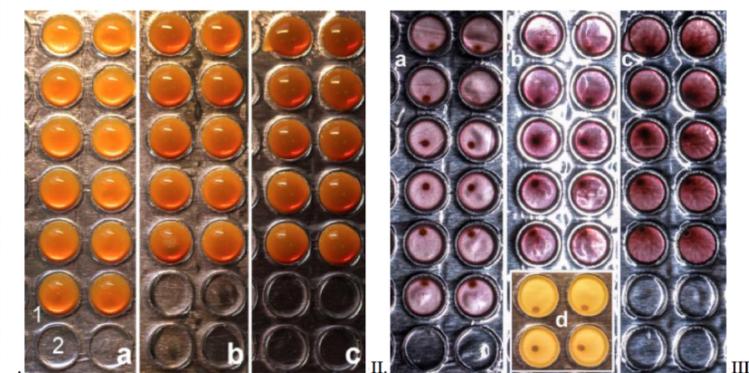
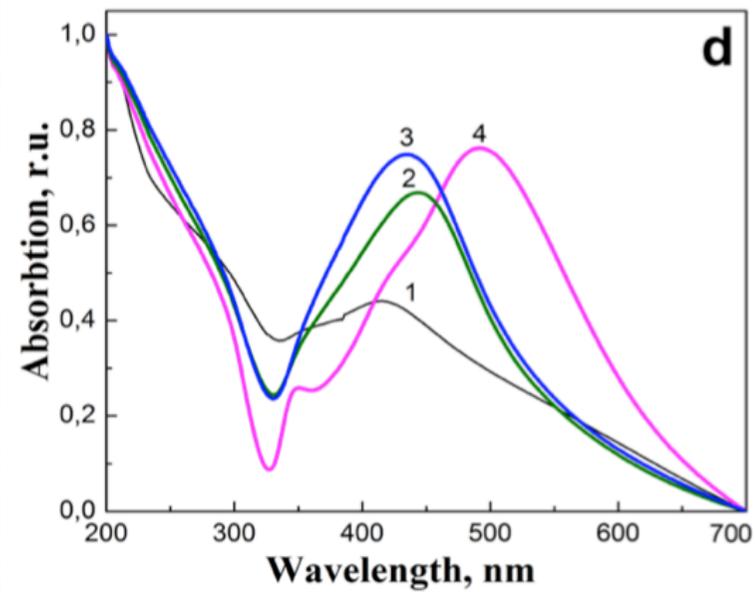
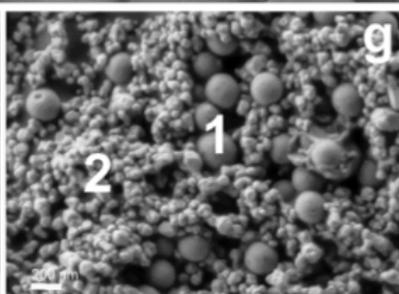
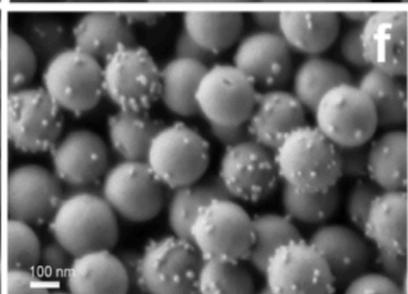
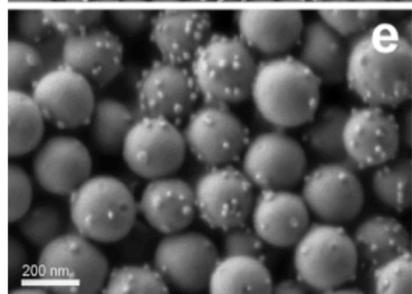
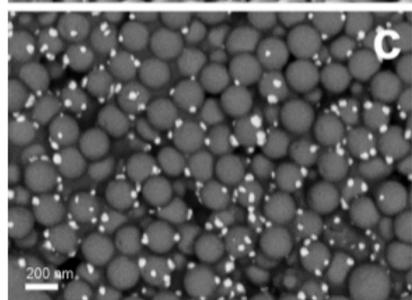
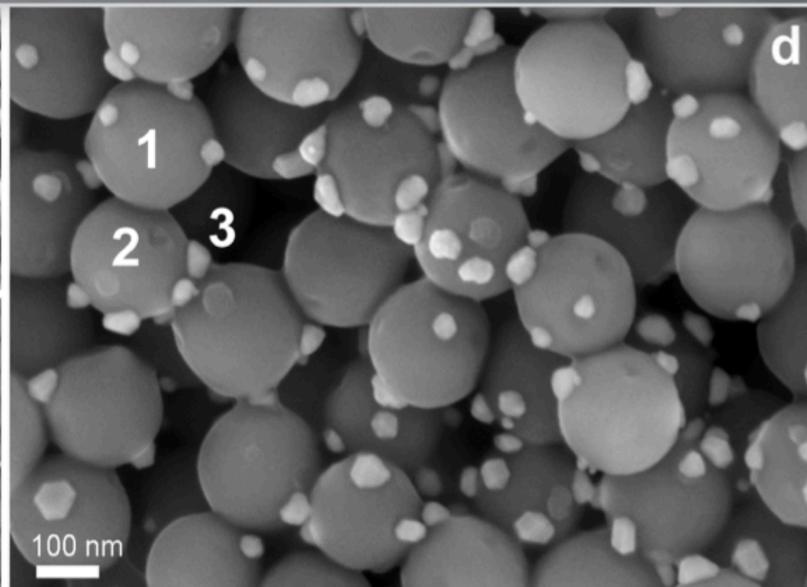
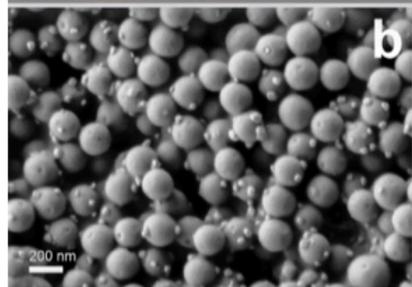
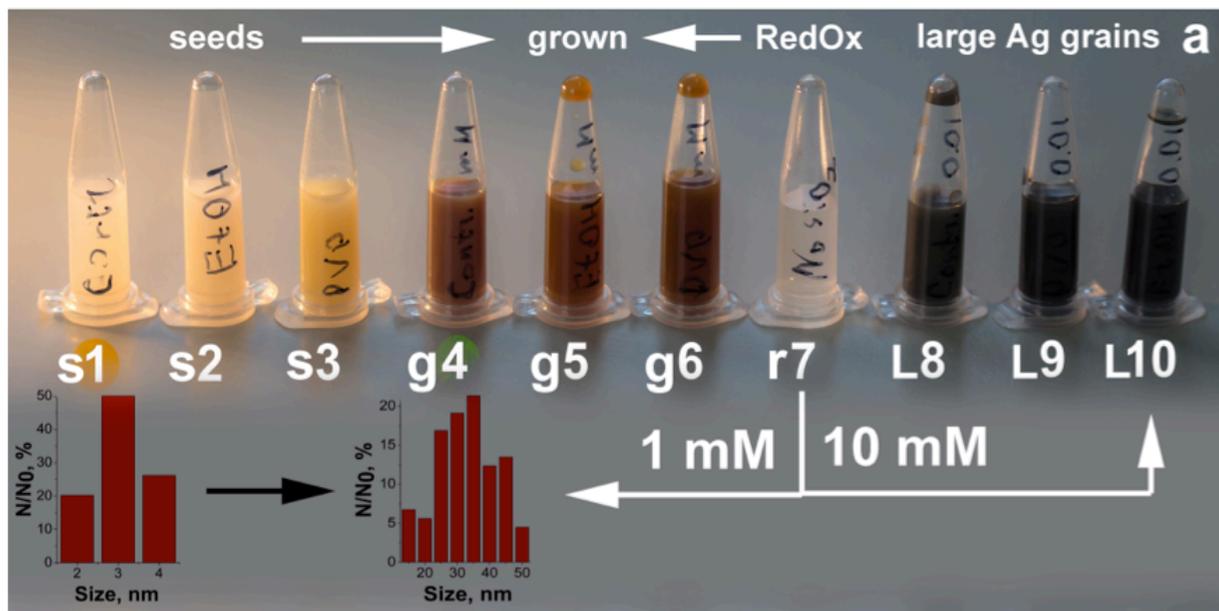
Антиген-антитело  
(селективный захват  
аналитов из раствора)

Магнитные свойства  
(магнитная  
сепарация)

Заряд поверхности и  
наличие функциональных  
групп



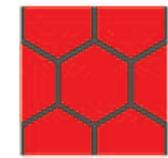
**3**



RSC Adv., 2015

# Кривое зеркало из микрозеркал

- resist
- $\text{SiO}_2$
- Si
- Cr
- Au



(top view)

PR masking



Si etch



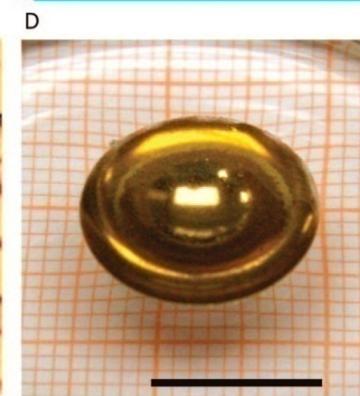
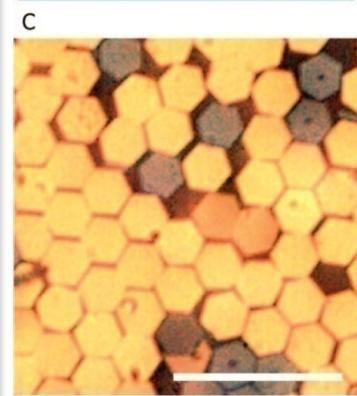
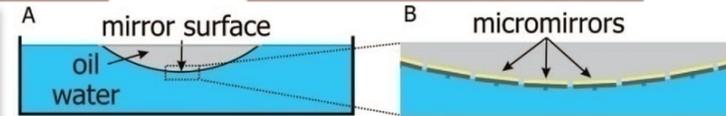
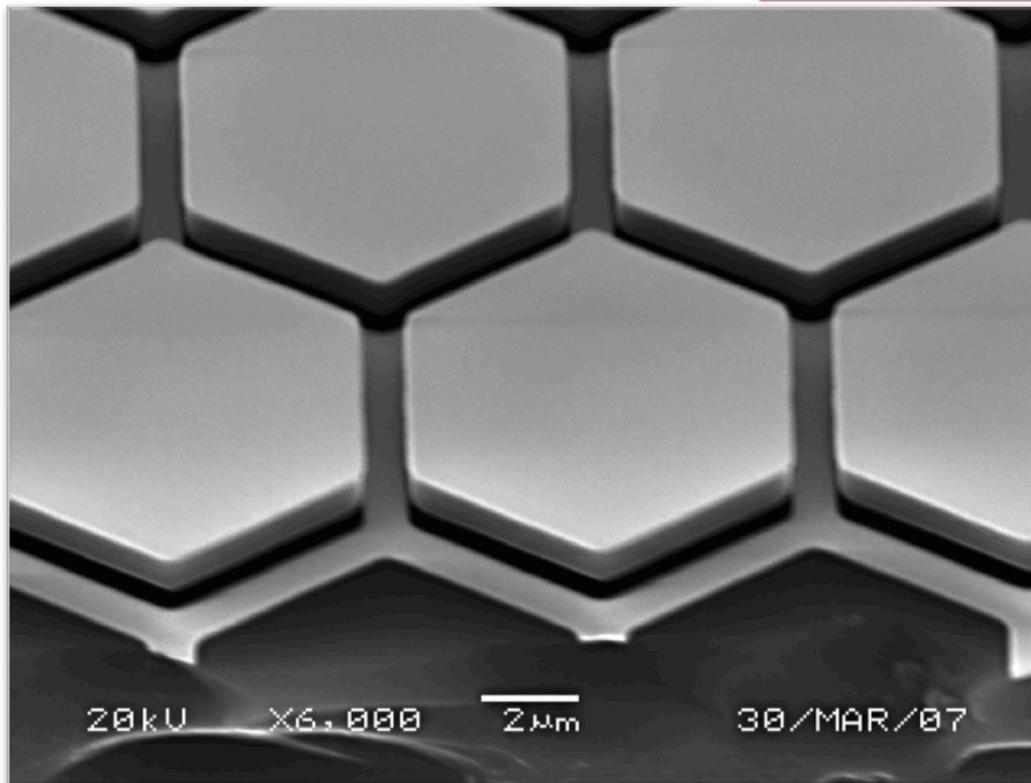
$\text{SiO}_2$  etch



Cr/Au Evaporation



release by sonication



# Современные «вызовы»

- Медицина, диагностика, фармацевтика
- Экология, сенсорика
- Энергетика, нефтепереработка, альтернативная энергетика
- Информационные технологии, мобильная электроника
- Нейробиологический интерфейс
- Авиация, космос
- Строительство
- .....

# Нанотехнологии в будущей повседневной жизни

Краска с наночастицами,  
предотвращающими коррозию

Термо-хромное стекло,  
регулирующее поток света



Органические  
светоиспускающие  
диоды (OLED) для  
дисплеев

Фотовольтаическая  
пленка, превращающая  
свет в электричество

Светоиспускающие диоды  
(LED) по своей мощности  
уже могут соревноваться с  
лампами накаливания

Оконные стекла со  
специальным покрытием  
против царапин и  
эффектом лотоса

Меню на  
электронной плате

Нанотрубки для  
дисплеев новых  
ноутбуков

Ткани со специальным  
покрытием против  
пятен

Пьезоподставки  
исключают  
нежелательные вибрации

Тазобедренные суставы,  
сделанные из  
биосовместимых  
материалов

Шлем находится в  
контакте с владельцем

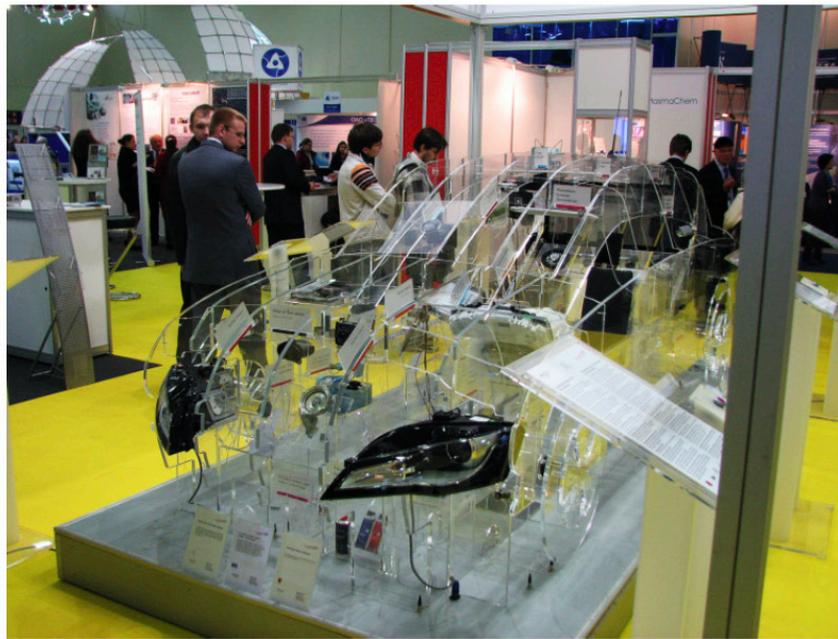
Умная одежда измеряет  
пульс и дыхание

Рама из маркерных  
трубок при всей своей  
прочности легче пера

Топливные батареи снабжают  
энергией сотовые телефоны и  
транспортные средства

Магнитные слои для  
компактных  
запоминающих устройств

# Реальные нанотехнологии



(ВИАМ, академик Е.Н.Каблов)

# NANO > XI

НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!



<http://enos.nanometer.ru>