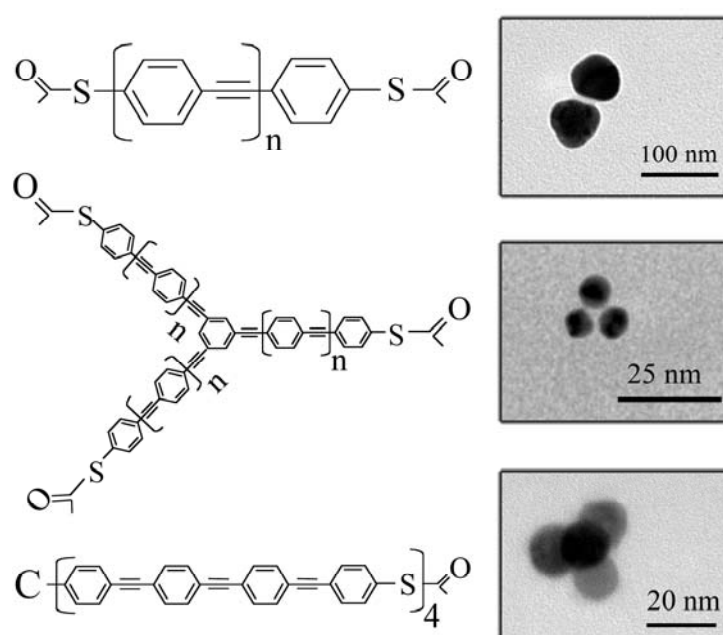


## 4. Процессы самосборки в наносистемах. Связывание наночастиц в блоки.

Размер современных микроэлектронных устройств вплотную приближается к пределу использования процессов литографии, что влечет за собой развитие областей нанотехнологии, связанных с объединением отдельных нанокристаллов в функциональные сети. Действительно, коллоидные системы, функционализированные самособирающимися монослоями, по сути, можно рассматривать как наноразмерные структурные элементы или взаимозаменяемые блоки для создания различных наномеханизмов и наноустройств. К сожалению, в настоящее время возможность манипуляции одиночными наночастицами весьма ограничена, а следовательно, ограничен и круг синтезируемых объектов. Альтернативным подходом к организации сложных систем из отдельных элементарных блоков может служить самоорганизация или самосборка. Контроль процессов самоорганизации является сложной задачей, зачастую требующей понимания не только межчастичных взаимодействий, но и многих других физико-химических аспектов, как, например, конфигурация электронной плотности на поверхности наночастиц и их агрегатов, упругость и деформируемость частицы, кинетические факторы, и т.д. С другой стороны, управление процессами самосборки обеспечивает мощный инструмент для создания структурированных систем на молекулярном и нанометровом уровне.

Так, формирование сложной системы из нескольких наночастиц оказывается

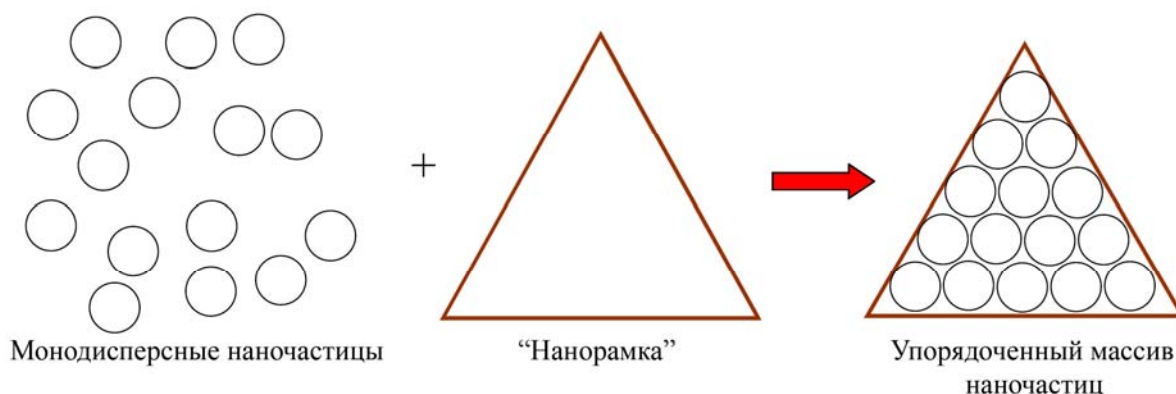


**Рис. 4.1.** Схема метода пространственного упорядочения наночастиц с использованием связующих агентов, содержащих несколько функциональных групп.

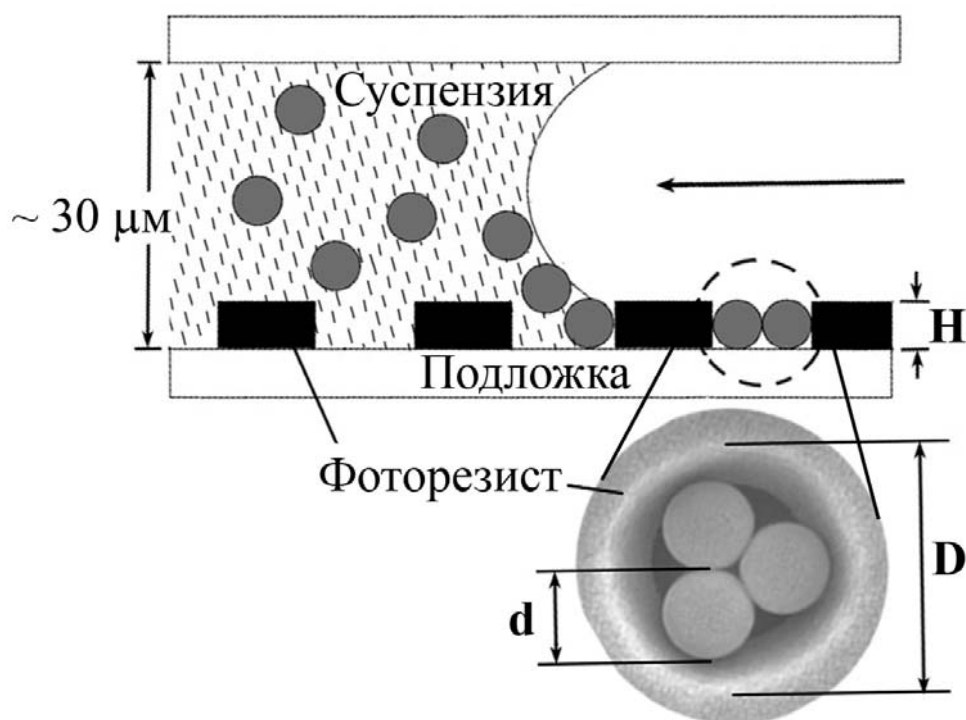
возможным при использовании связывающих молекул, формирующих своеобразные “мостики” между наночастицами. Этот метод позволяет связать две, три, или более наночастиц в единый блок, который впоследствии можно использовать для построения более сложных систем (рис. 4.1). В качестве связующего агента, также может выступать молекула полимера, имеющая функциональные группы. В этом случае полимер выступает в роли своеобразного “цемента”, объединяющего нанокристаллы-“кирпичи” в единую конструкцию. Этот же подход можно использовать для сборки сложных наноструктур из отдельных наночастиц различного диаметра и химического состава с использованием блок-сополимеров, имеющих различные функциональные группы.

Развитие этой области легло в основу так называемого “биологического наноконструктора”, основанного на использовании биомолекул для сборки сложных конструкций из наночастиц. В качестве простейшего примера такого конструктора можно привести самосборку наноструктур на основе одиночных молекул ДНК, привитых к наночастицам. Такие частицы будут соединяться только с теми частицами, которые несут комплементарную молекулу ДНК, прочно связываясь с образованием двойной спирали. Причем для этого частицы даже не надо специально направлять друг на друга – они сами находят свою “половинку”, свободно перемещаясь в жидкой фазе (коллоидном растворе). Комбинируя молекулы ДНК, привитые к различным наночастицам, можно создавать достаточно сложные наноструктуры. Считается, что в будущем этот подход позволит использовать механизмы, работающие при строительстве составных частей живых организмов из отдельных компонентов в живой природе.

Другим подходом к контролируемому объединению наночастиц в упорядоченные структурные блоки является пространственное ограничение системы (т.е. зоны формирования блока, рис. 4.2). Обычно в качестве ограничивающего “шаблона” используют пористые материалы с заданным диаметром микро- и мезо- и макропор или



**Рис. 4.2.** Схема метода пространственной организации наночастиц с использованием пространственного ограничения системы.




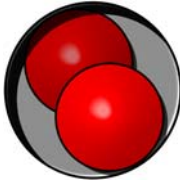


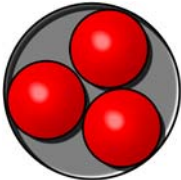




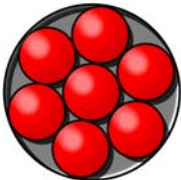
**Рис. 4.3.** Принципиальная схема реализации метода пространственной организации частиц с использованием пространственного ограничения системы.

искусственно сформированные (например, с использованием литографии) пленки с определенным рельефом поверхности. Необходимым требованием к самоупорядочению наночастиц в нанополостях является их монодисперсность.

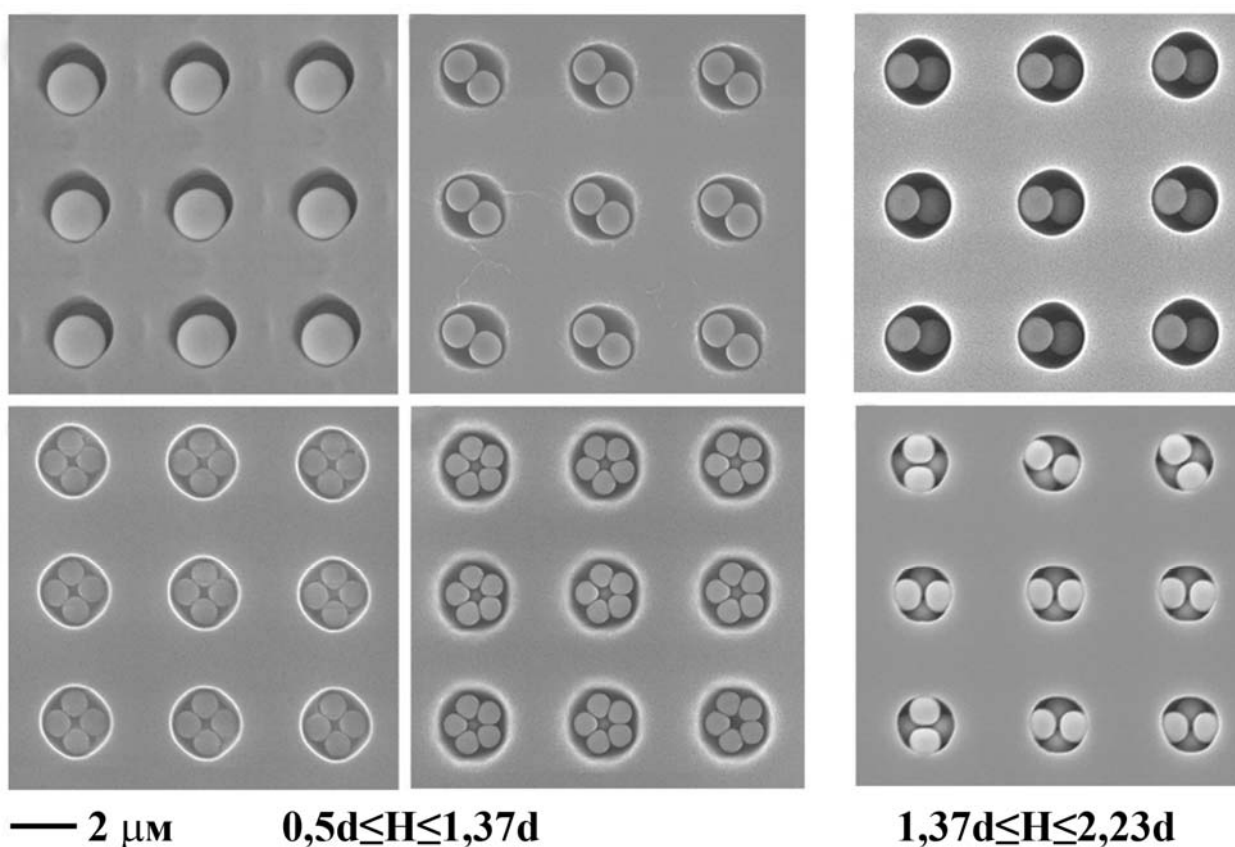
Примером реализации такого подхода может служить организация коллоидных микросфер полистирола в пленках фоторезиста с предварительно сформированным цилиндрическими полостями диаметром  $\sim 2 \text{ мкм}$ . Для осаждения коллоидных частиц на подложку суспензию пропускают в узком канале над пленкой, как показано на рис. 4.3. При этом в области мениска над полостью в слое фоторезиста происходит формирование микрокапли, содержащей некоторое количество микросфер, и частицы из мениска переходят в полости на поверхности пленки.

Подбор концентрации коллоидных частиц и скорости движения раствора позволяет добиться полного заполнения отверстий микрочастицами. При этом соотношение диаметра микросфер ( $d$ ) с диаметром ( $D$ ) полости определяет количество и тип организации частиц в поре, а направление потока позволяет контролировать ориентацию блоков микроструктур. Действительно, расчет строения формируемых структур из простейших соображений геометрии показывает, что при малых соотношениях диаметра микрочастиц с размером отверстия ( $1,00 \leq D/d \leq 2,00$ ) в поре будет находиться только одна частица; при  $2,00 \leq D/d \leq 2,15$  – две; при  $2,15 \leq D/d \leq 2,41$  – три, и т.д. При этом структура агрегата и тип упаковки частиц в полости подложки полностью определяется соотношением  $D/d$ . Если высота отверстия ( $H$ ) значительно превышает диаметр частицы

**Таблица 4.1.** Типы организации сферических частиц в цилиндрических полостях в зависимости от отношения диаметра сфер ( $d$ ) к диаметру ( $D$ ) и глубине полости ( $H$ ).

$D/d$	Однослойные структуры ( $0,5d \leq H \leq 1,37d$ )		Двуслойные структуры ( $1,37d \leq H \leq 2,23d$ )	
1,00 – 2,00	одионочная частица		Димер	
2,00 – 2,15	димер		Тетраэдр	
2,15 – 2,41	треугольник		Окраэдр	
2,41 – 2,70	квадрат		Четырехугольная антипризма	
2,70 – 3,00	пятиугольник			
3,00 – 3,30	центрированный шестиугольник			

(точнее, если центр массы второй частицы оказывается ниже уровня поверхности пленки) становится возможным образование двуслойных структур. Возможные типы организации частиц в полостях пленки представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.1. Следует отметить некоторое отклонение экспериментальных результатов по заполнению полостей пленки от теоретических расчетов. В первую очередь, это связано со значительными деформациями частиц в пространственно ограниченной зоне полости, которая, в свою очередь, объясняется уменьшением удельной поверхностной энергии системы за счет увеличения поверхности соприкосновения микросфер и стенок полости. Следует отметить, что управление процессами пространственной организации нанообъектов с использованием пространственно-ограниченных систем оказывается возможным только при малых



**Рис. 4.4.** Микрофотографии пространственно-организованных систем микрочастиц в полостях пленок фоторезиста с различными соотношениями диаметра микросфер ( $d$ ) к диаметру ( $D$ ) и глубине полости ( $H$ ).

соотношениях  $D/d$ . При больших значениях  $D/d$  (порядка 10 и более), а также при отсутствии рельефа поверхности можно создать структуры с плотнейшей гексагональной упаковкой элементов (одно- или многослойной). Такие структуры были получены из микро- и наносфер, диаметр которых составляет от 2 до нескольких сотен нанометров, а их строение во многом подобно строению кристаллов.

#### Контрольные вопросы

1. Какие преимущества может дать возможность получать блоки или массивы наночастиц с самопроизвольно возникающей упорядоченностью? В каких областях это может быть использовано?
2. Какие приемы используются для создания блоков из заданного количества наночастиц в растворах?
3. Каким образом можно получить блоки, состоящие из заданного количества наночастиц и обладающие заданной структурой, на подложках?
4. Микросферы радиусом 300 нм образуют блоки в форме правильных треугольников в цилиндрических выемках, причем каждый из шариков касается соседних шариков и стенок выемки. Рассчитайте радиус цилиндрических выемок, при условии, что деформация шариков пренебрежимо мала.

5. Какой радиус могут иметь микросферы для того, чтобы образовать блоки в форме правильных тетраэдров в цилиндрических выемках радиусом 1 мкм (все шарики касаются друг друга и боковых стенок выемки)? Какой должна быть минимальная глубина цилиндрической выемки, чтобы шарики помещались в ней полностью при условии, что деформация шариков пренебрежимо мала?

#### **Задания для самостоятельной работы**

1. Придумайте или найдите в Интернете (в том числе, на сайте **www.nanomemer.ru**), как явление, позволяющее объединять наночастицы в блоки с помощью биомолекул, может быть использовано в биохимическом анализе (например, можно поискать по ключевым словам *plasmon*, *molecular ruler*).
2. Придумайте, найдите в Интернете (например, на сайте **www.nanomemer.ru**) или в дополнительной литературе способ получения микросфер (не важно, из какого материала) с контролируемым радиусом 100-1000 нм и очень узким распределением по размерам, которые бы могли быть использованы для получения массивов, приведенных на рис. 4.4.

#### **Рекомендуемая литература**

<http://www.pnas.org/cgi/content/full/104/8/2667>

[http://www.nanometer.ru/2007/03/05/fotonnie\\_kristalli.html](http://www.nanometer.ru/2007/03/05/fotonnie_kristalli.html)