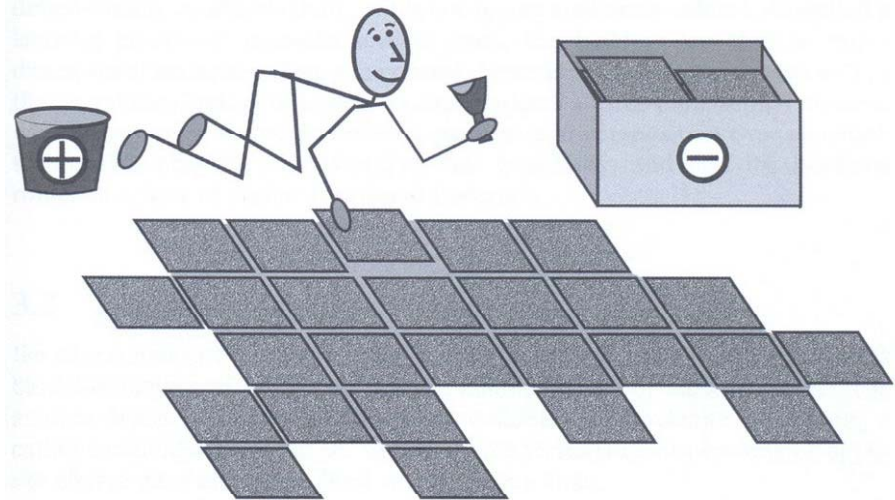
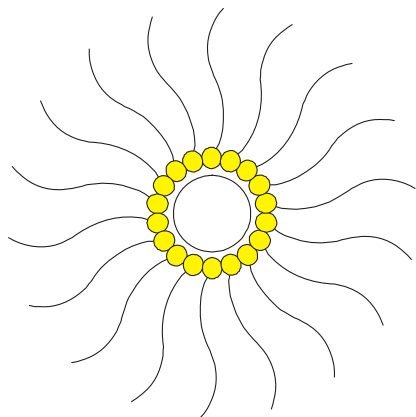


Послойная сборка

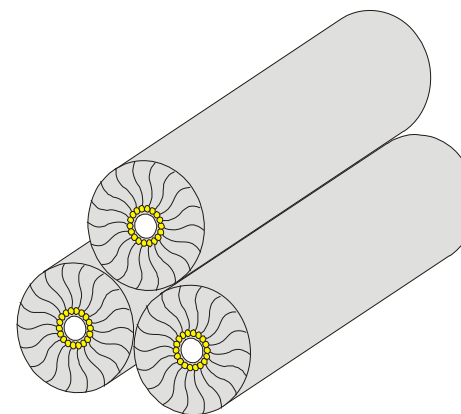
- Что это такое?
- Примеры из наномира
- Основные способы послойной сборки
- Практическое использование

Building
Layer
by Layer

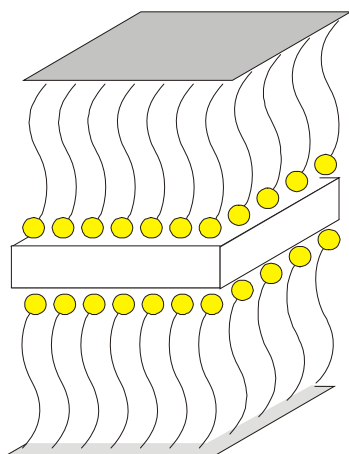




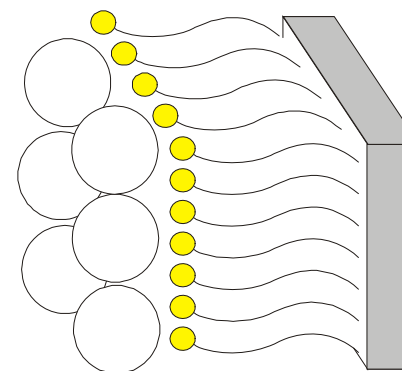
Обращенные мицеллы



Синтез в жидких кристаллах



Самособирающиеся слои



Пленки Лангмюра-Блоджетт

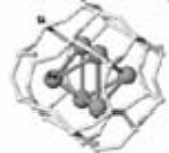
Наноструктуры

Нульмерные

Свободные кластеры
Стабилизированные кластеры, квантовые точки



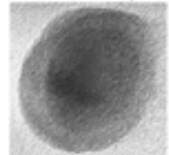
Кластеры в матрице



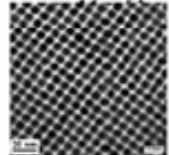
Наночастицы в нанореакторах



Наночастицы в оболочке



Самоорганизованные наноструктуры

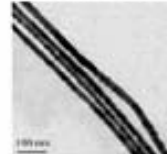


Неупорядоченные наночастицы в матрице

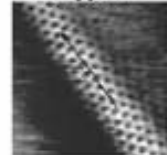


Одномерные

Нанонити



Нанотрубки



Нанопояса

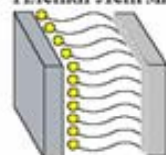


Наностержни

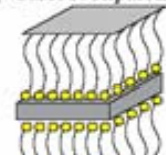


Двумерные

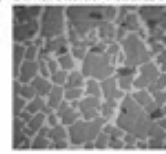
Тонкие пленки
Гетероструктуры
Пленки Ленгмюра-Блоджетт



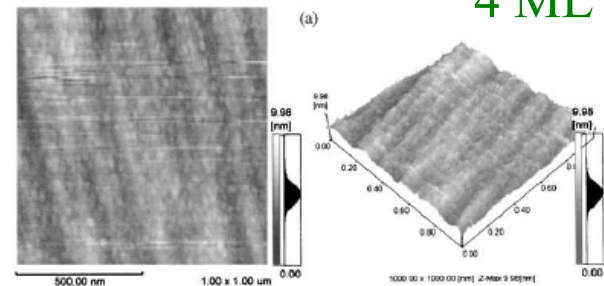
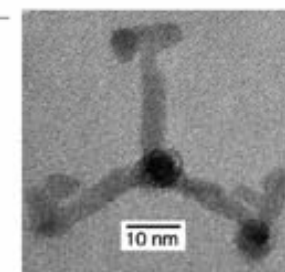
Самособирающиеся слои



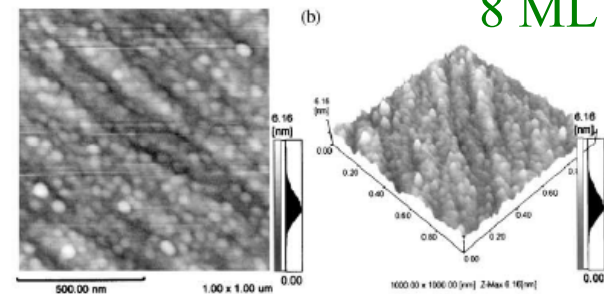
Нанопластины



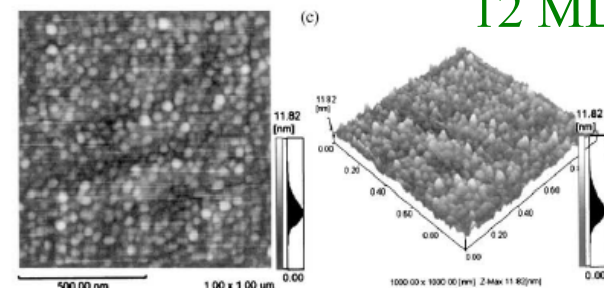
Сложные наноструктуры



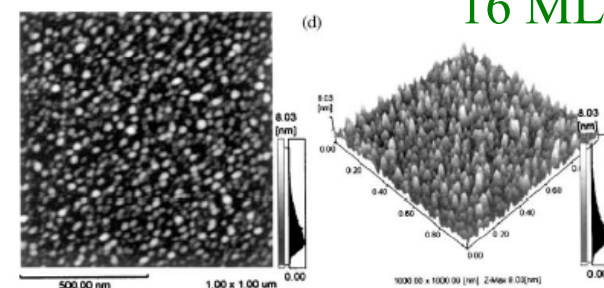
4 ML



8 ML



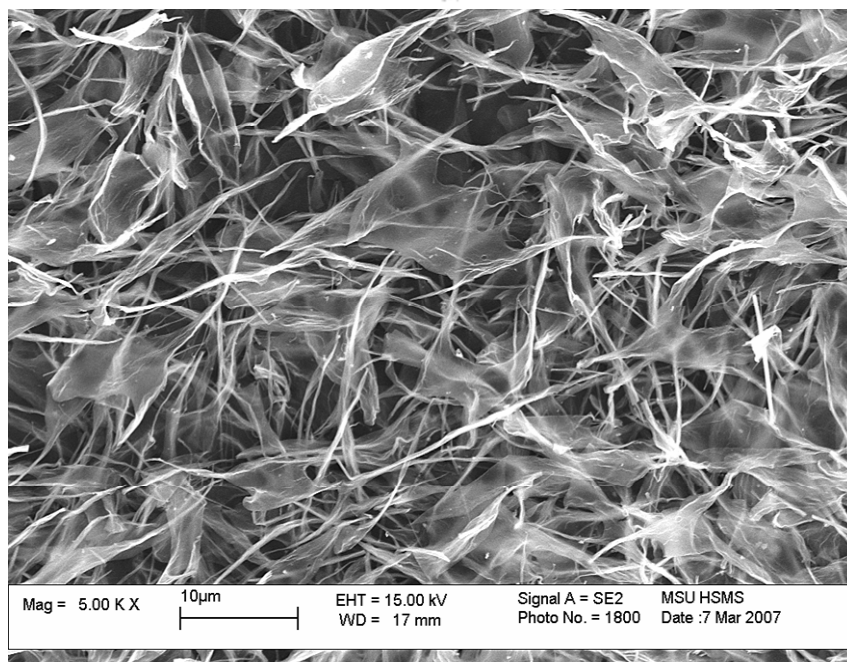
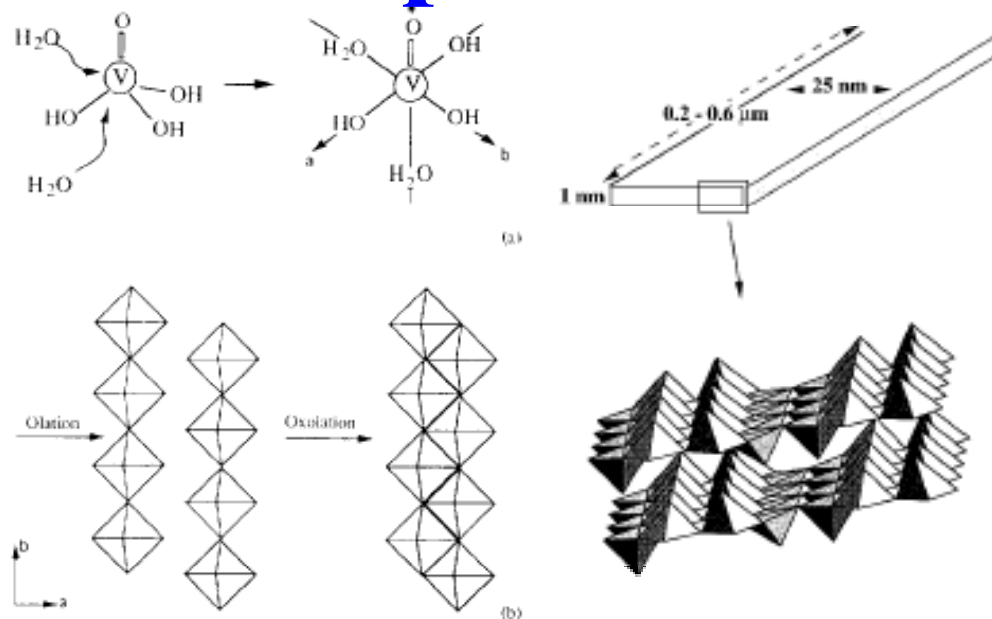
12 ML



16 ML

Самосборка и самоорганизация КТ

Ксерогели оксидов ванадия



(a)

Hydrated powder

(b)

Inelastic paste

(c)

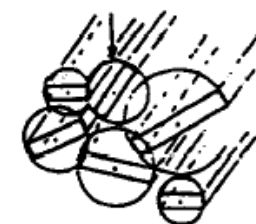
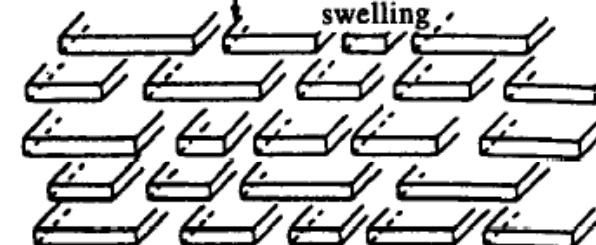
Thixotropic elastic gel

(d)

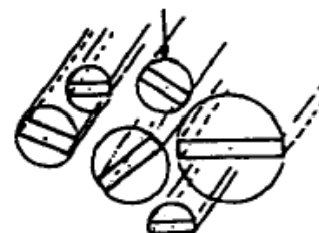
Viscous liquid



One dimensional swelling

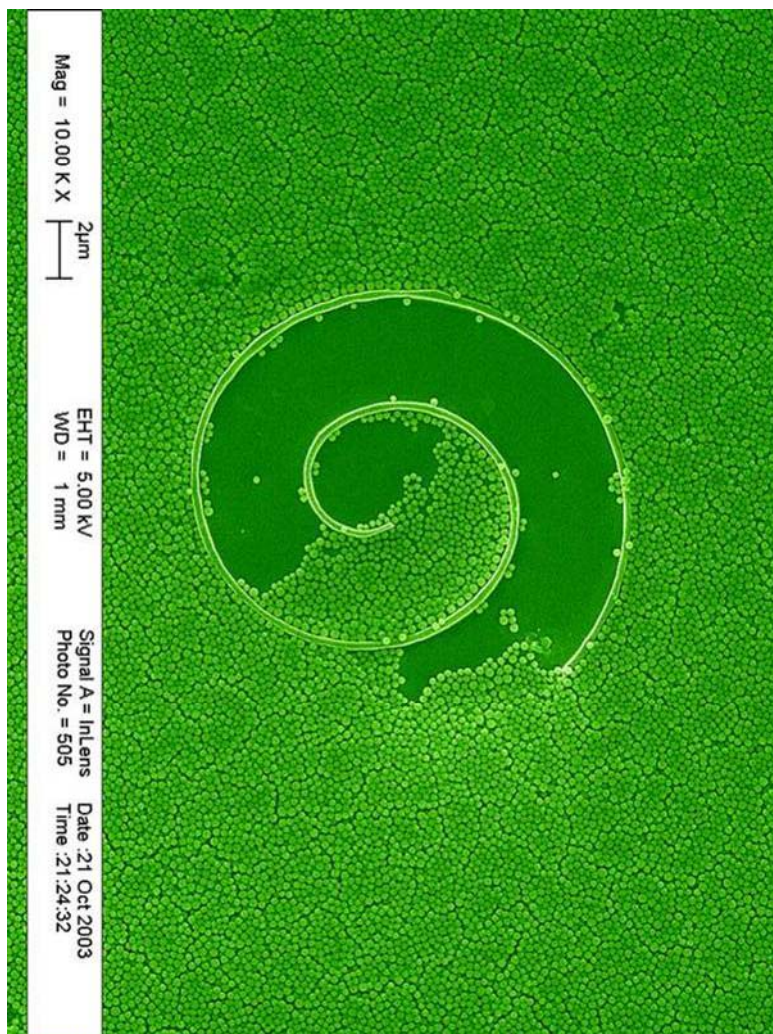


Cooperative rotation possible

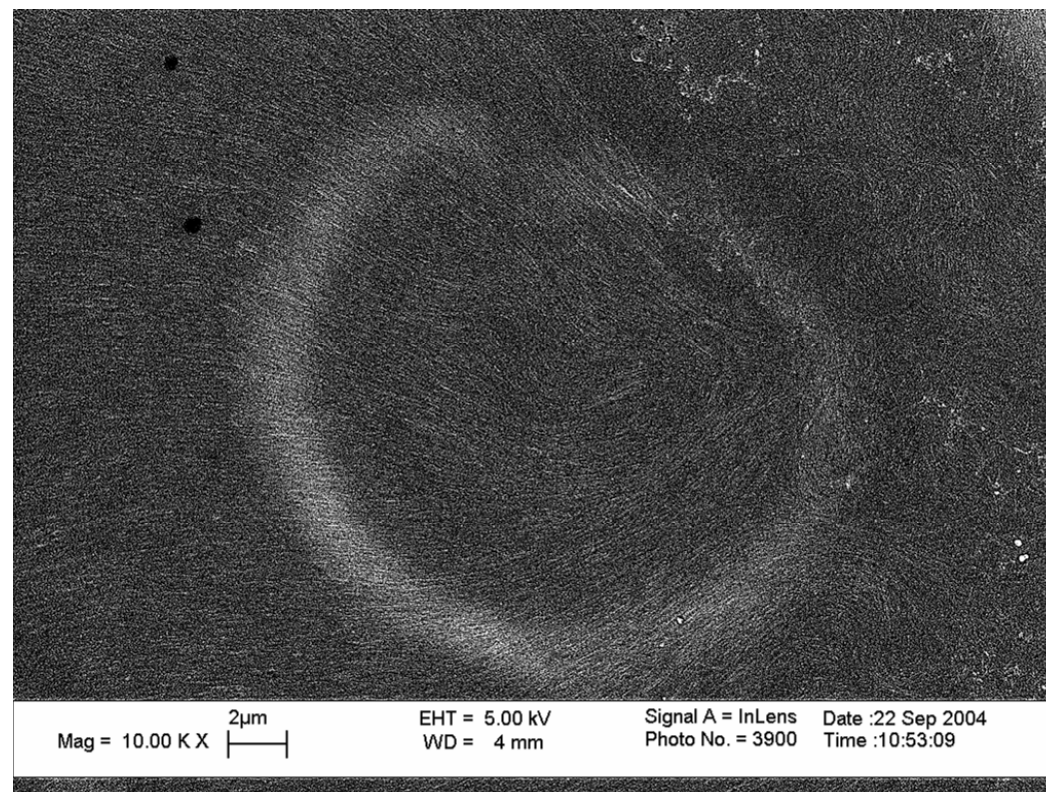


Free rotation possible

Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

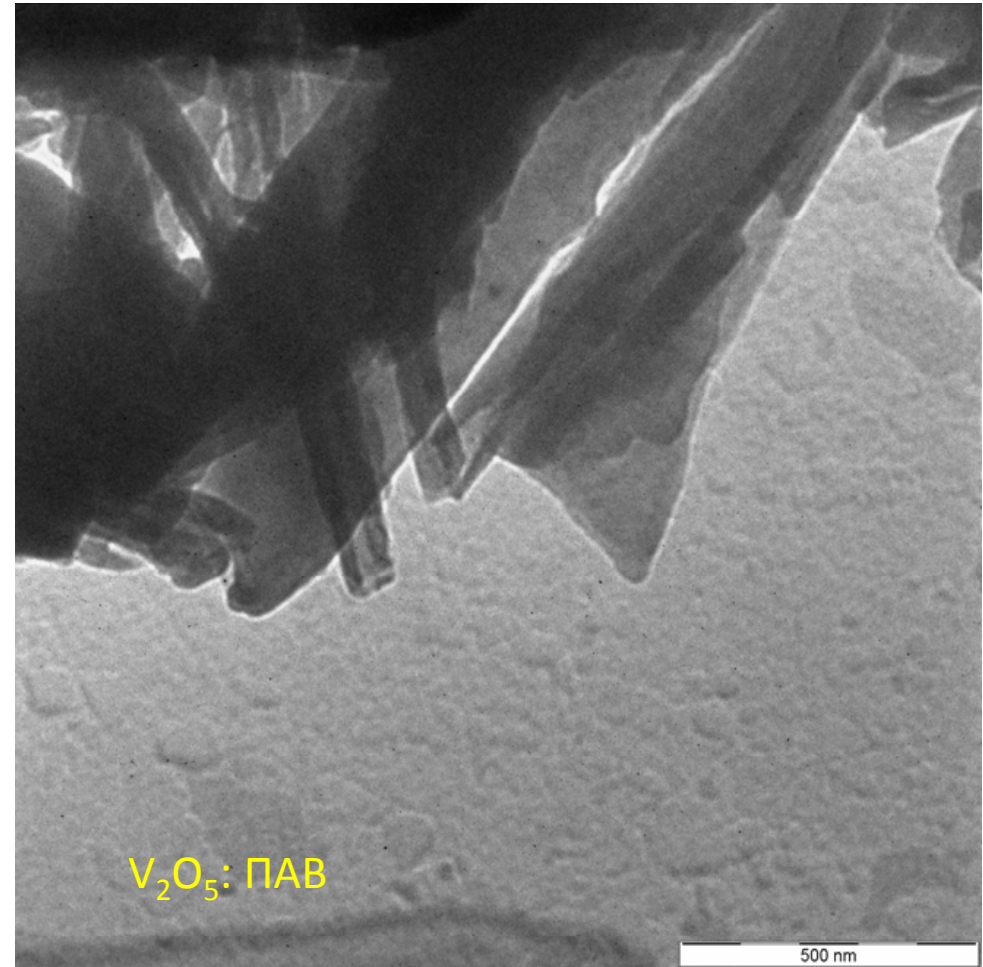
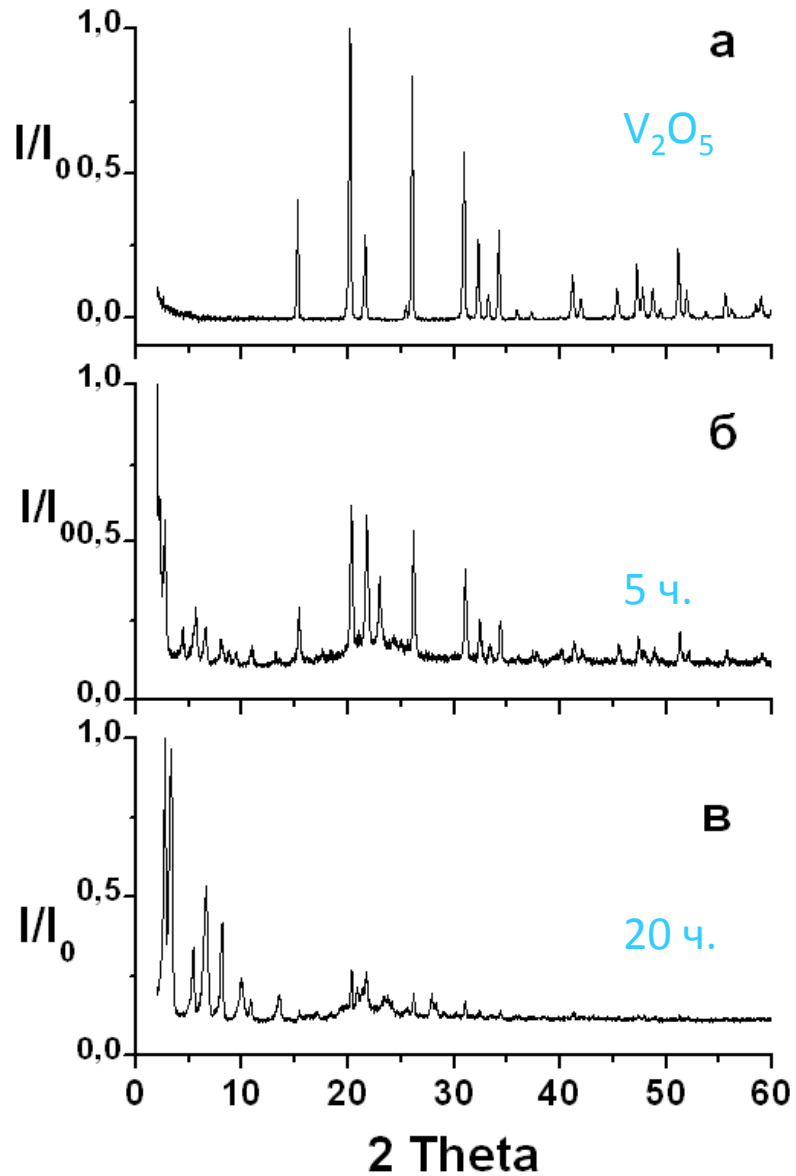


Микросферы SiO₂

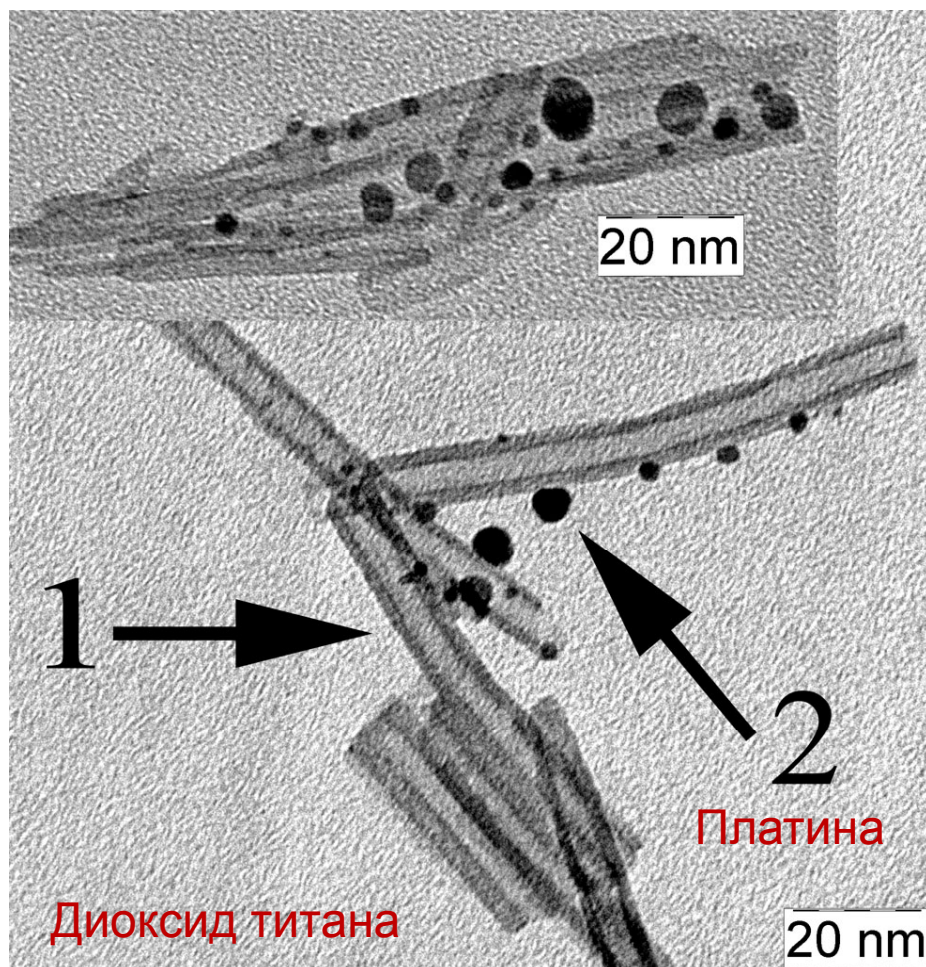


Лиотропные жидкие кристаллы V₂O₅

Прекурсоры нанотубуленов

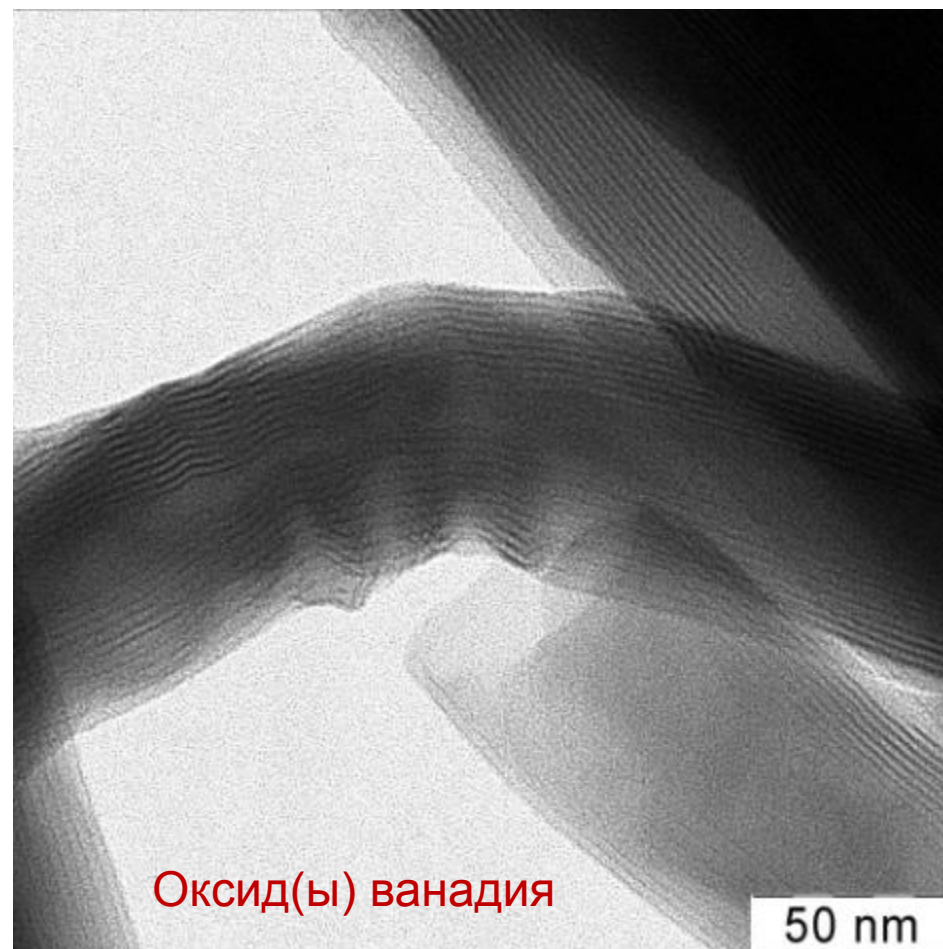


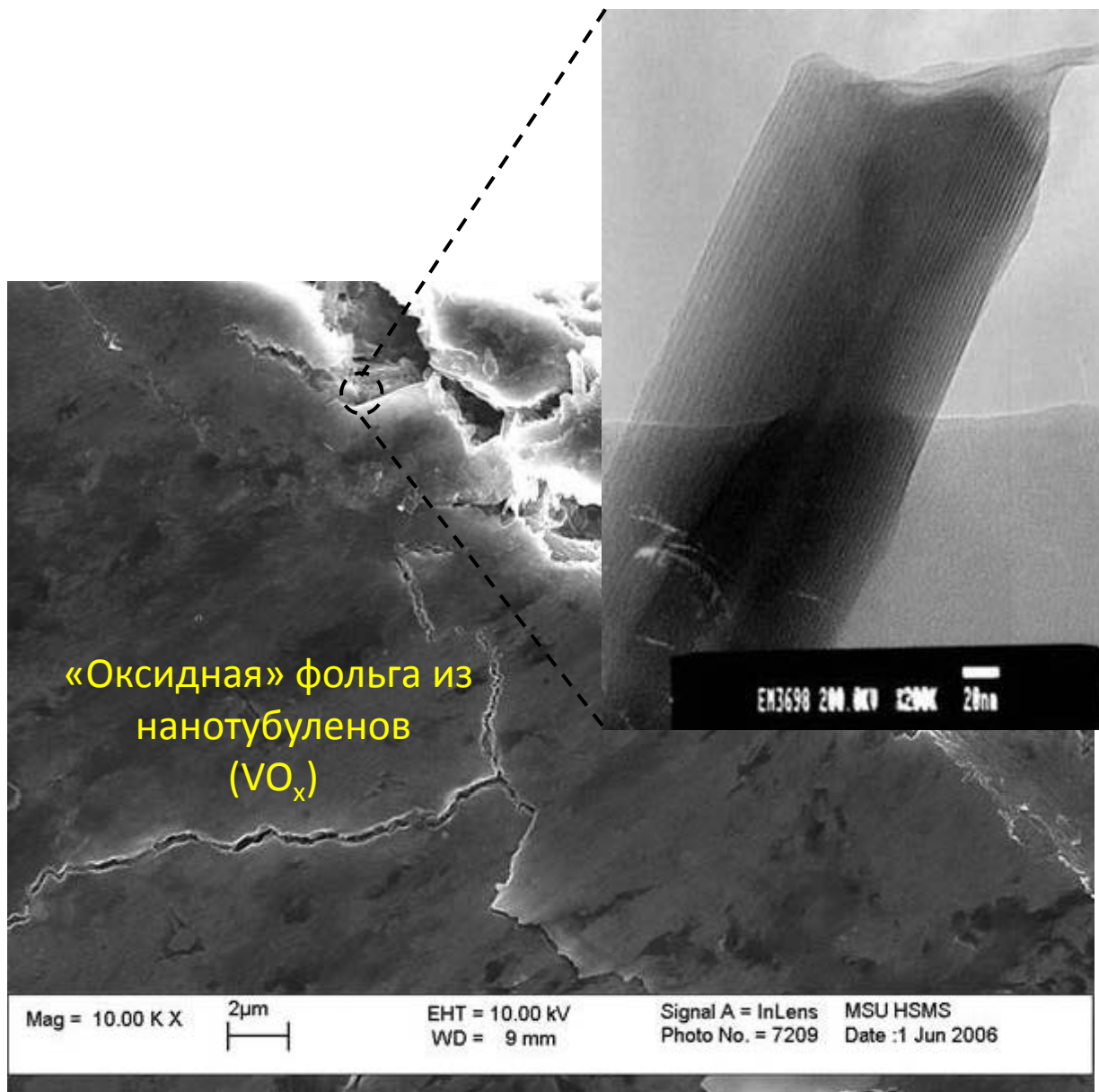
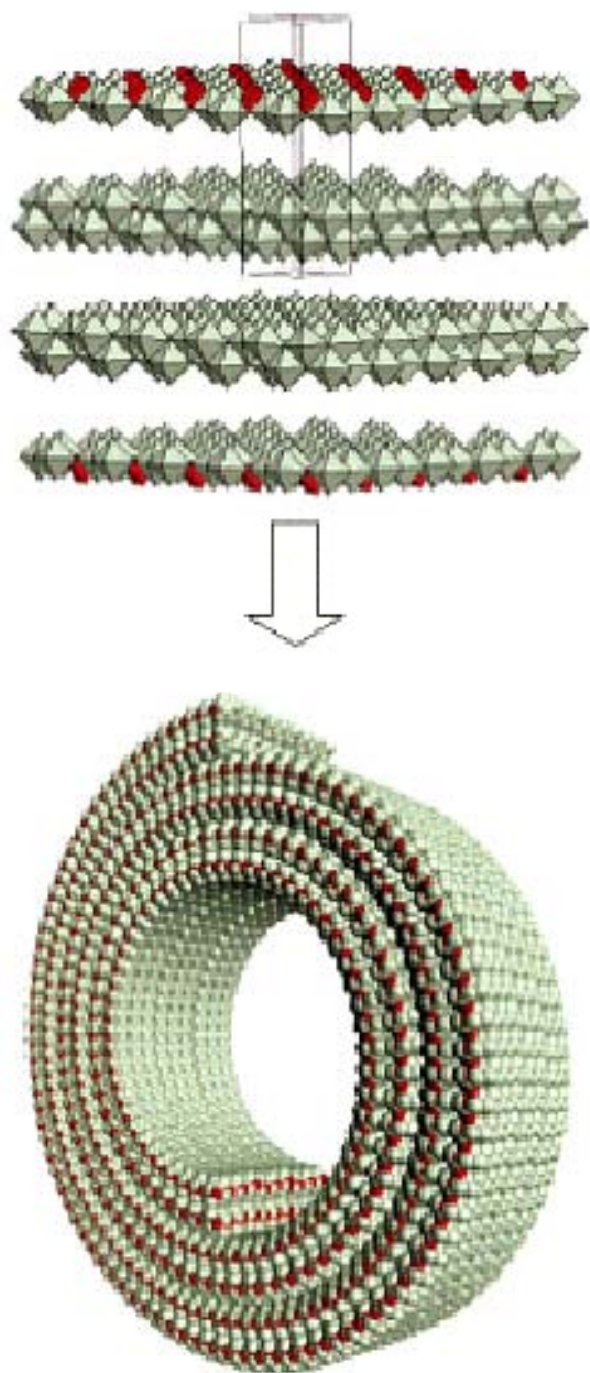
Неуглеродные нанотрубки



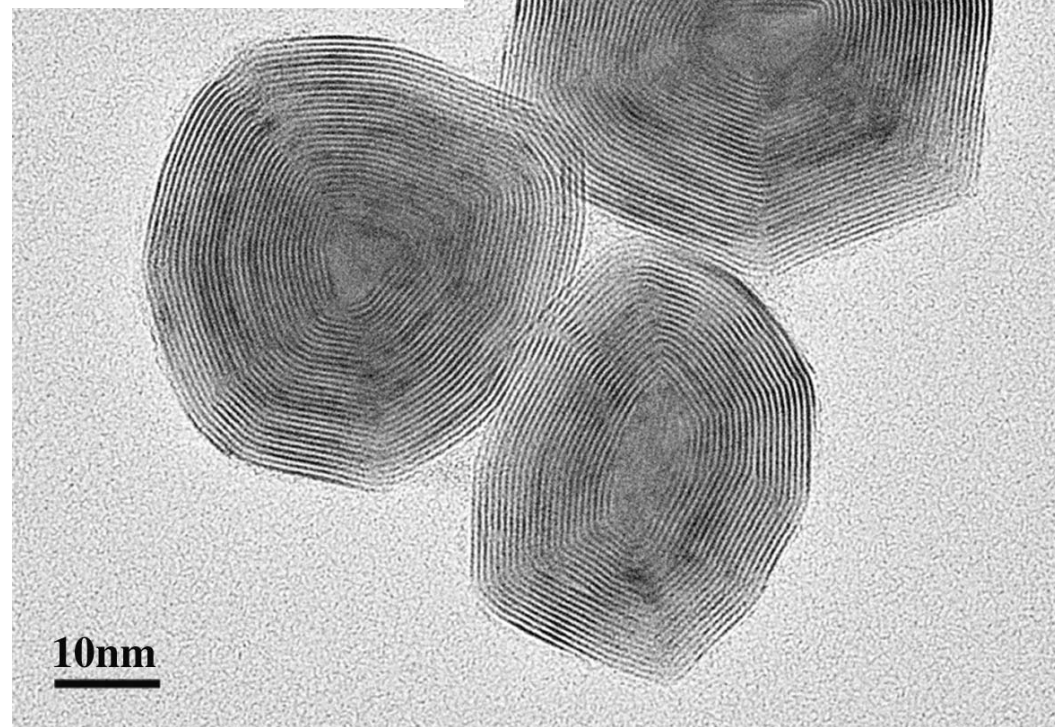
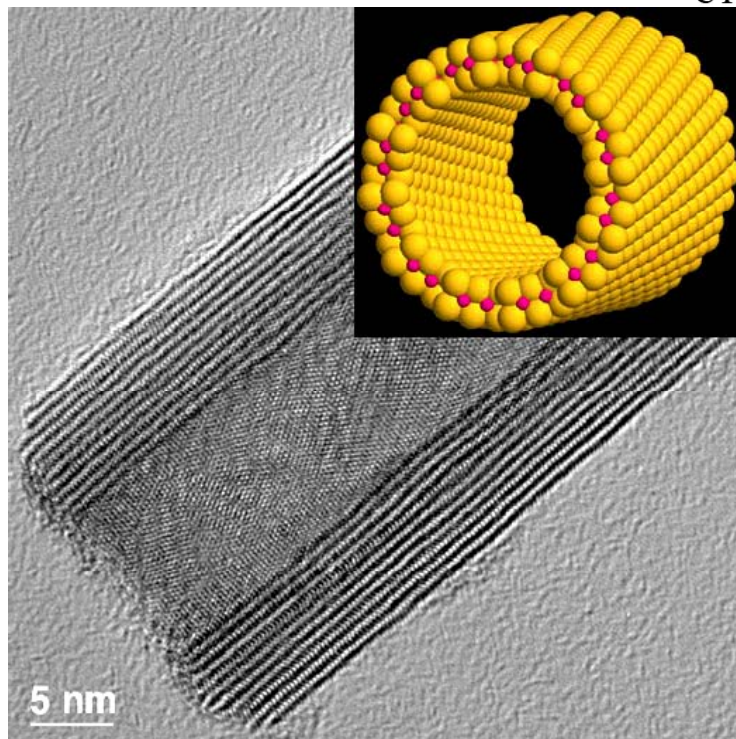
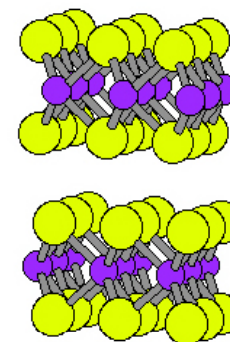
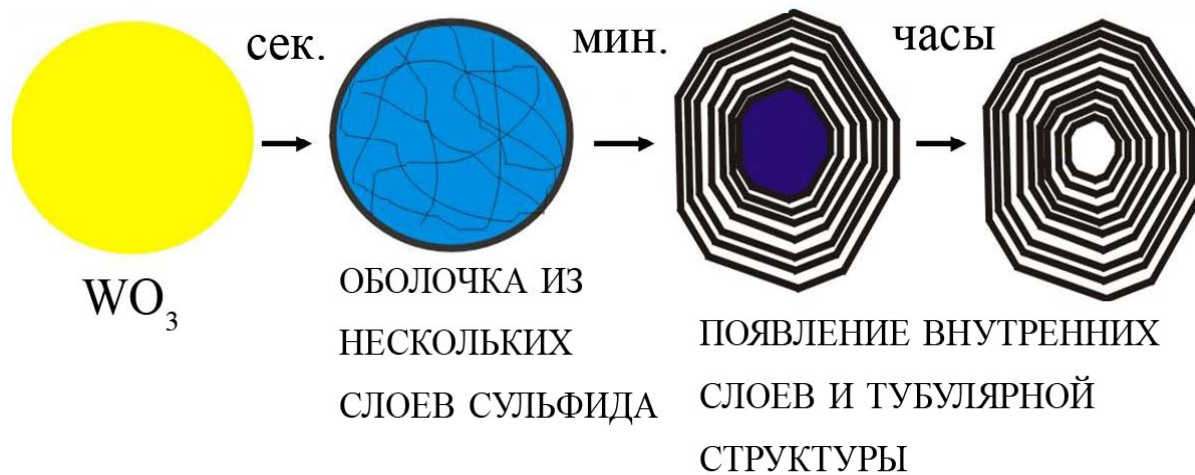
Катализ, дожиг топлива

Литий-ионные
аккумуляторы,
гибкие катоды

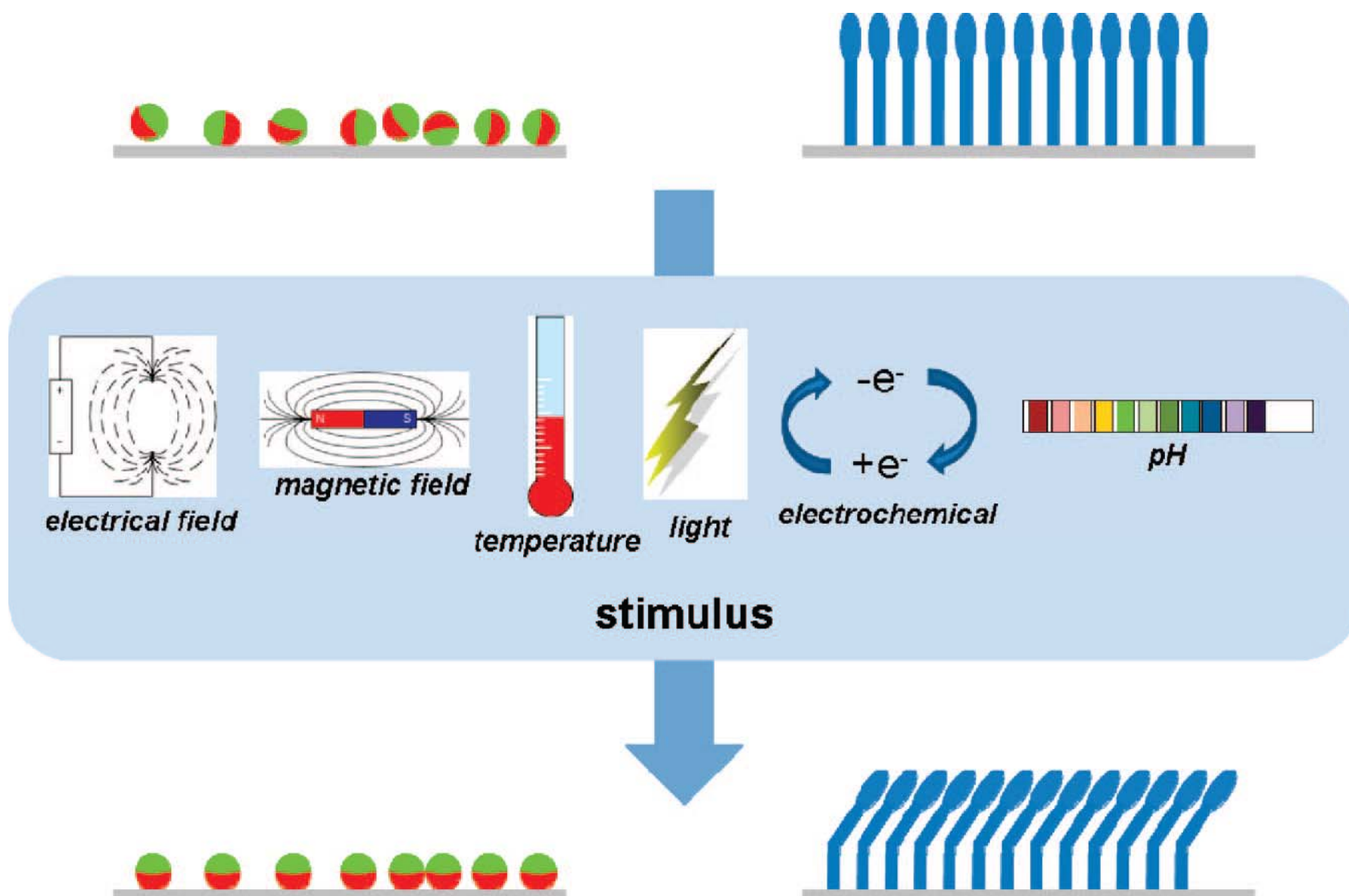




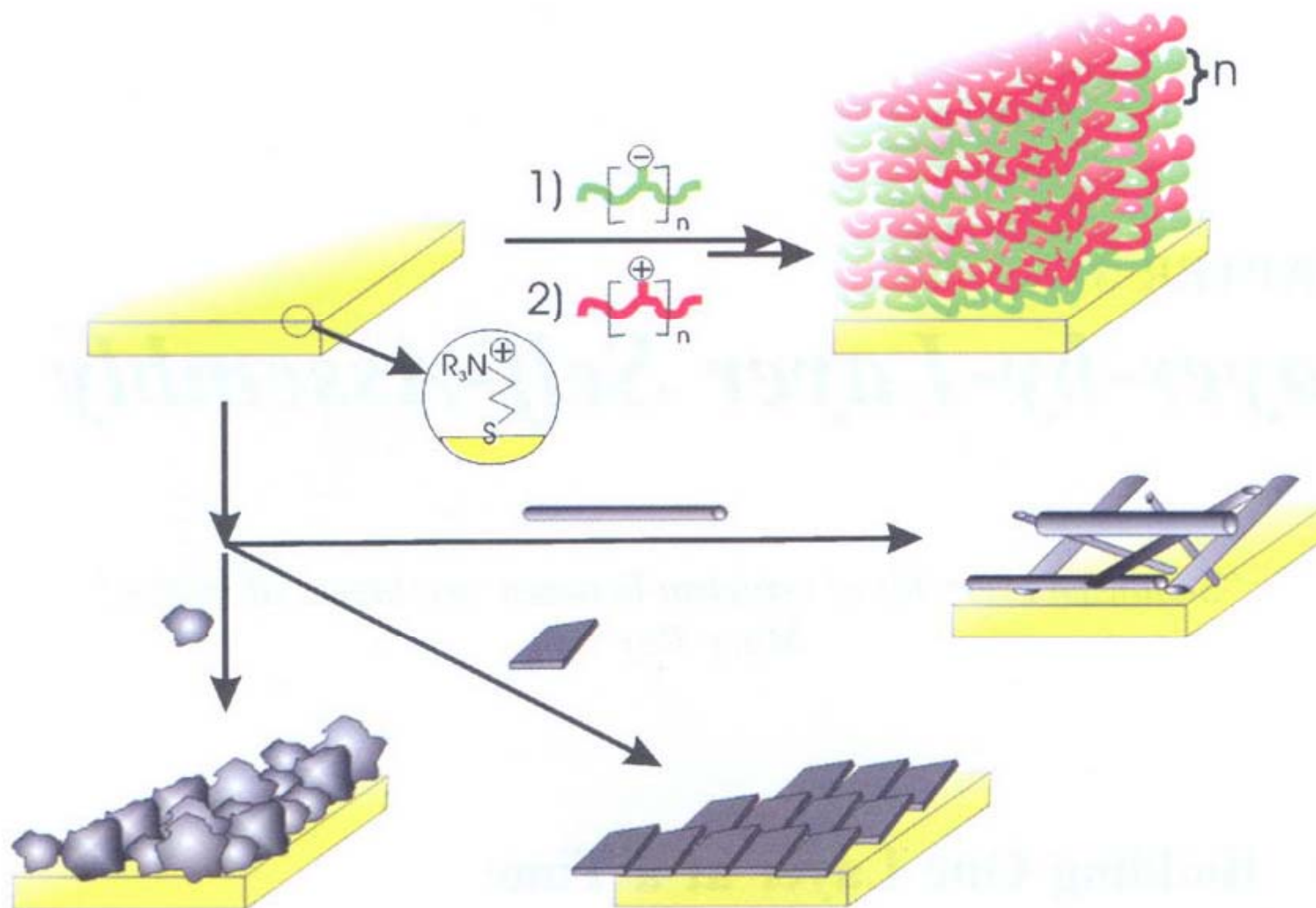
Дисульфиды молибдена/ вольфрама



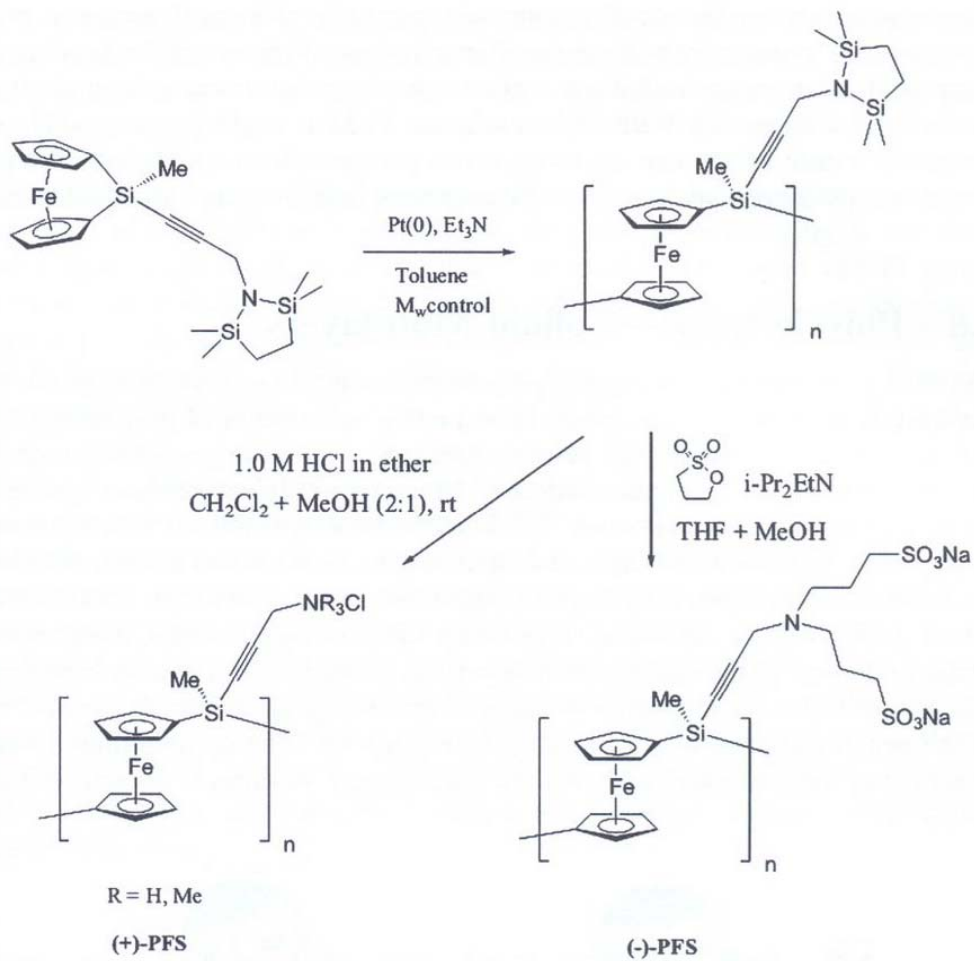
Два подхода



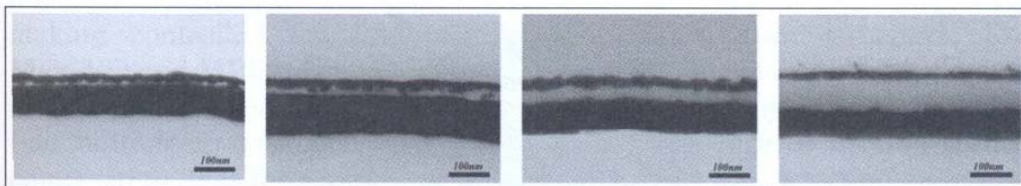
Электростатические «мультислои»



Schematic diagram showing the buildup of electrostatic multilayers of soluble polyelectrolytes (above) as well as the generalization of the procedure to charged objects such as clusters, sheets and rods (below).



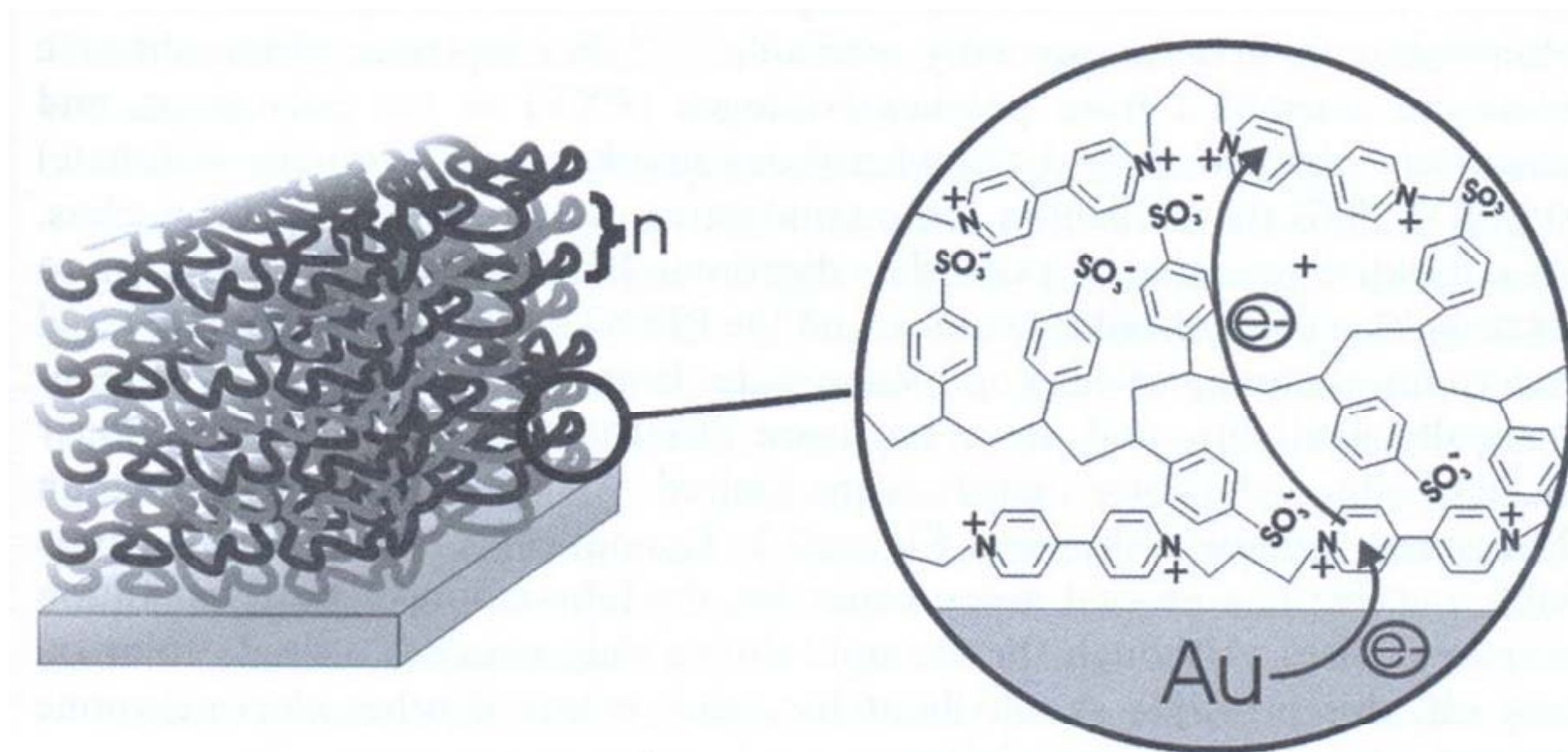
Synthesis of water-soluble polyferrocenylsilanes.



Direct visualization of electrostatic multilayers of 5, 10, 20 and 30 bilayers of PFS-PSS.

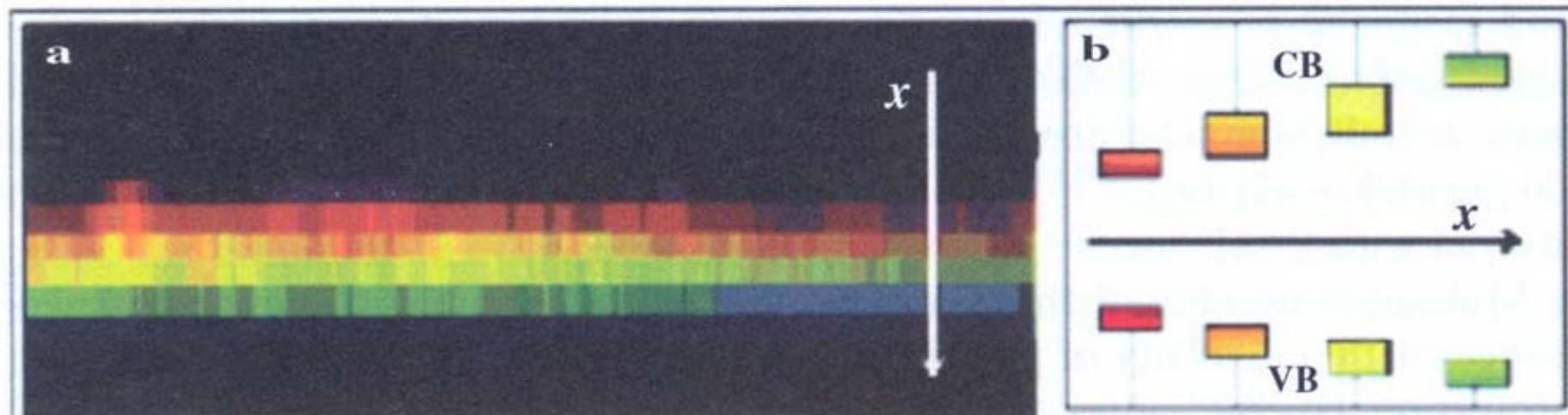
Наращивание слоев

Слои полиэлектролитов



Schematic of electron hopping between polyviologen layers in an LbL film.

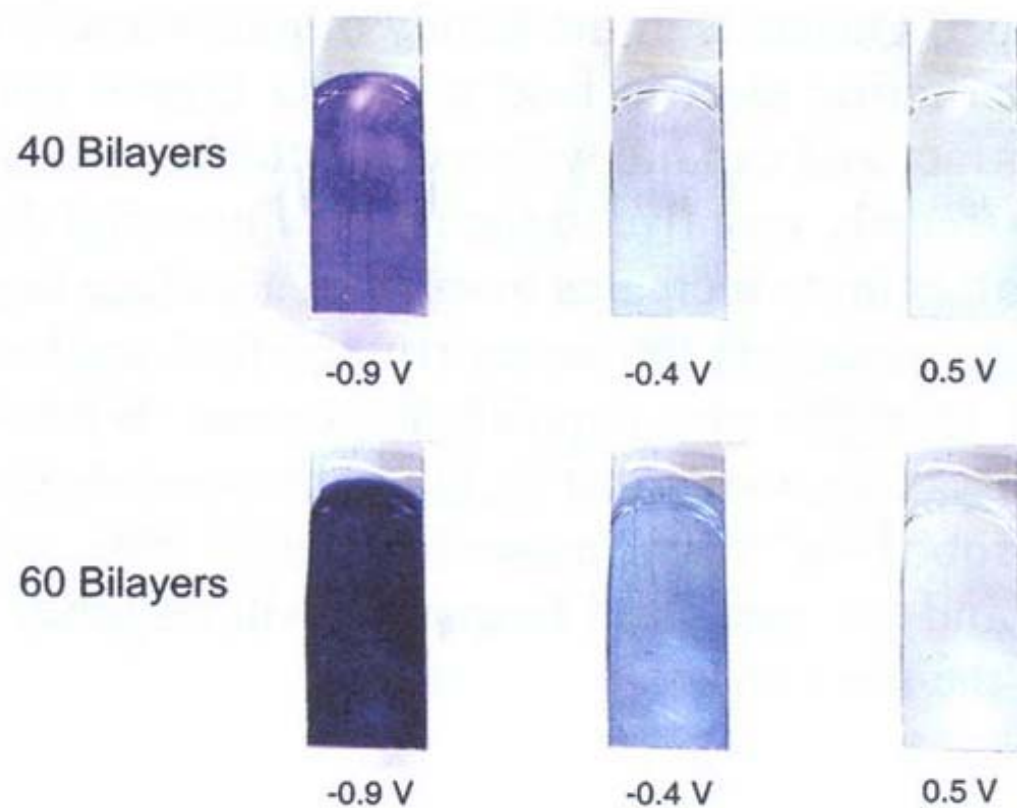
Полислои квантовых точек



Confocal microscope image of a cross-section of an LbL film made of green, yellow, orange and red CdTe quantum dots. On the right is shown the diameter-dependent band gap in these dots, which leads to the different fluorescence colors.

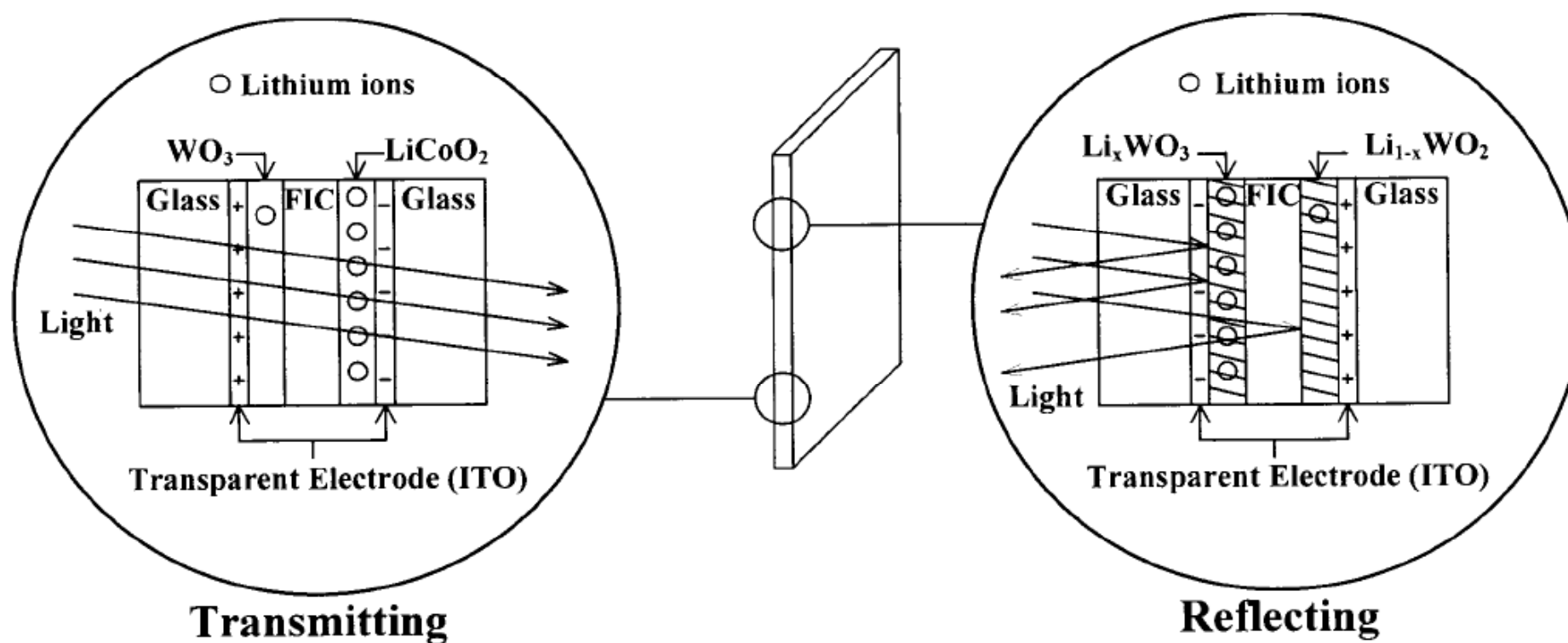
(Reproduced with permission from Ref. 68)

«Умные» окна

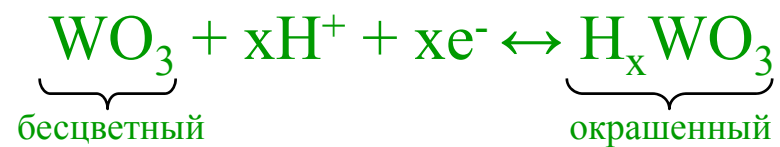
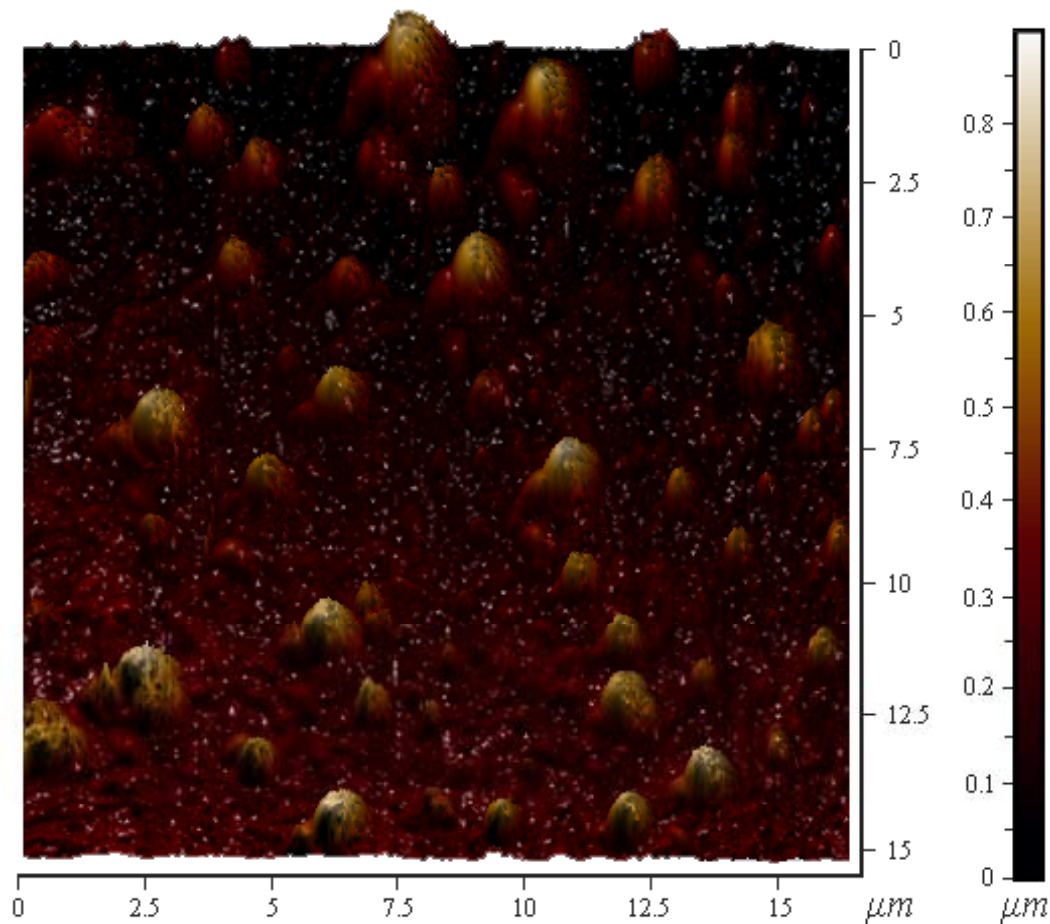


Optical performance for PEDOT:PSS-PXV multilayers of 40 and 60 bilayers at different potential.

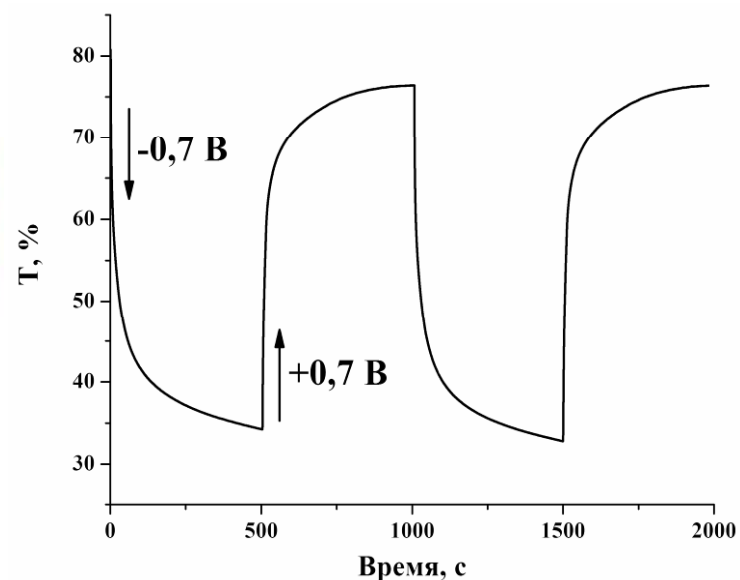
- Электрохромные, т.н. «умные окна», прозрачные в видимой и отражающие в ИК-области спектра, пропускающие солнечный свет и блокирующие потери тепла в пасмурную погоду



Электрохромные материалы

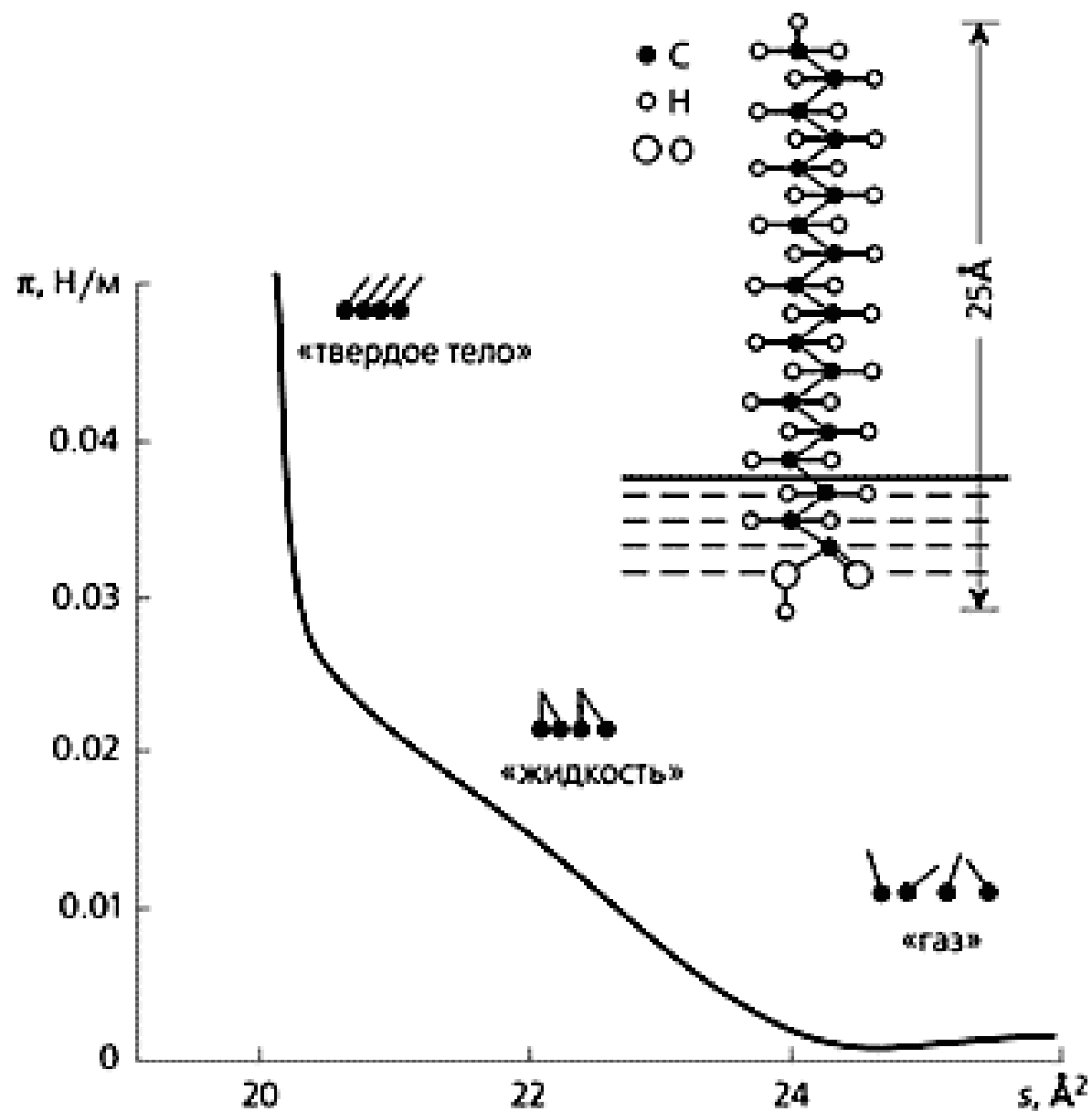


AFM изображение поверхности электрохромных покрытий WO_3

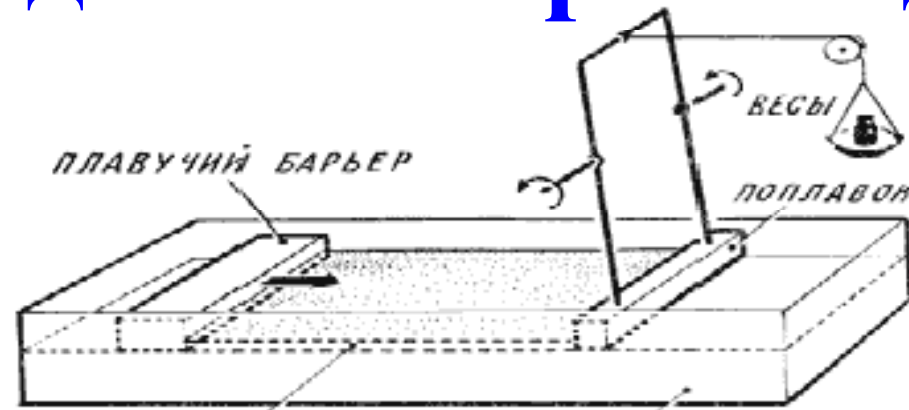


«Оптическое переключение» на длине волны 550 нм

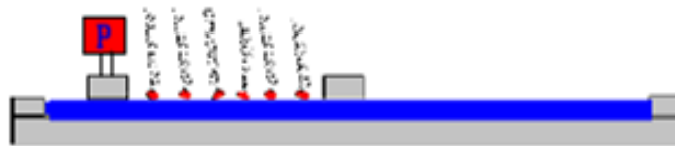
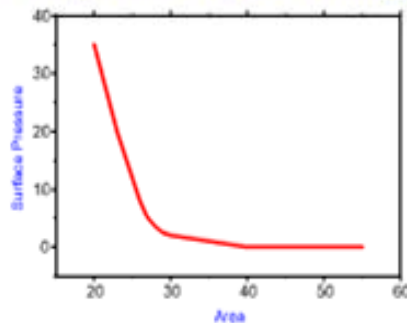
«Двумерное давление»



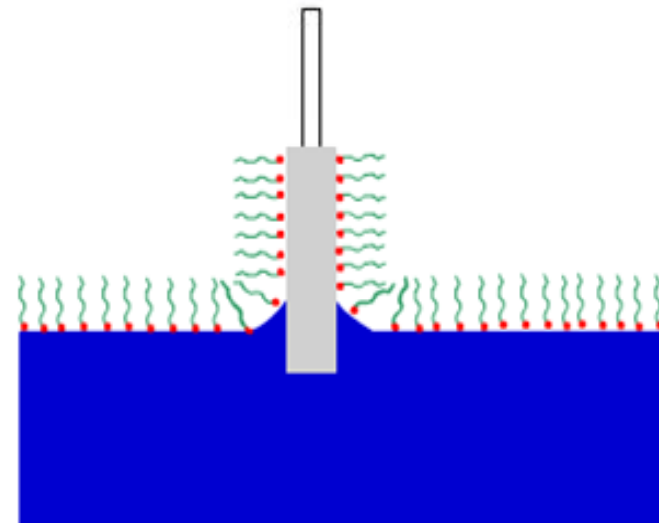
Метод Лэнгмюра-Блоджетт



Langmuir-Blodgett Technique

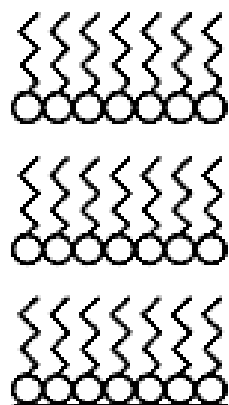
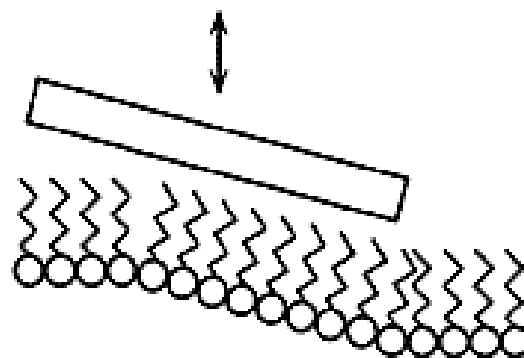
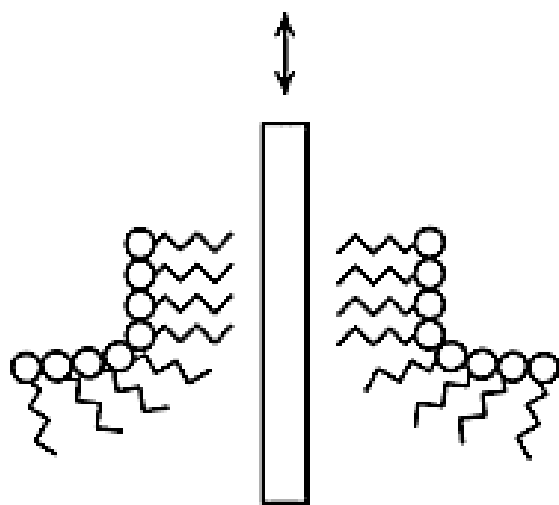


compression of monolayer

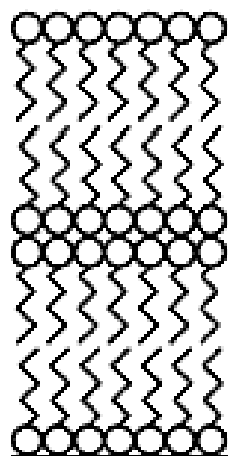


transfer of monolayer towards substrate

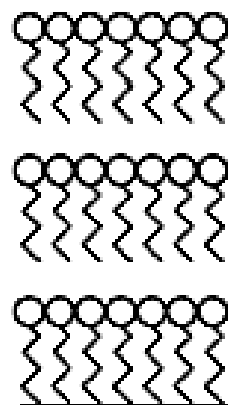
Типы ЛБ - пленок



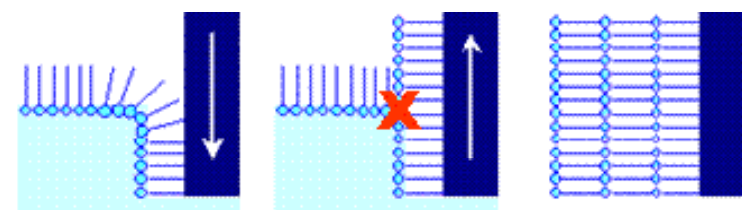
X-тип



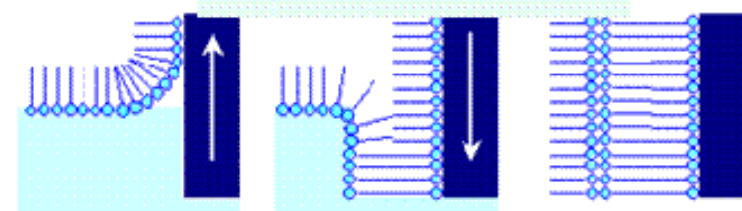
Y-тип



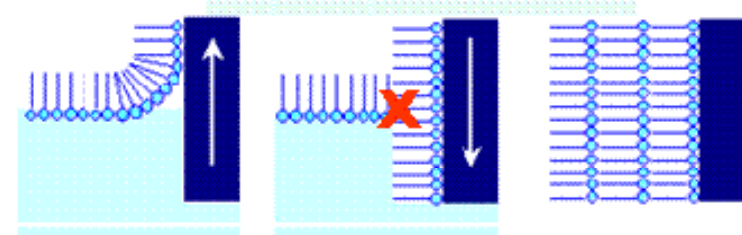
Z-тип



X-тип пленки ЛБ

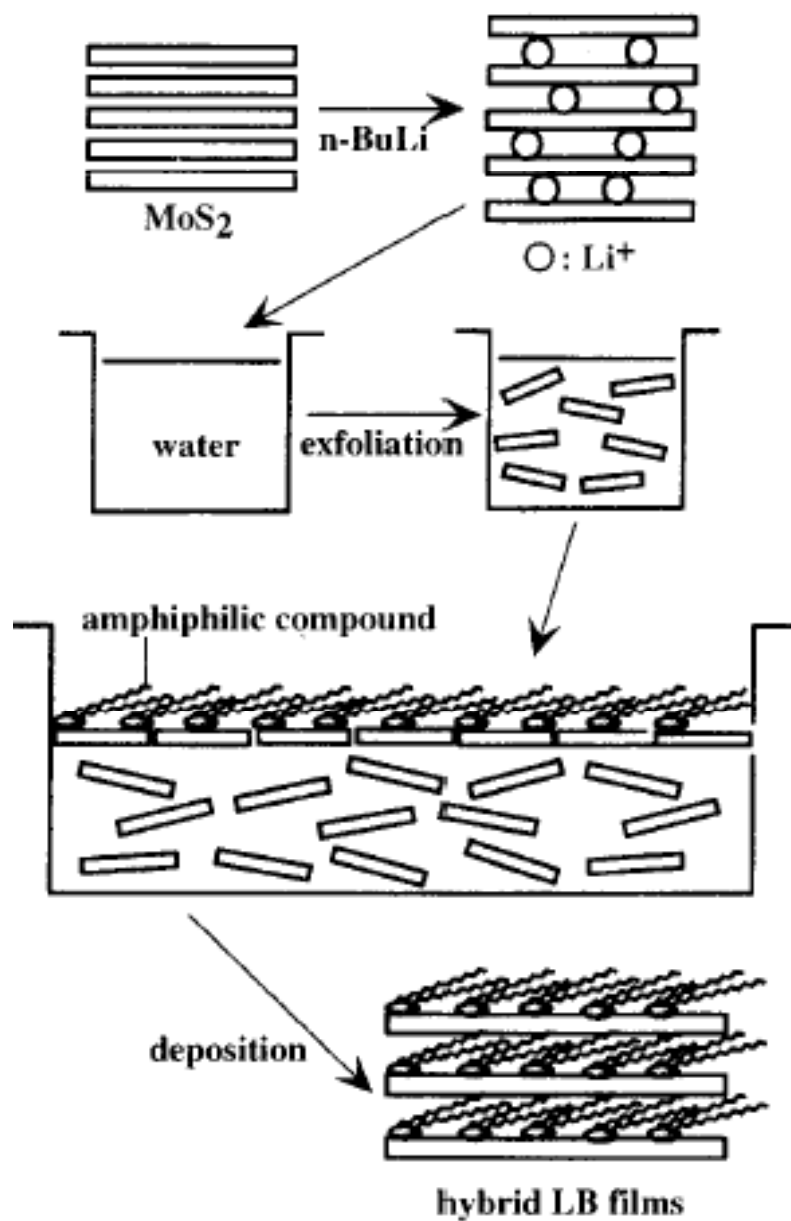


Y-тип пленки ЛБ



Z-тип пленки ЛБ

Мультислои супериоников



1. слоистая структура (MoS₂)
2. интеркалирование лития
3. использование ПАВ
4. осаждение пленки методом Лэнгмюра-Блоджетт

Магнитные полиоксометаллаты

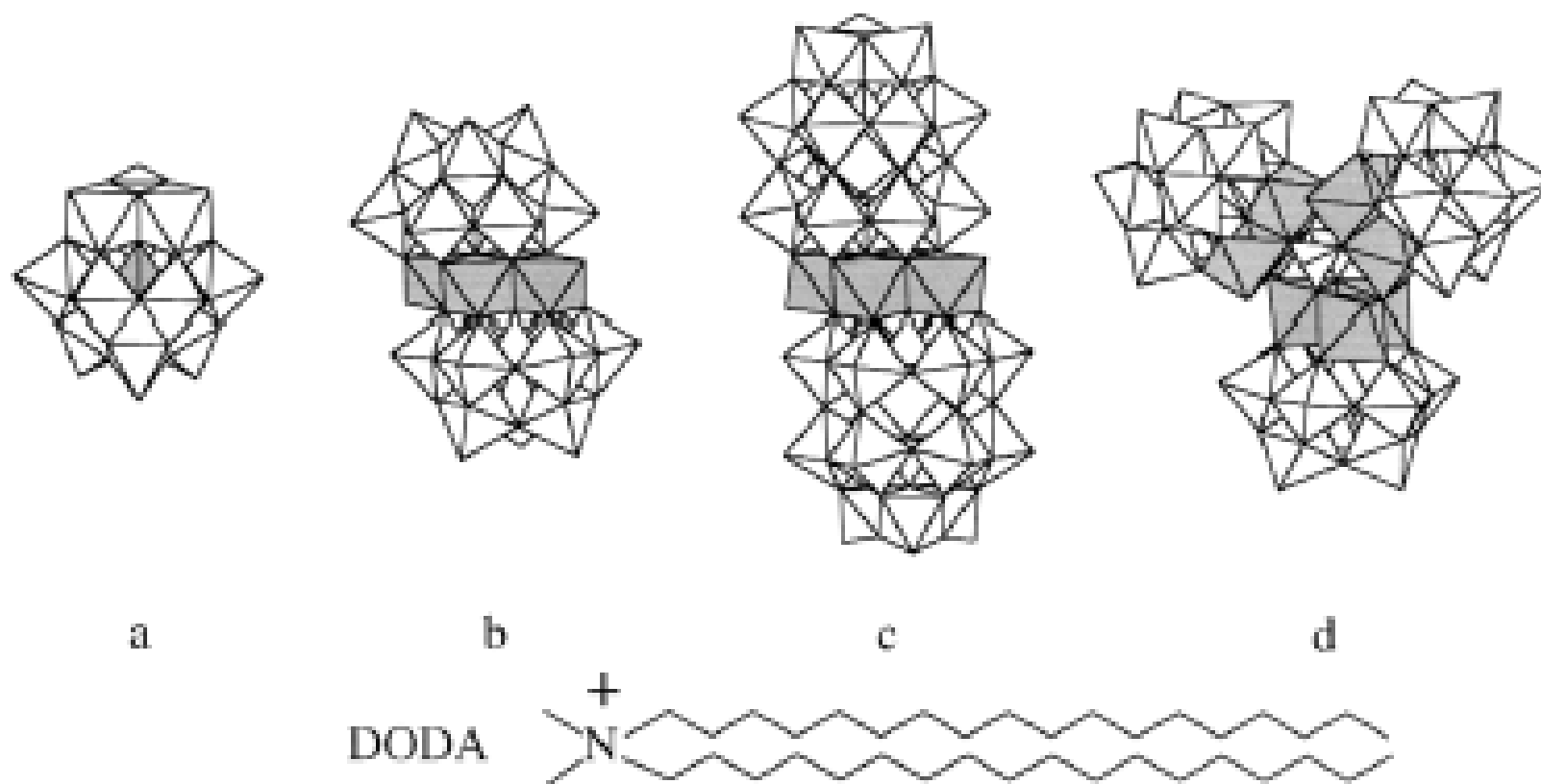
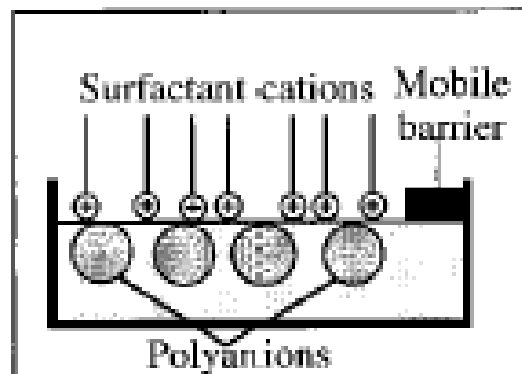
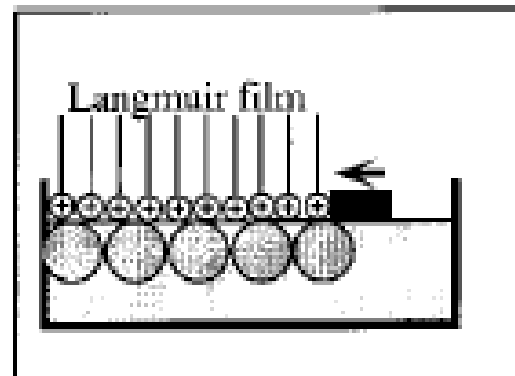


Fig. 2. Top: Magnetic polyoxometalates used in the construction of the organic/inorganic LB films. a) $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, b) $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, c) $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62})_2]^{16-}$, d) $[\text{M}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ (M = Co, Ni). Dark sites contain the magnetic centers. Bottom: The surfactant cation DODA.

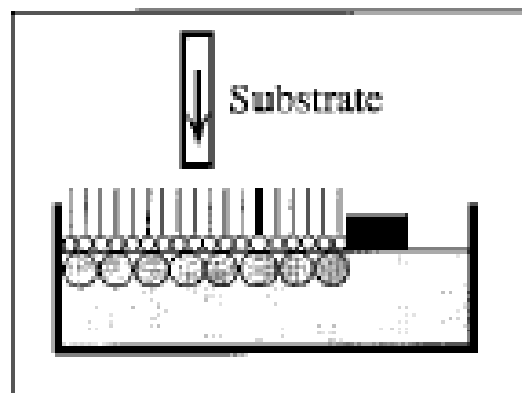
Осаждение ЛБ-слоев



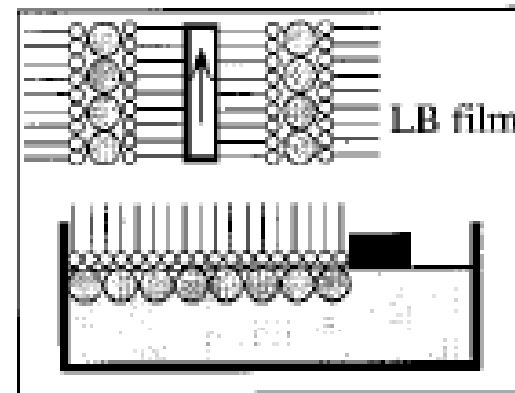
1



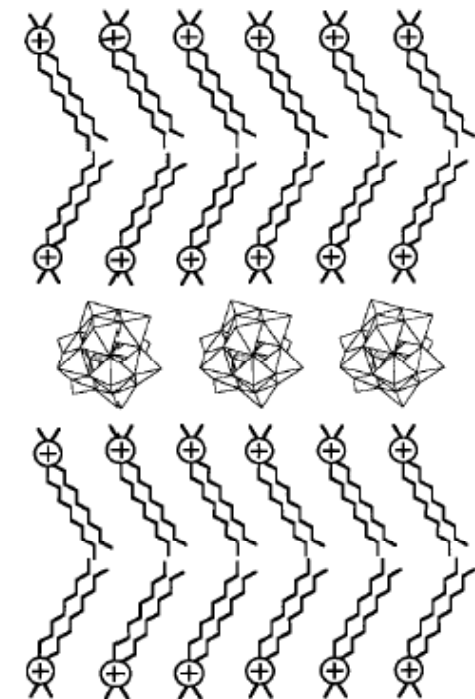
2



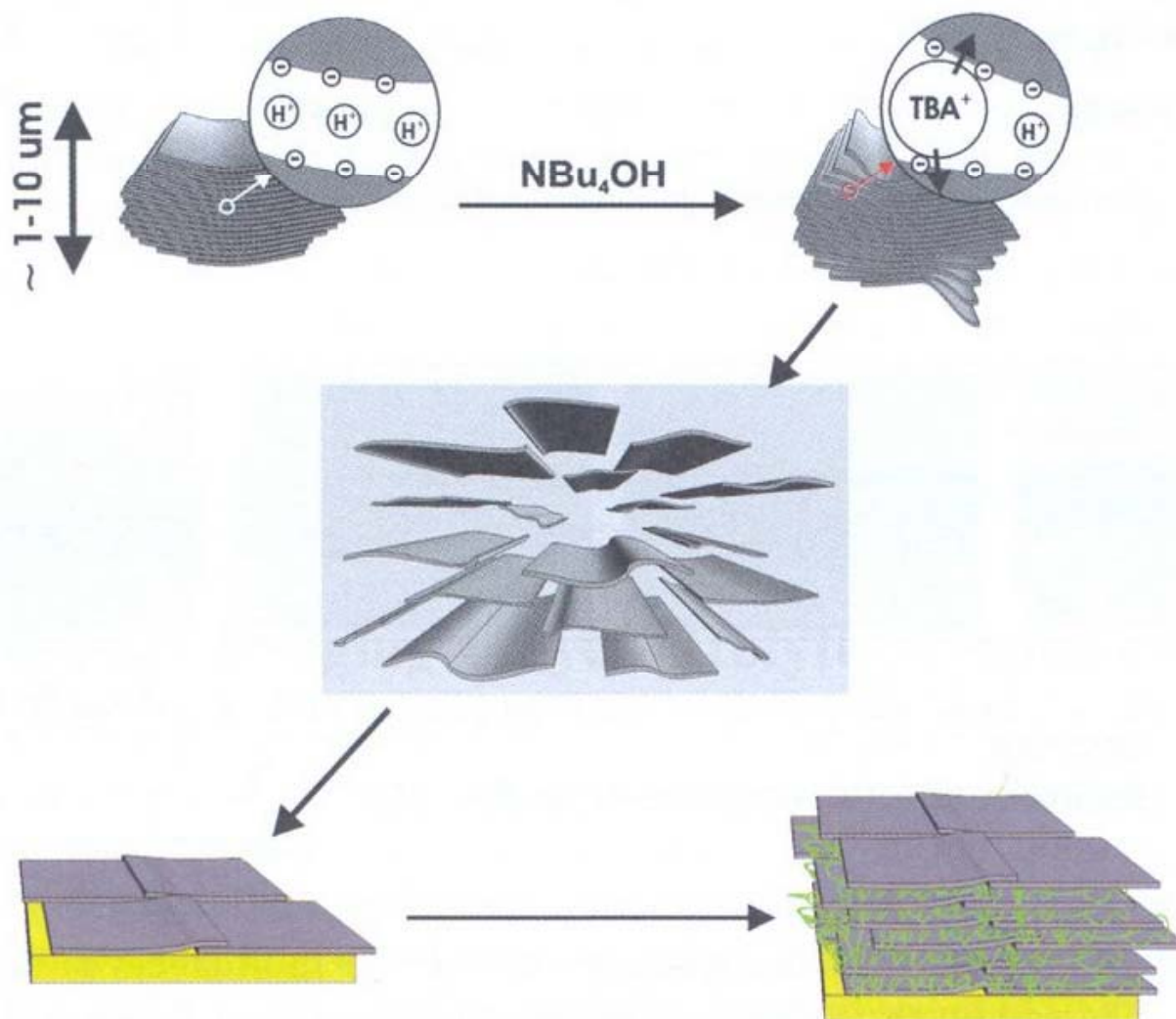
3



4

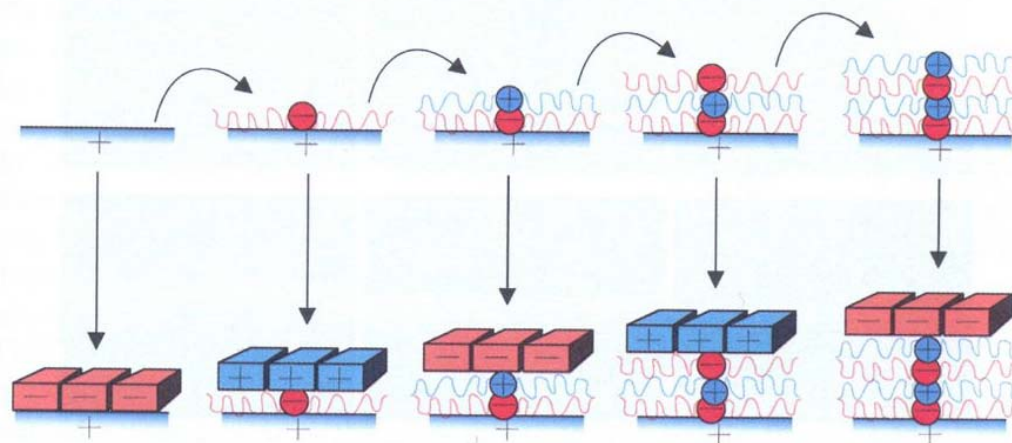
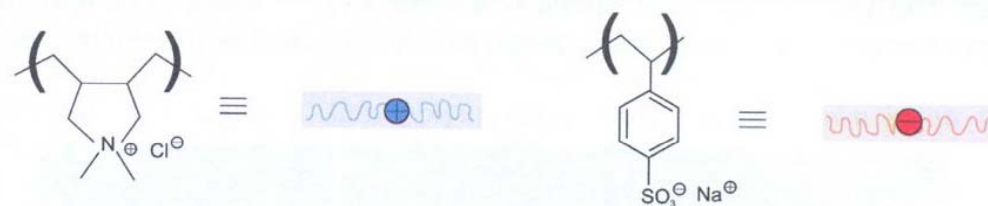
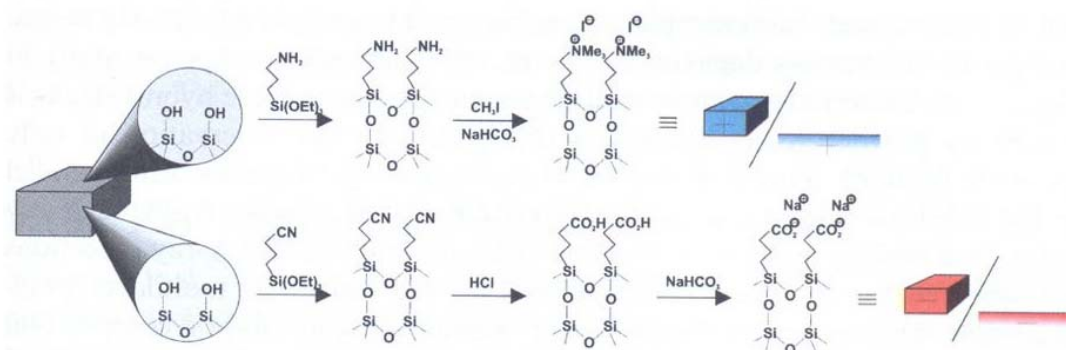


Монослоевые дисперсии



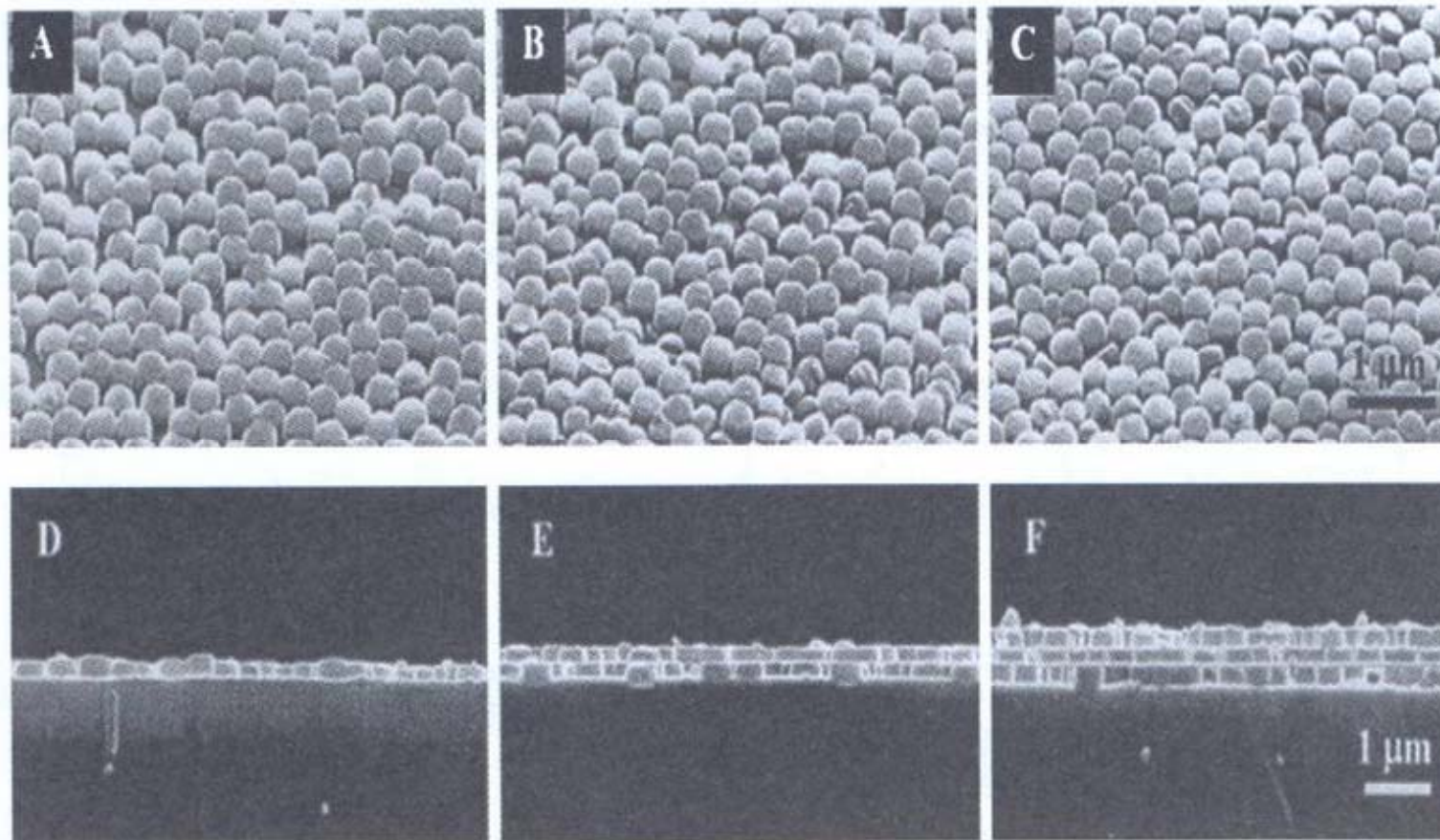
Exfoliation of anionic layered materials with bulky tetrabutylammonium cations leads to a stable colloidal suspension, which can be layered onto positively charged substrates and built into multilayers.

Цеолитные пленки



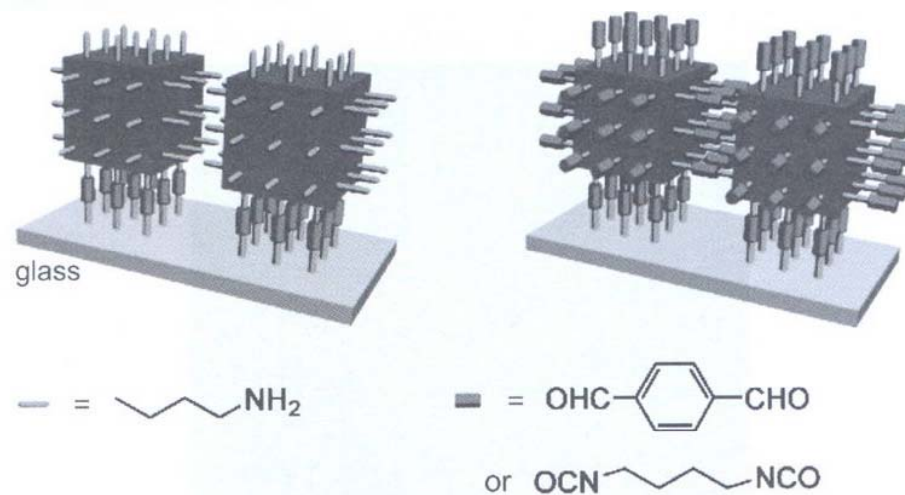
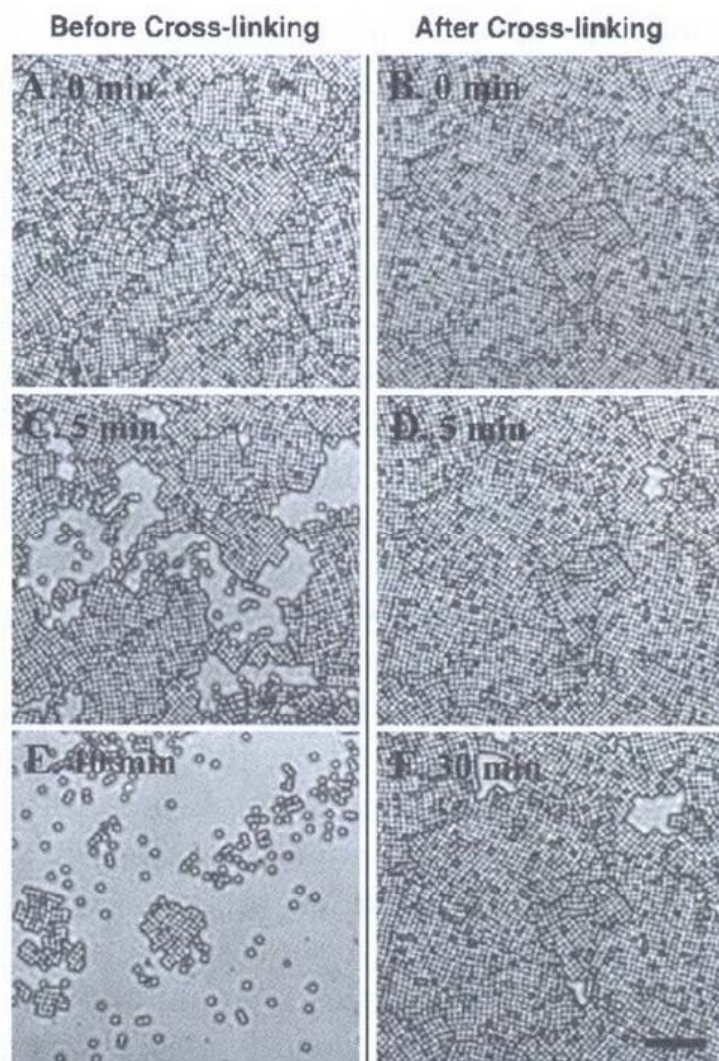
Functionalization of zeolite nanocrystal and glass surfaces (above). Organic polyelectrolytes used in this work (middle). A sample of possible stacking designs for zeolite—polyelectrolyte composites (bottom).

Микроструктура пленок цеолита



Top view, above and side view, below, of zeolite–polyelectrolyte multilayers with 1, 2 and 3 zeolite crystal layers.

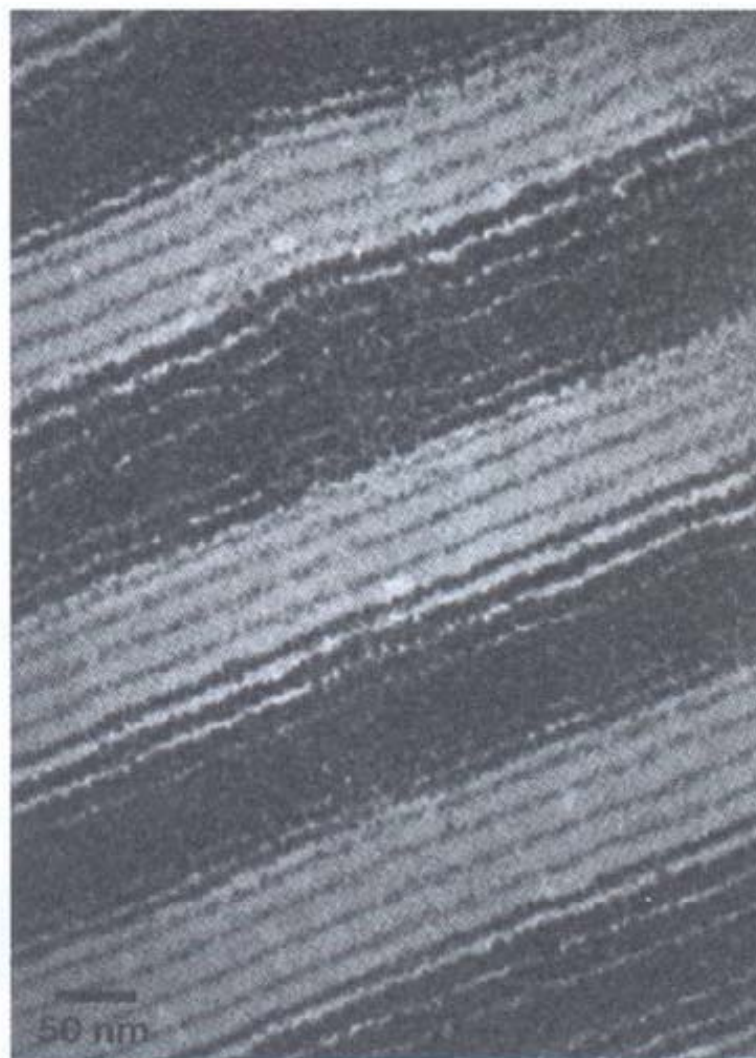
Сшивка



Schematic depicting the crosslinking of amine-terminated zeolite crystals by dialdehydes or diisocyanates.

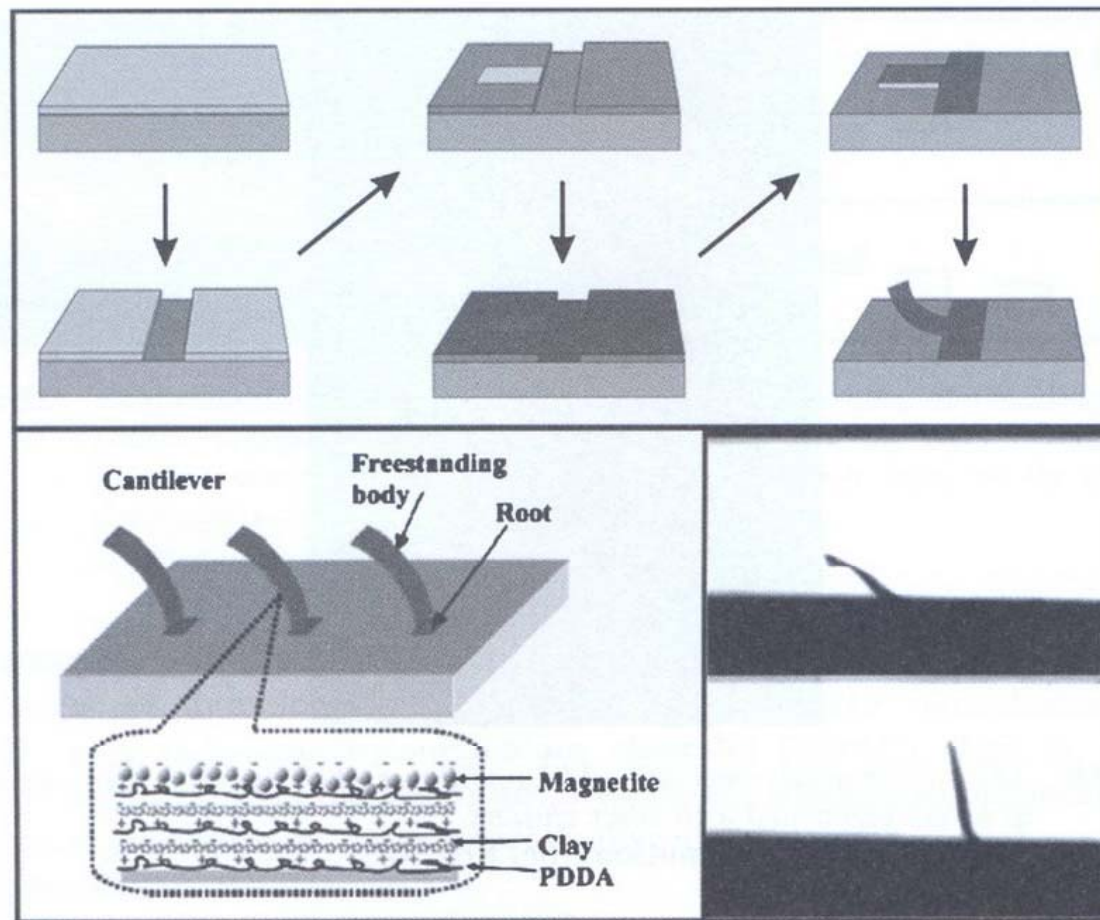
Optical microscopy images of chemically crosslinked and non-crosslinked zeolite monolayers after sonication for the given periods of time in toluene.

Мультислои с кластерами серебра



TEM of a graded composition LbL multilayer where the dark lines correspond to layers permeated with silver clusters.

Магнитный кантилевер



Top, steps in the fabrication of magnetic cantilevers: first a channel is created in a coating of photo-resist, then the whole substrate is exposed by UV light, except for a perpendicular line which remains insoluble. Next, the LbL process is carried out over the whole sample, and the undeveloped photoresist dissolved. Finally, acetone is used to dissolve the exposed resist, liberating the cantilever. Bottom left, structure of the LbL magnetic cantilevers. Bottom right, optical images of the cantilever before and after applying a magnetic field.

Родопсин

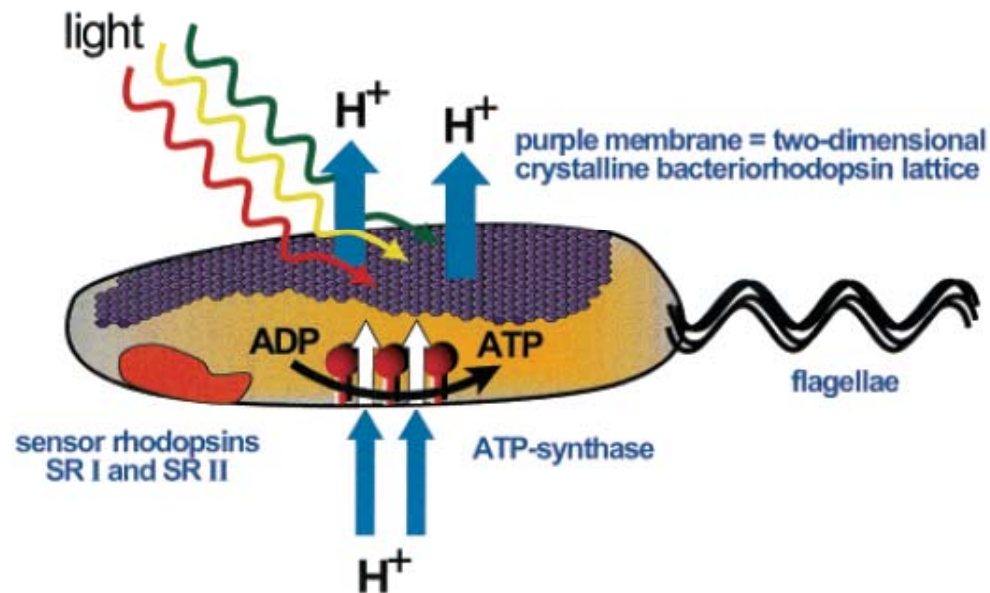
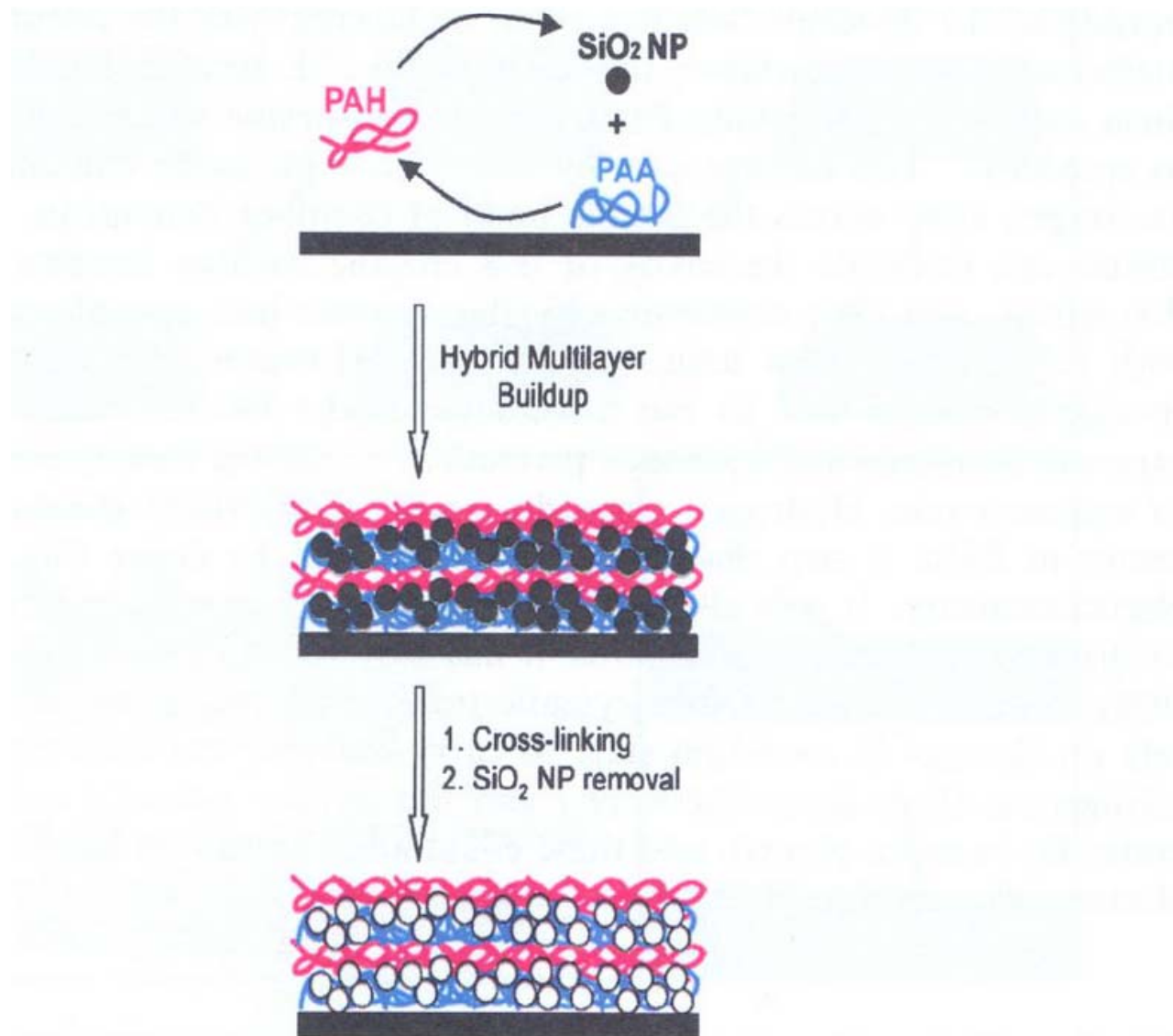


Figure 13. Bacteriorhodopsin film with large aperture. These films have free apertures of 90 mm × 90 mm, their outer dimensions are 120 mm × 120 mm. They are tuned to maximal light sensitivity because their primary use is in holographic interferometry.

Table 8. Optical and Holographic Properties of BR Films

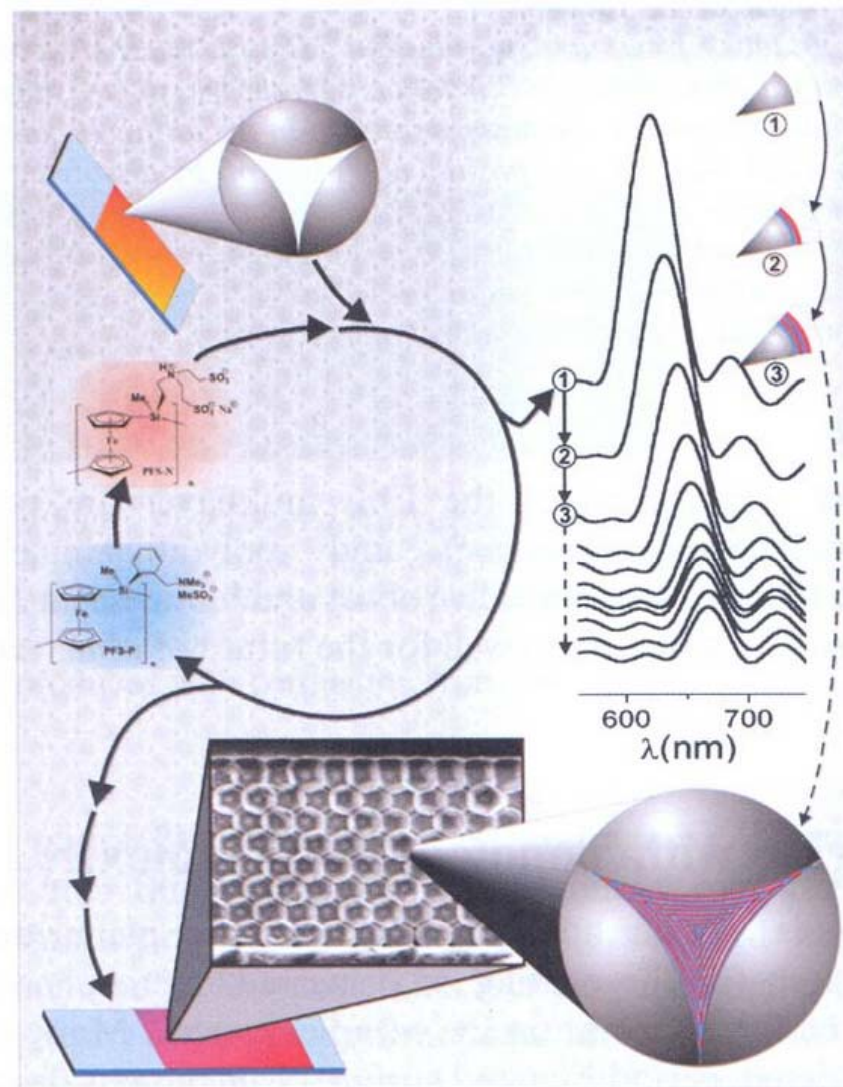
spectral range	400–700 nm possible
transient recording	
B → M	520 nm–640 nm
M → B	400 nm–430 nm
long-term recording	
O → P	630 nm–700 nm
P → B	430 nm–530 nm
resolution (optical)	≥ 5000 lines/mm
optical density (570 nm)	1–5 OD ₅₇₀
maximal bleaching ratio	95%
index of refraction	1.47
refraction index change	0.001–0.01 (depends on OD)
diffraction efficiency	1–3%, max 7%
light sensitivity	0.1–20 mJ/cm ²
polarization recording	possible
reversibility	≥ 10 ⁶ cycles
shelf life	years
film thickness	10–500 μm, typ 20–40 μm
rise and decay times	ms–s
aperture	unlimited

Полиэлектролиты и микросферы



LbL ESA process for creating a nanoporous PAA-PAH polyelectrolyte film using co-assembled sacrificial silica nanoparticles.

Юстировка свойств фотонных кристаллов



Procedure for the coating of preformed colloidal crystal films with LbL polyelectrolyte electrostatic superlattices, and the gradual shift in the optical properties observed.

Пена

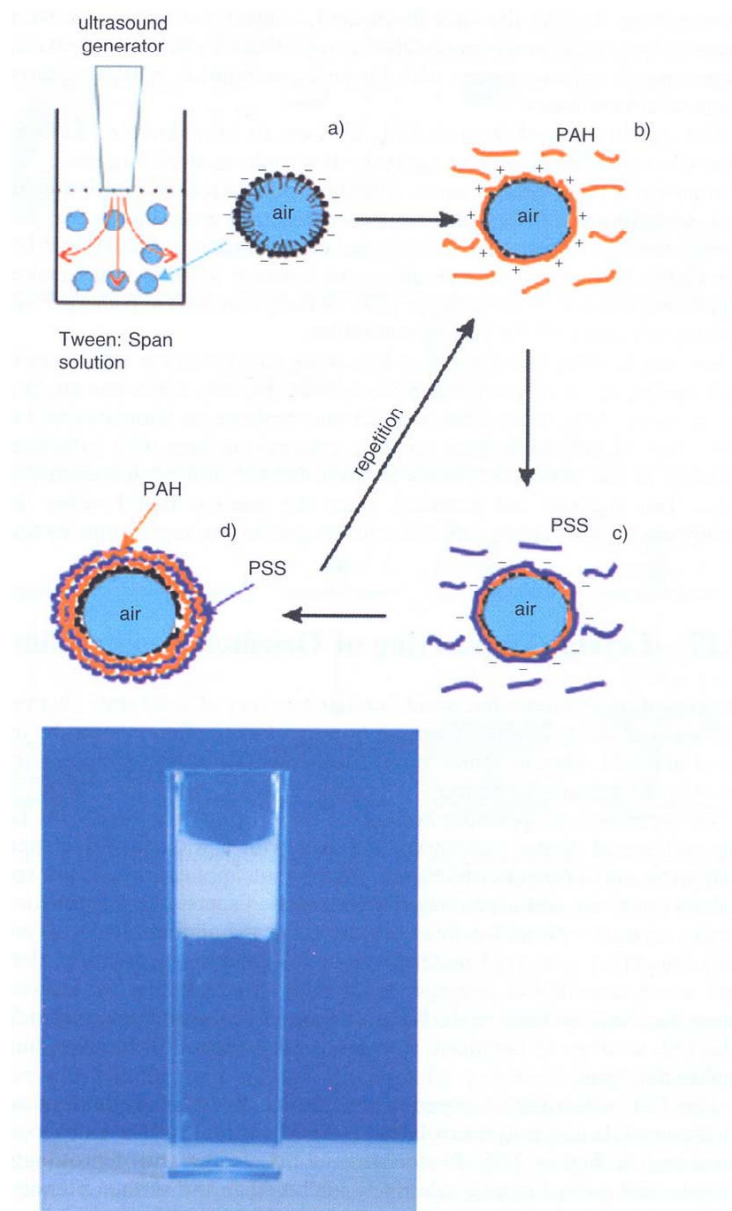
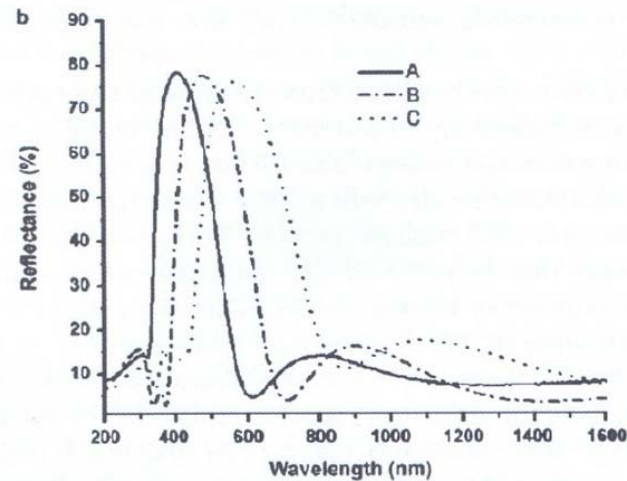
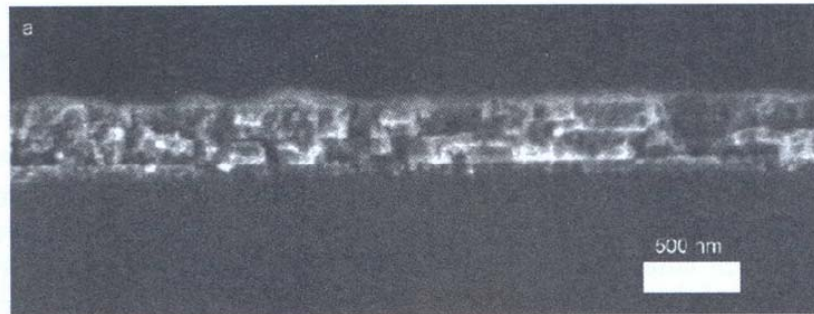


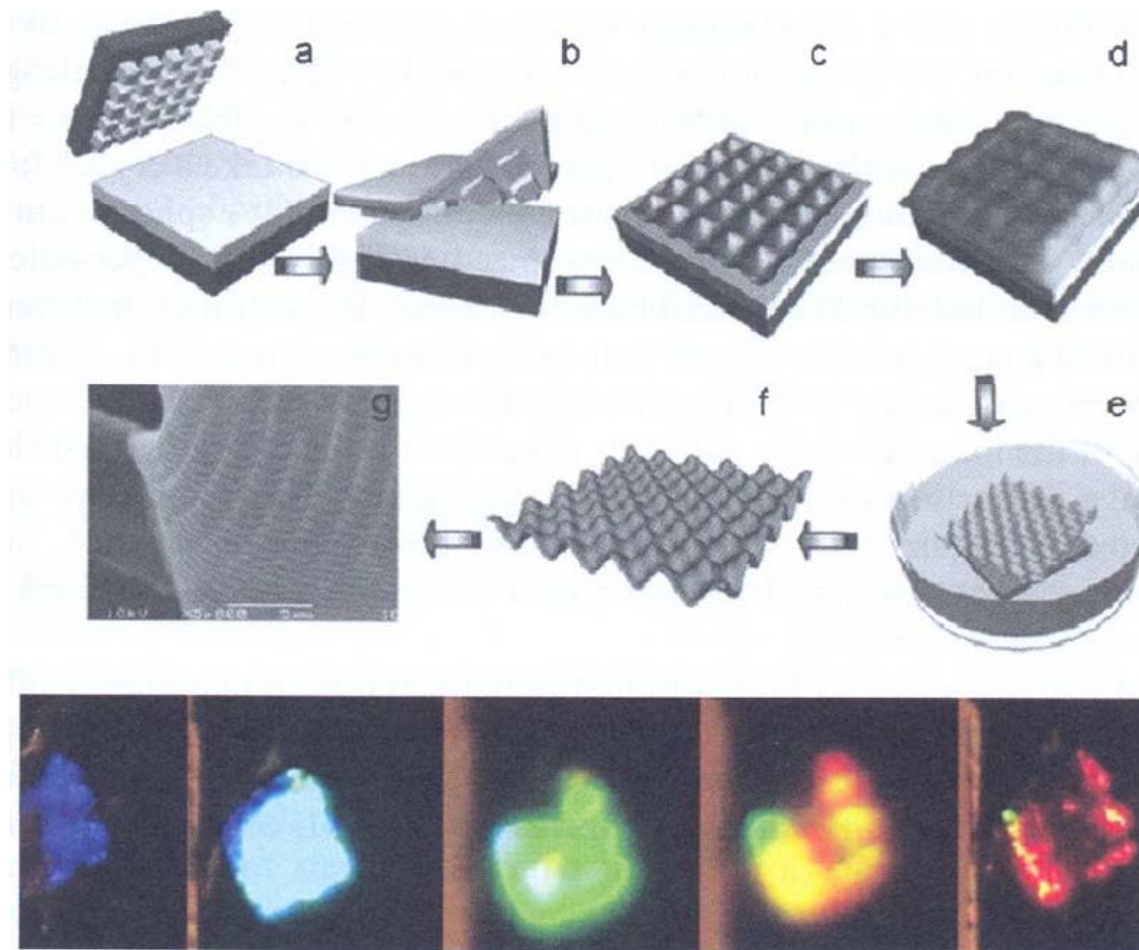
Illustration of the self-assembly synthesis of polyelectrolyte stabilized air microbubbles.

Многослойные структуры



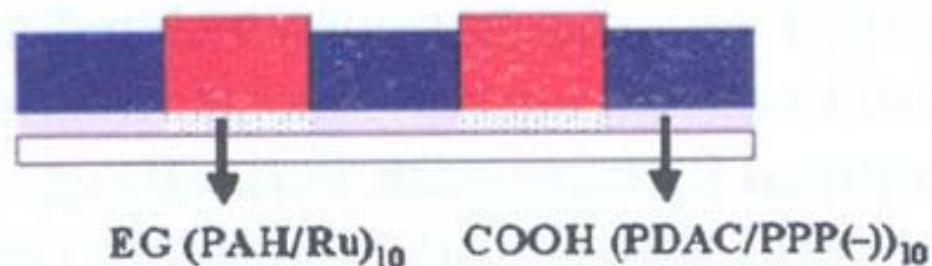
SEM image of a cleaved cross-section of a representative $(ncSiO_2-ncTiO_2)_N$ five-layer Bragg stack (top) and the reflectance spectra (middle) and color imagery for three Bragg stacks with different layer thicknesses and numbers of bilayers (bottom).

Свободные пленки



How to make free-standing thin-film 2D LbL microstructures that generate structural color through diffraction of light. Steps a-f show how the master micromold imprints the desired pattern in a sacrificial polystyrene substrate upon which the LbL is deposited and lifted off by dissolving the substrate. An SEM image (g) of a sculpted LbL thin-film is shown at middle left. Images of angle dependent structural color obtained from white light reflected from the 2D LbL film are shown at the bottom.

Люминесцентные материалы



Blue Filter



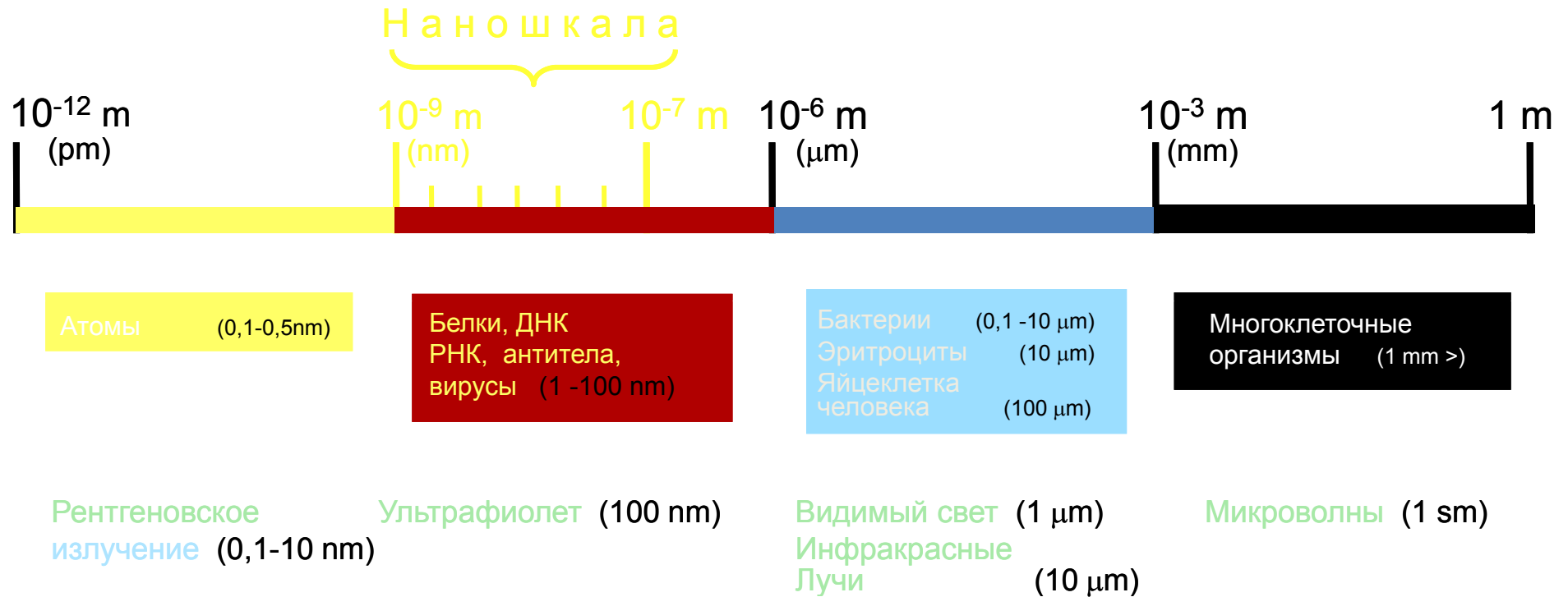
Red Filter



Side-by-side LbL assembly of red and blue fluorescent materials. Fluorescence images using a blue or red filter clearly displays the formed patterns.

Наномедицина:

применение макромолекул и наночастиц для диагностики и лечения болезней, а также репарации поврежденных тканей (*National Institutes of Health, USA*)



Вирусы

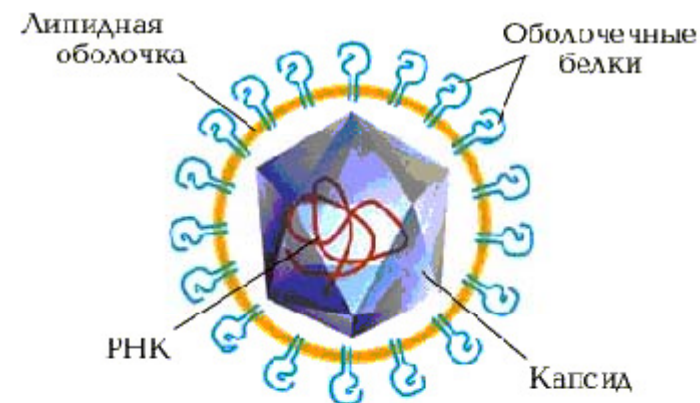
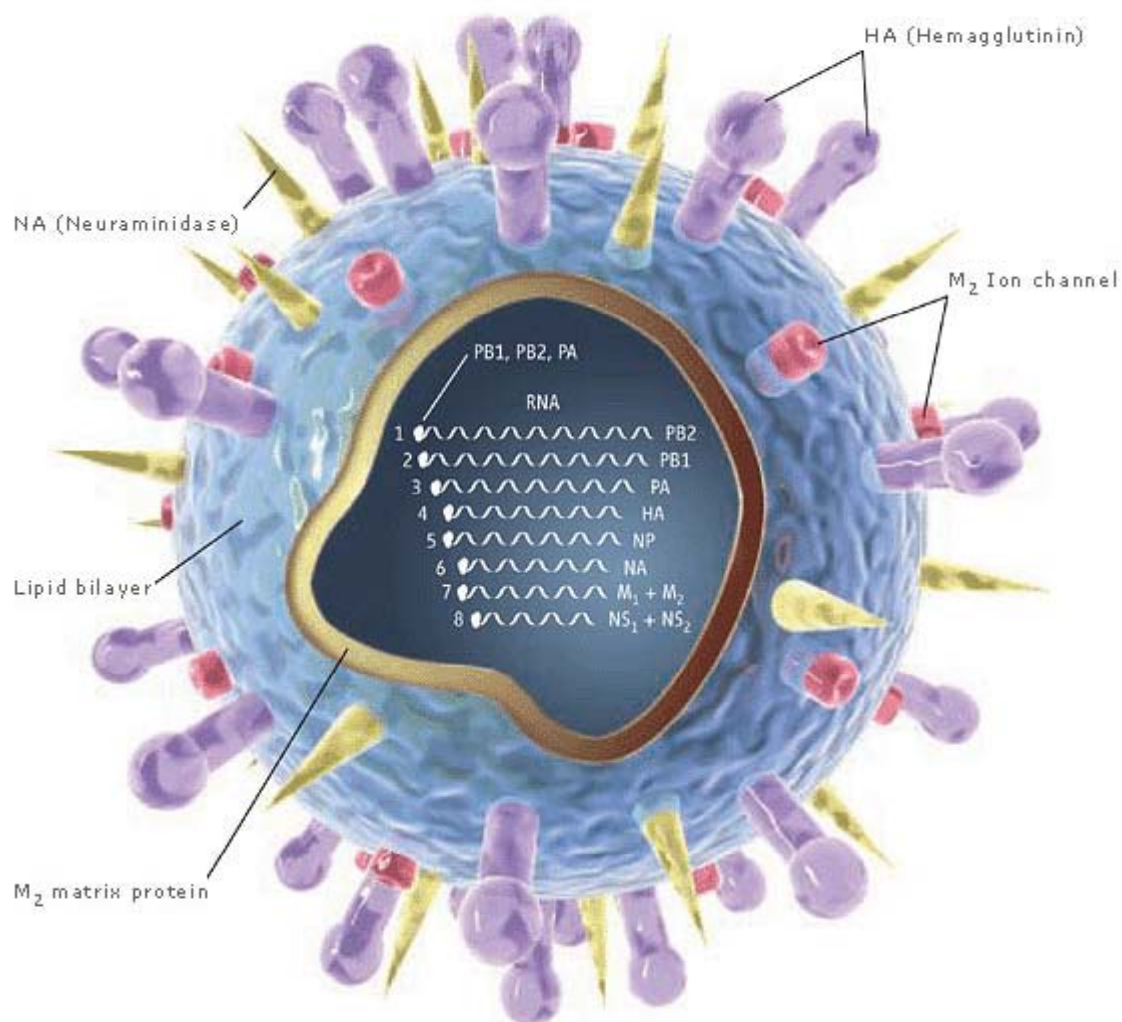
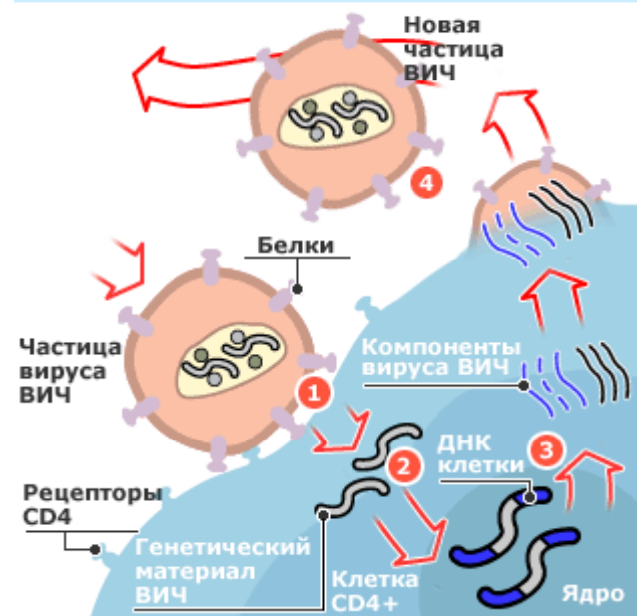
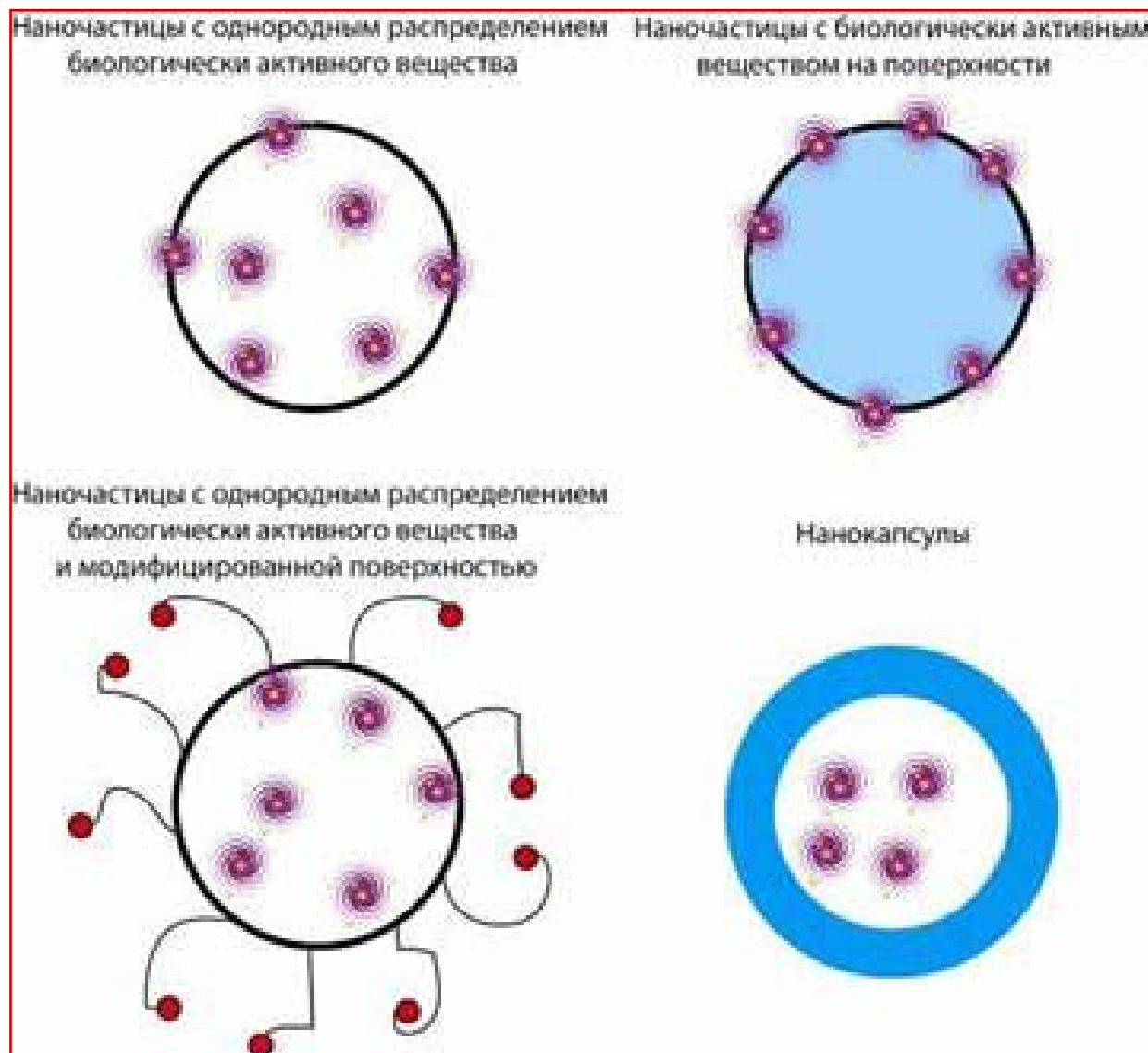


Illustration: Chris Bickel/Science. Reprinted with permission from Science Vol. 312, page 380 (21 April 2006) © 2006 by AAAS

Как размножается ВИЧ



Доставка лекарств



Преимущества наносистем:

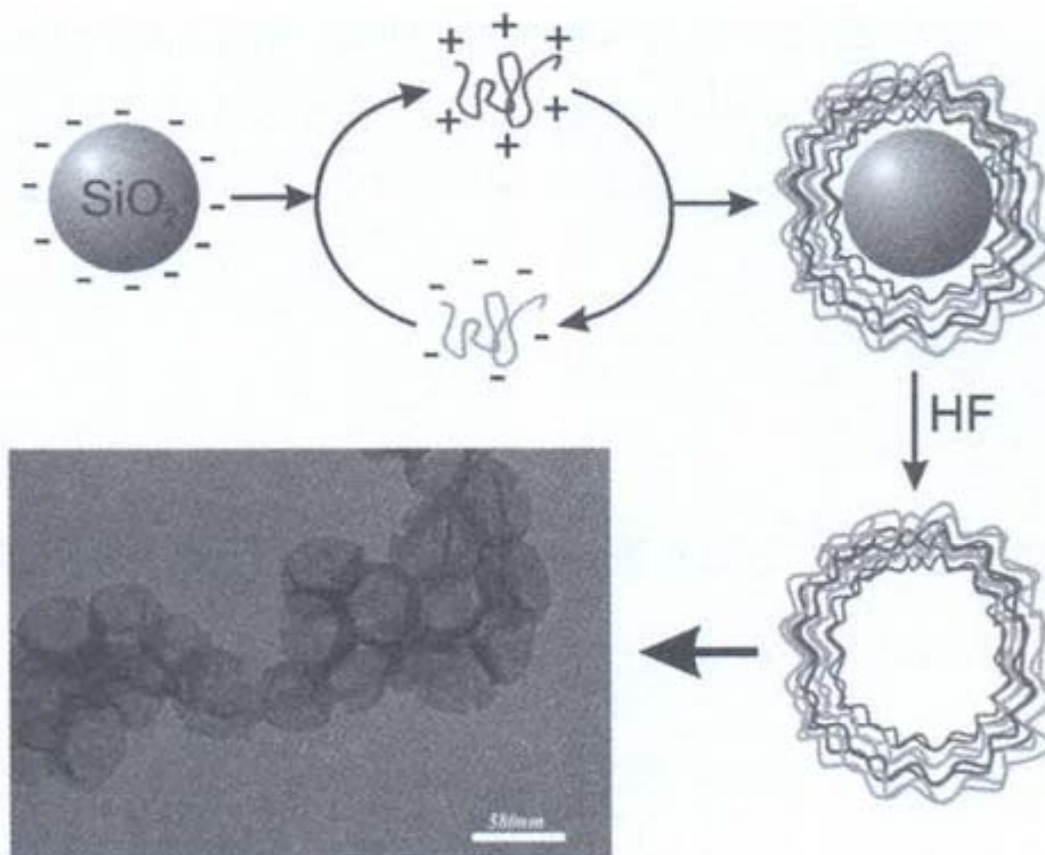
➤ Доставка вещества именно туда, куда нужно

-можно избежать токсичного действия на другие части организма;

-нет отторжения защитными системами организма (кожей, слизистыми оболочками, иммунной системой);

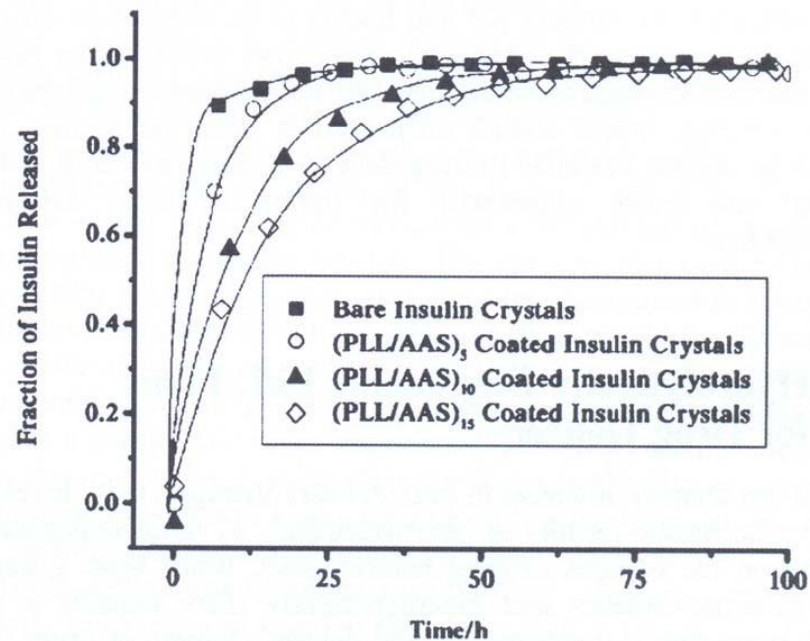
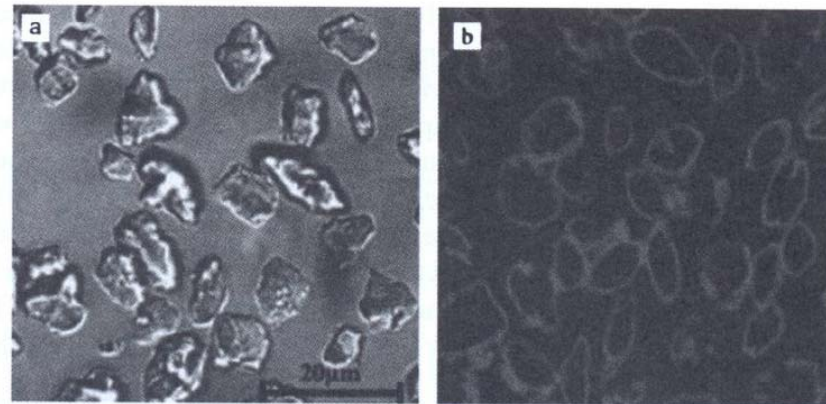
➤ Дизайн кинетики выхода активного компонента

Пустотелые капсулы

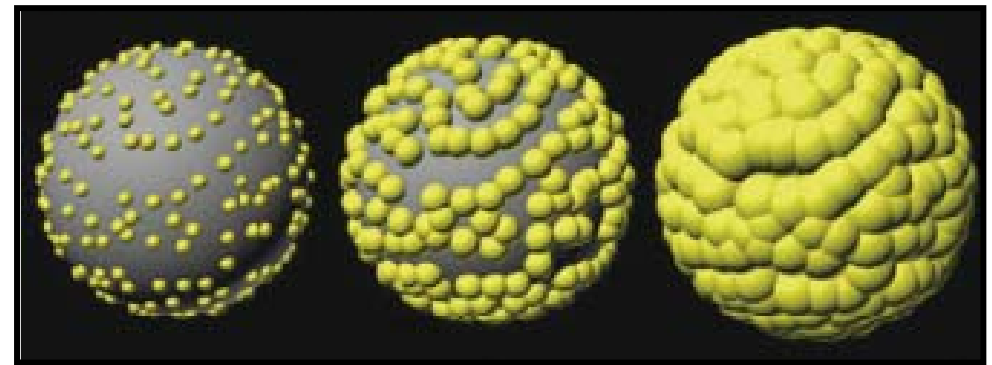
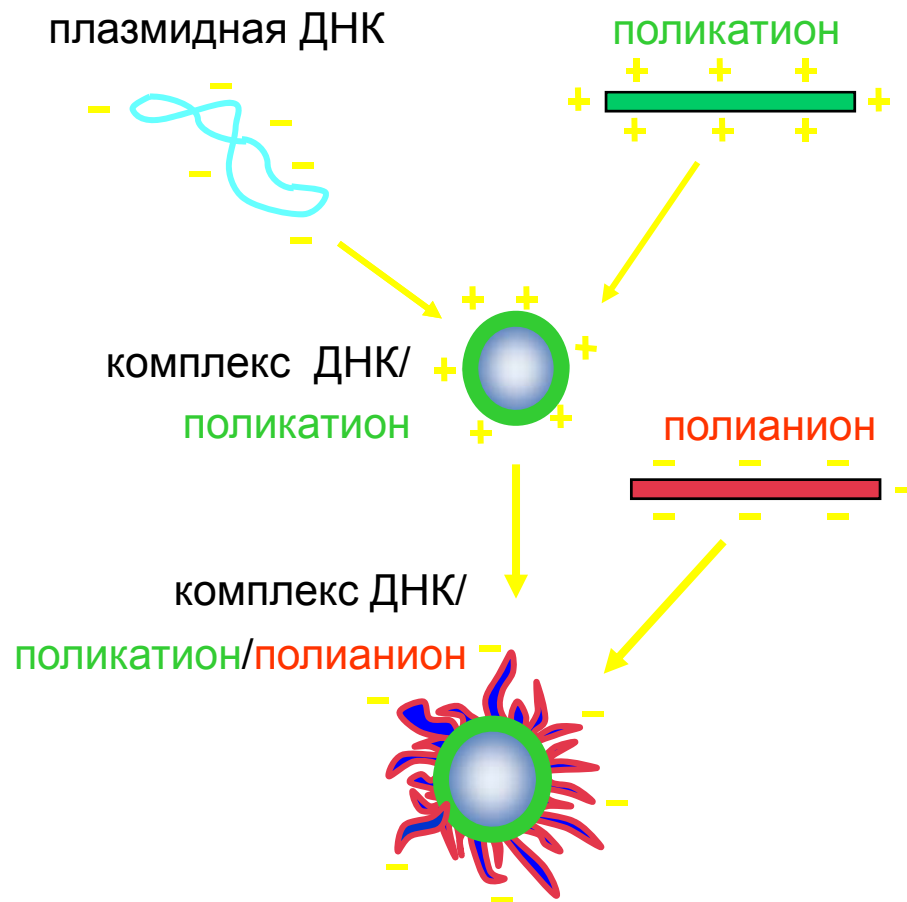


Process used for making hollow capsules by LbL. Bottom left shows a TEM image of hollow PFS-PSS spheres made using this process.

Контролируемое высвобождение лекарств

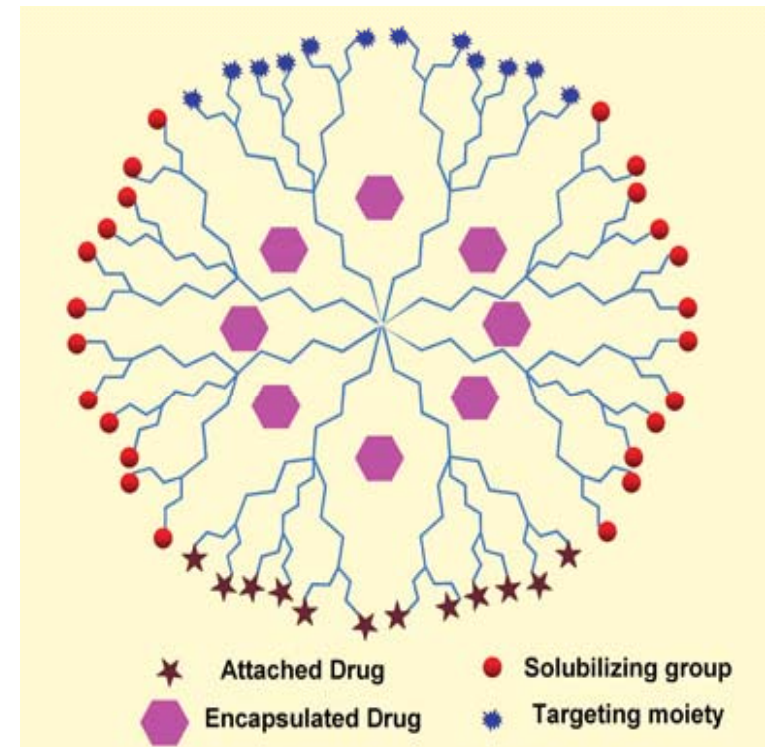


Top left laser scanning confocal microscopy image of (PLL/AAS)₄PAH-RITC coated insulin microcrystals, top right fluorescence microscopy image of hollow (PLL/AAS)₄PAH-RITC capsules after dissolving the insulin and bottom time release profiles of insulin microcrystals coated with 5, 10, 15 layers of PLL/AAS in pH 7.4 aqueous solution.

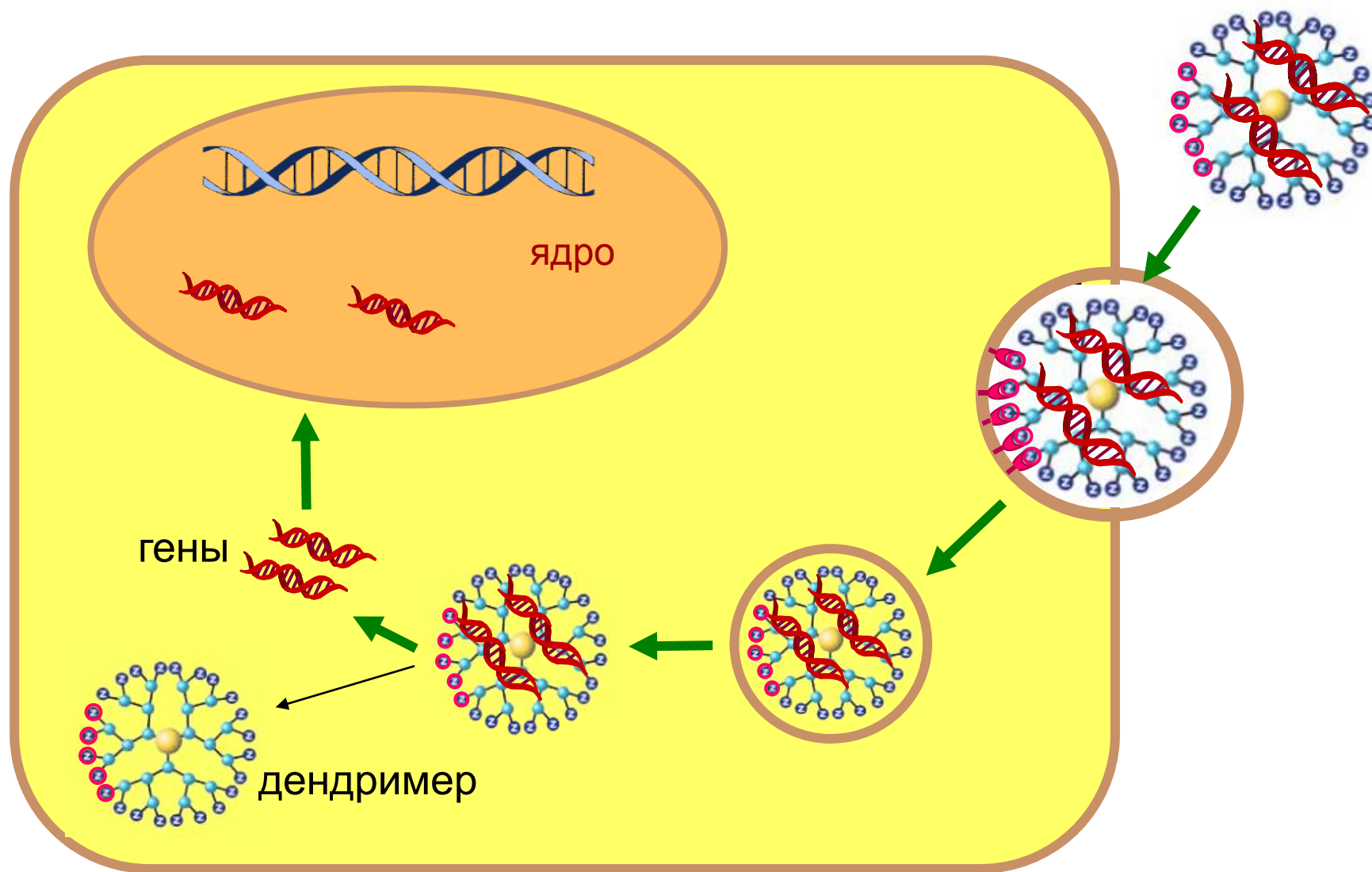


Упаковка терапевтических генов в наночастицы, имитирующие структуру вирусов, для доставки этих генов внутрь клеток

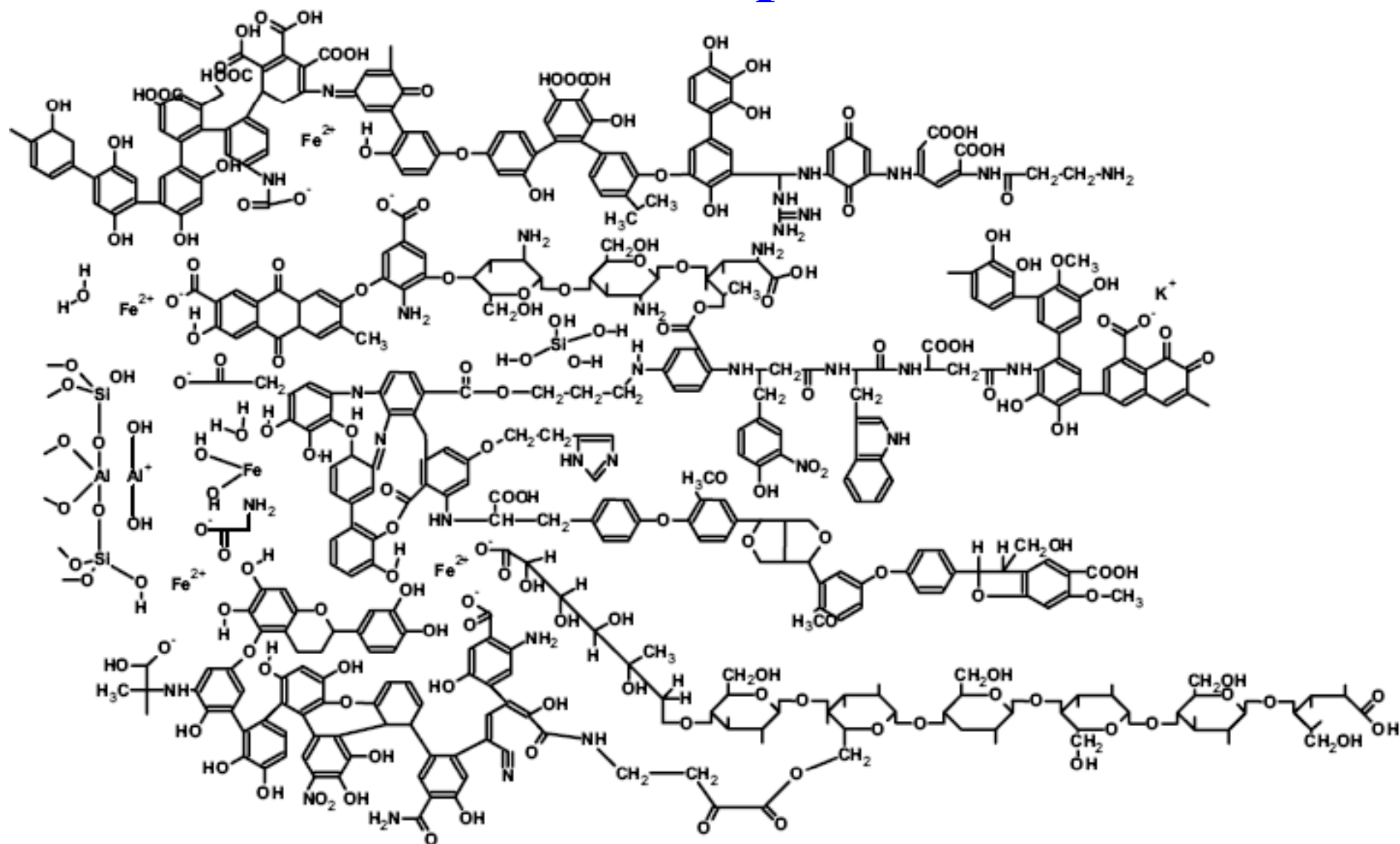
- Контролируемые размеры и структура дендримеров
- Высокая плотность поверхностных групп
- Наличие каналов и пор для капсулирования «гостей»



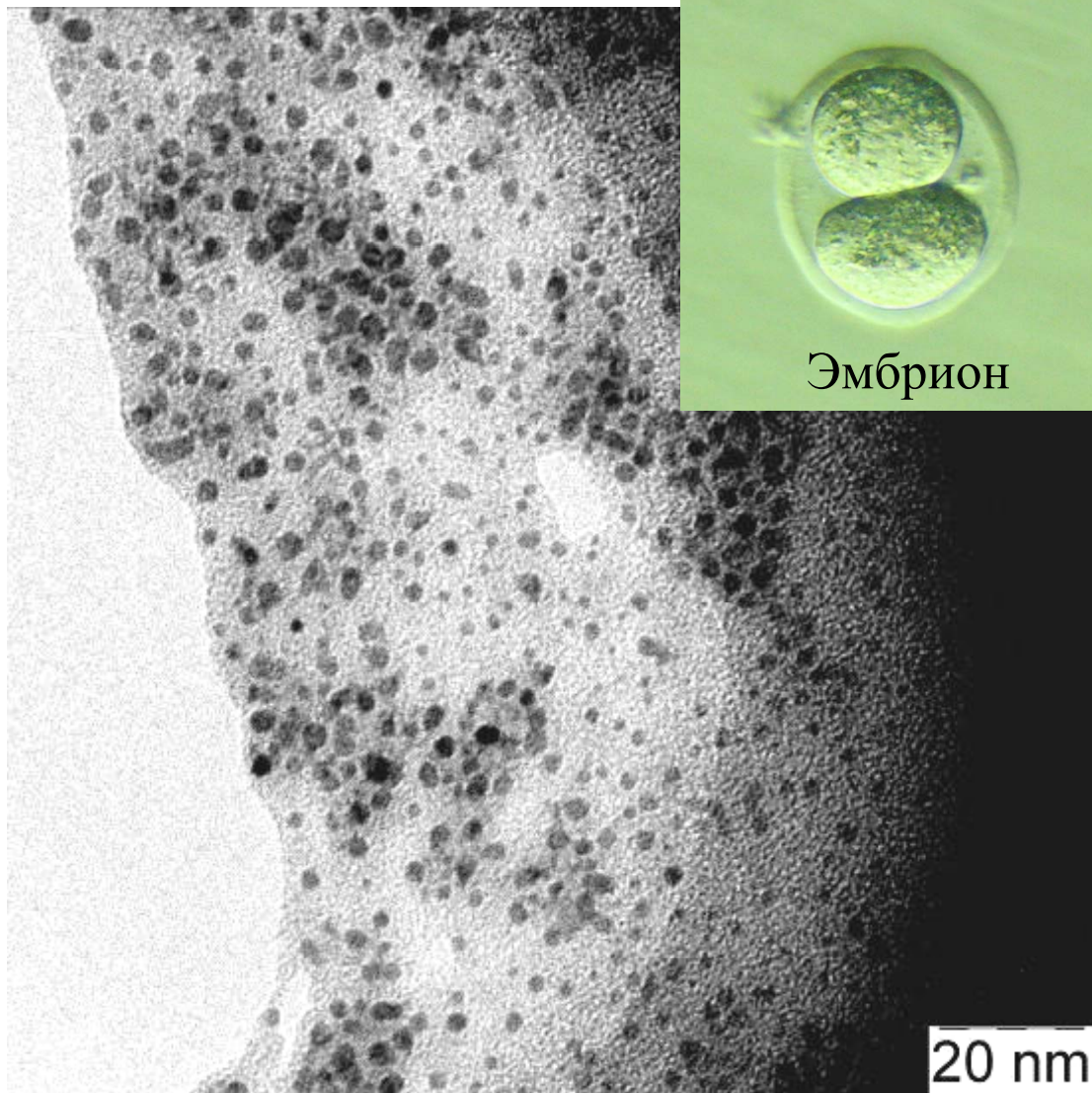
Дендримеры как переносчики генов



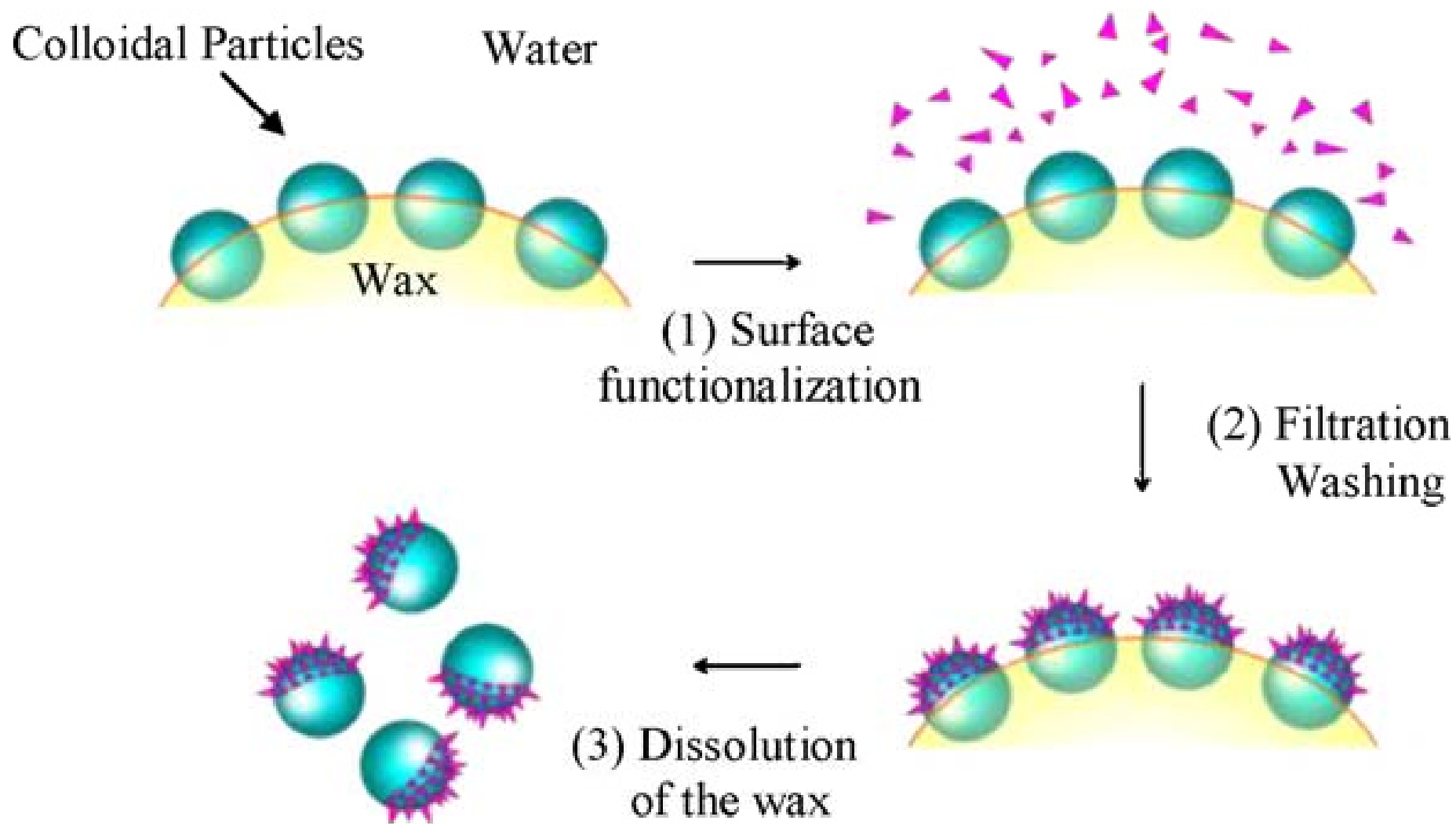
Гуминовые кислоты – «ветвистые» полиэлектролиты



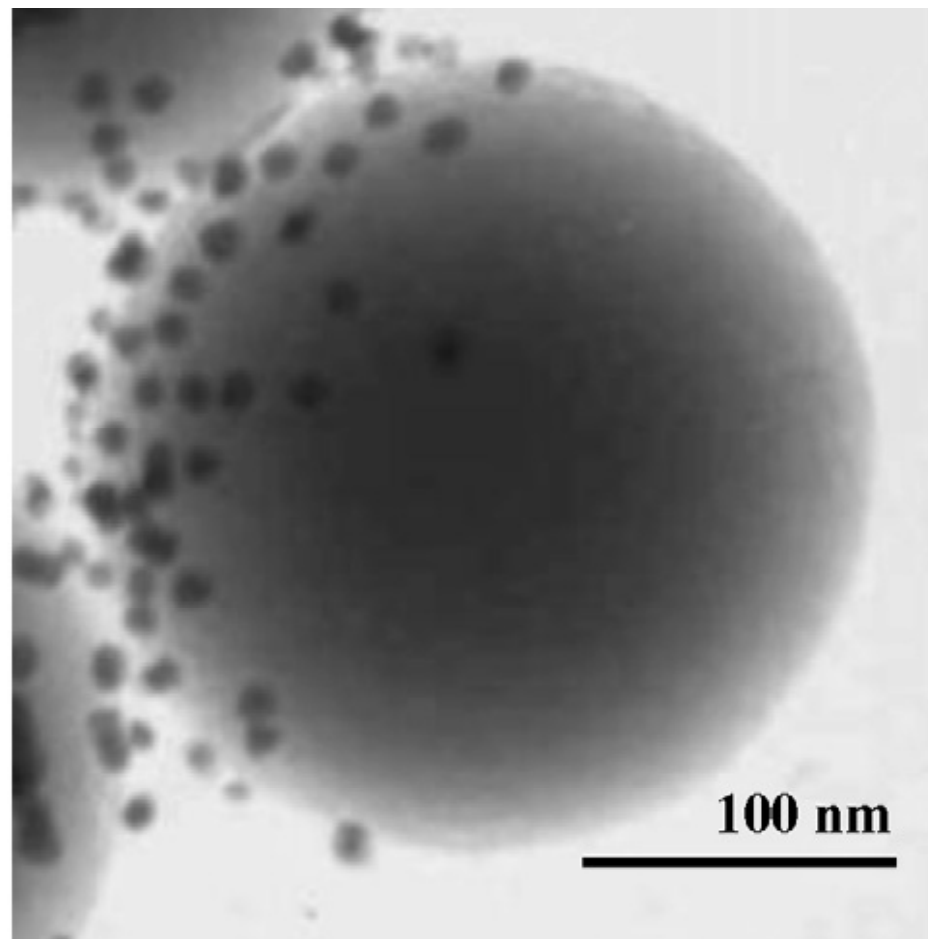
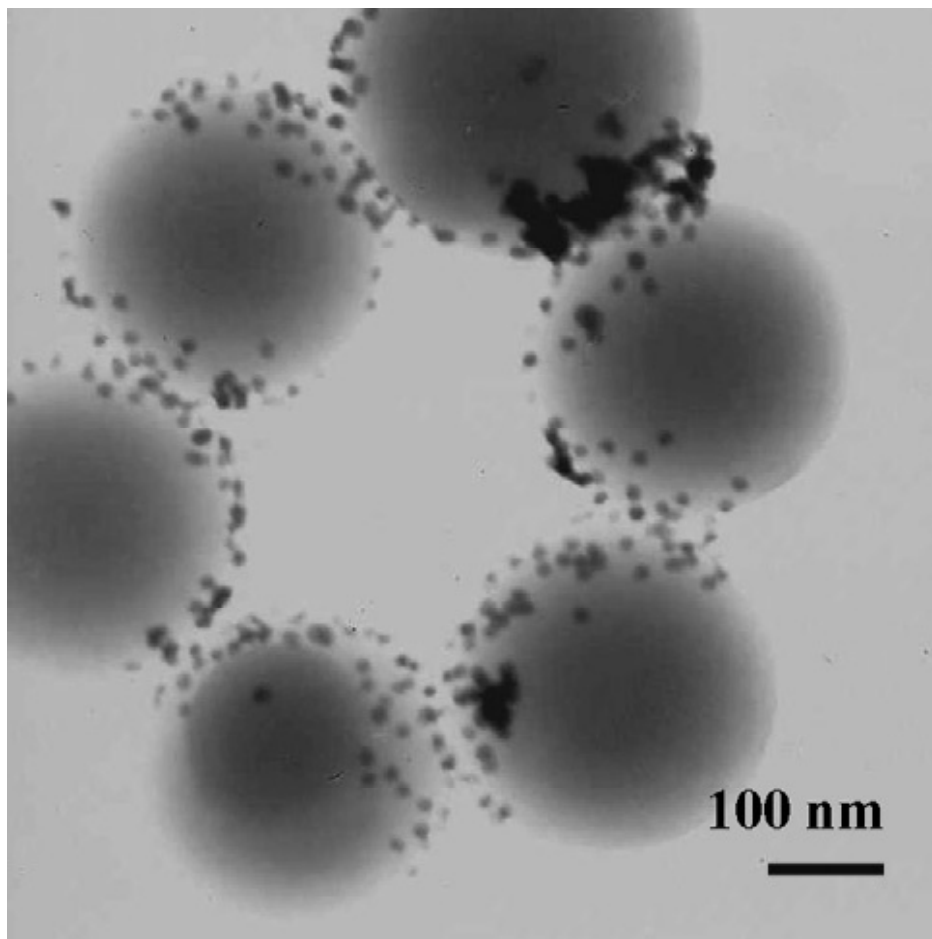
Исследование путей создания
«умных» (магнитоуправляемых)
наноматериалов для применения в
биологии и медицине



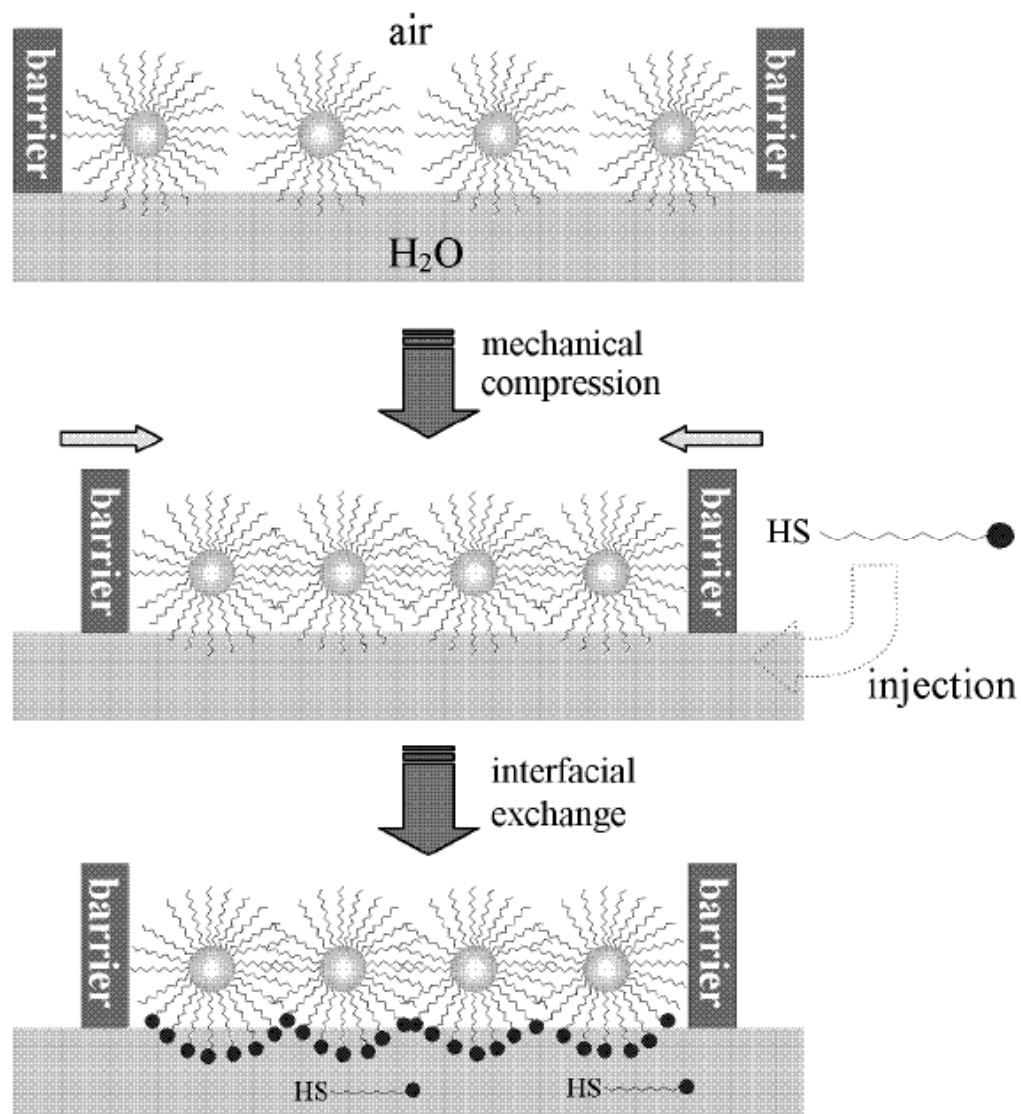
Частицы - янусы



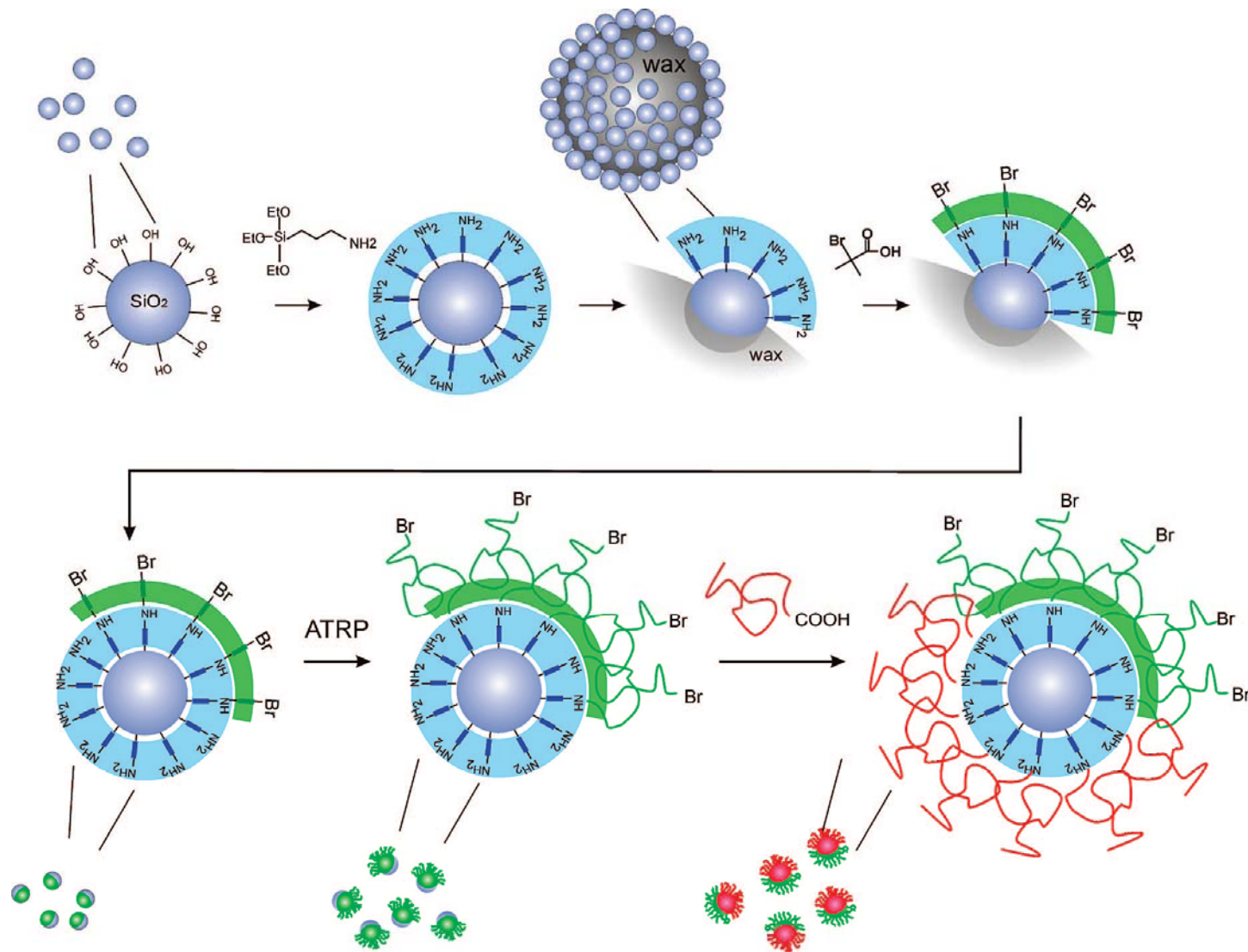
Полимер - золото



ЛБ и частицы - янусы

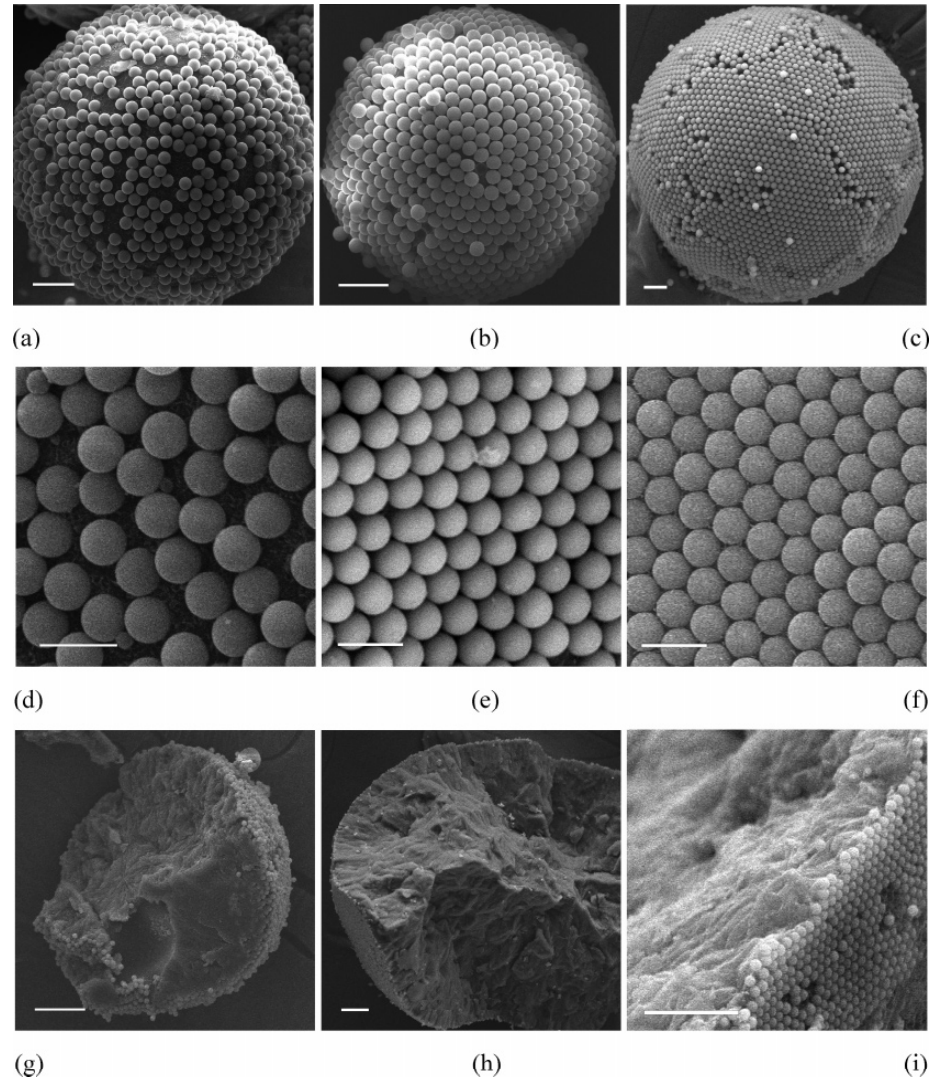
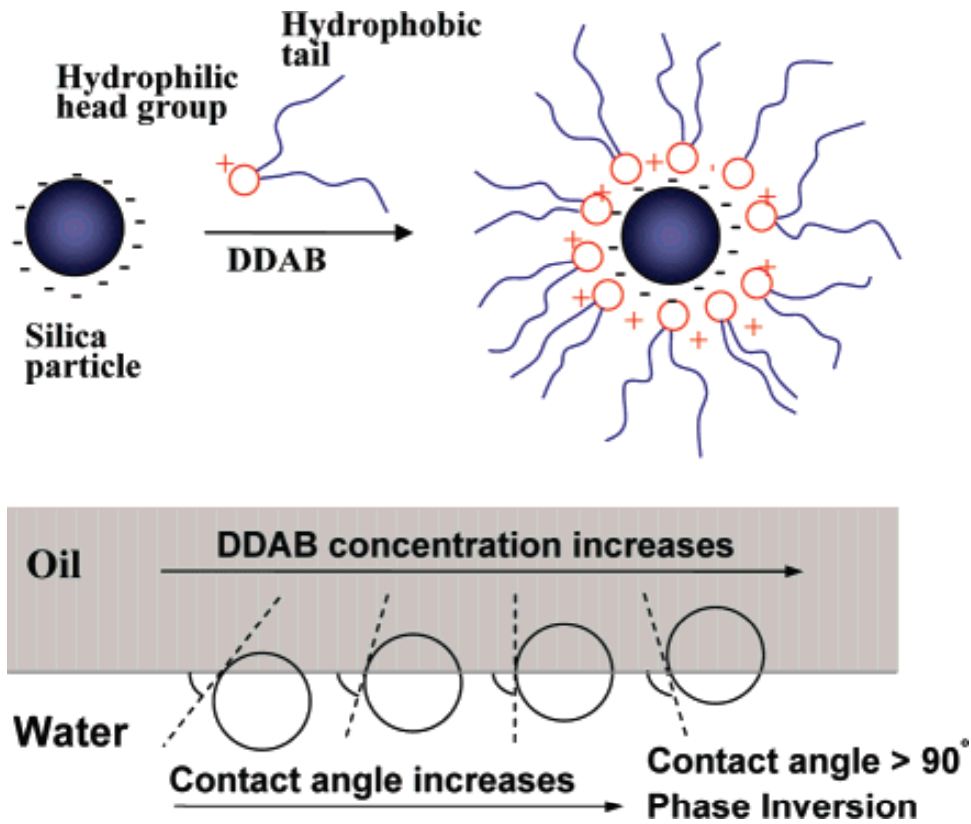


Scheme 2. Schematic of the preparation of Janus nanoparticles based on the Langmuir technique.

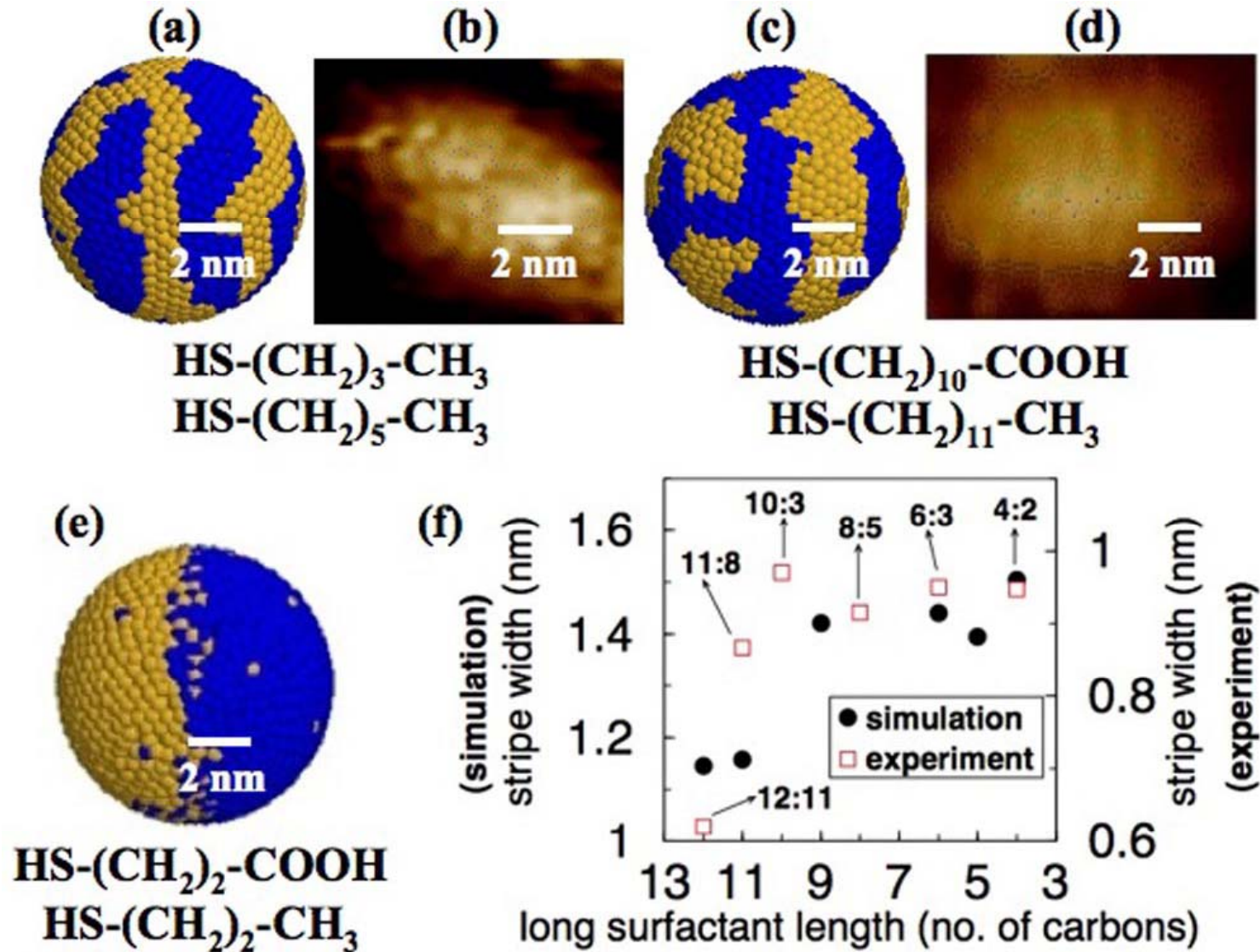


Scheme of the synthesis of bicomponent Janus particles by “grafting from” and “grafting to” approaches. The bare silica particles are coated by APS, assembled around wax colloidosomes and selectively modified by ATRP initiator at one side (upper panel). The first polymer (PtBA or PNIPAAm) is grafted by surface-initiated ATRP. The carboxyl-terminated second polymer (P2VP) is grafted to free amino groups on silica particles by the “grafting to” approach.

Самосборка роя частиц

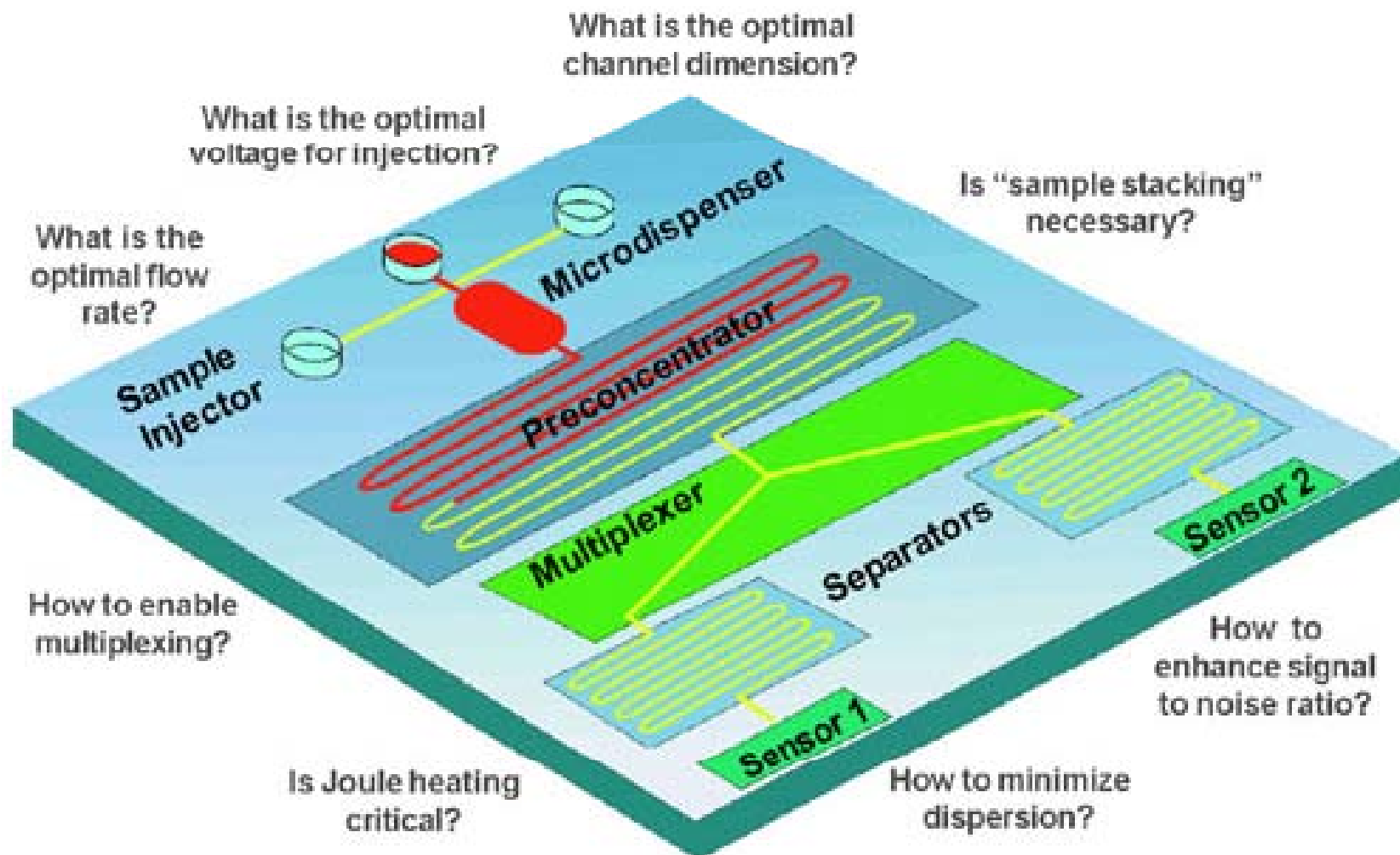


Самосборка монослоя на микрочастице

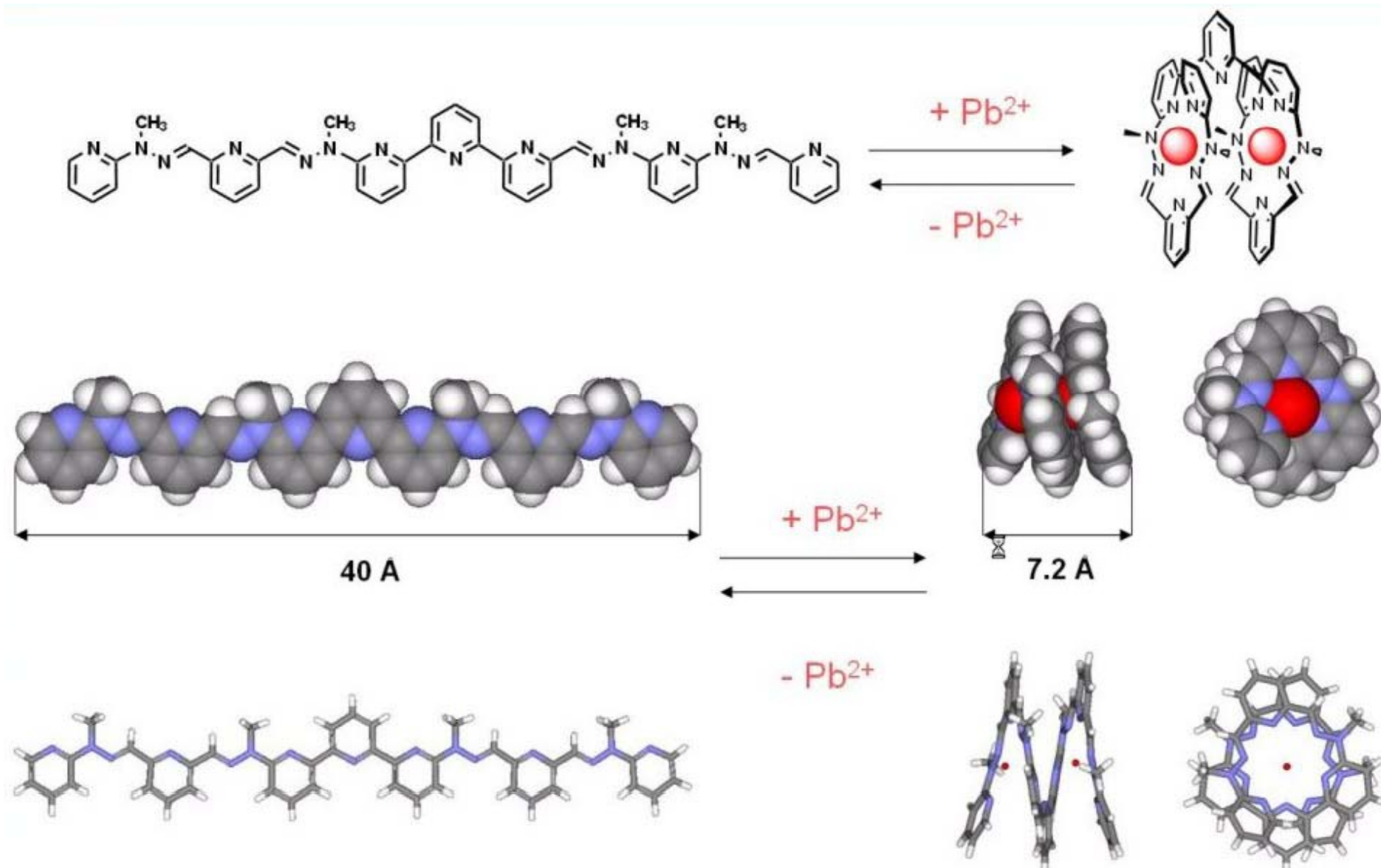


Микрокапиллярные чипы

How Does One Successfully Build a Lab-on-a-Chip?



Умные поверхности



Основное содержание

- Послойная сборка универсальна и позволяет создавать как многослойные молекулярные структуры, так и упорядоченные микроструктуры (самосборка микрообъектов)
- Послойная сборка играет важную функцию химической и физической модификации поверхности
- Послойная сборка может быть автоматизирована и использована в наноустройствах с новыми оптическими, электрическими, магнитными и биологическими функциями