Кластеры и наночастицы

-квантовые точки и др.
-методы получения
-самосборка
-использование наночастиц



Кластер



Что такое «нанокластер»?

2

Наночастицы через кластеры



L- лиганд





Включения и мозаичная структура. 39-44 – строение границ раздела около включений, 39 – 41 – граница (41) когерентного включения, 39 – матрица, 40 – атомные ряды включения, 42 – дислокации несоответствия для полукогерентного включения (43), 44 – граница раздела некогерентого включения, 45-46 – включения (46) как стопор развития микротрещин (45), 47 – объемная реконструкция областей спинодального распада (флуктуации состава), 48-50 доменное (мозаичное) строение зерен поликристаллического материала, 48 – поверхность зерна (высокоугловая граница), 49 – блоки мозаики (области когерентного рассеяния), 50 – низкоугловые границы между блоками.

Оксид вольфрама из вольфрамата



ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПОКРЫТИЯ WO₃



Внешний вид образцов





AFM изображение поверхности электрохромных покрытий WO₃



6

Эволюция наносистем на пути создания наноматериалов (иерархия структур)



Квантовые точки

(b)

TOPO ligand



Каркасные манганиты











Нанотрубки VO_x Атомы, молекулы

БЛОКИ

НАНОСТРУКТУРА

АССОЦИАТЫ

Гидротермальная обработка



TEM microphotograph of TiO₂ particles prepared by high-temperature hydrolysis of 0.28M aqueous H₂TiO(C₂O₄)₂ solutions: a - 250°C, 10 min; b - 250°C, 1 h; c, d - 250°C, 6 h.



A scheme of mesoporous TiO_2 particles formation.

Диоксид церия





Типичные примеры «самообразующихся» упорядоченных структур материалов: (a). спотанная самосборка (агрегация) гексагонально-упорядоченного монослоя наночастиц кобальта, (б) самоупорядочивающиеся миделлы блоксополимера стирола и виниширидина, содержащие наночастицы золота, (в) атомно-скловая микроскопия (20*20 мкм²) тонкой (5 нм) пленки полистирола на несмачивающейся подложке; пленка становится нестабильной и «сползает» с подложки, образуя фрактальные капли, (г.) деламинирование монокристалла LigMnO3 с образованием пачки периодически расположенных пластин в результате релаксации механических напряжений при деинтеркаляции лития и изменения параметров решетки фазы, (д.) микроструктура гибридного ксерогеля O1₅Si-(C₆H4)3-SiO1₅, (е) пленка гидратированного диоксида кремния, образовавшего пленку с включениями свернувшихся в «рупон» лент на границе «подложка-вода» при рH=0, (ж.) полигональные агрегаты («димерьс» и «тримерьс») полимерных микросфер различного диаметра (1 и 0.8 мкм) в сферических лунках («темплатах»), полученных фотолитографией на кремниевой подложка.





Нити из наночастиц

Использование магнитного поля

Магнитные наночастицы



- Коллоидный раствор оксида железа в воде меняет цвет под действием внешнего магнитного поля. Величина магнитного поля увеличивается слева направо.
- Коллоидные кластеры нанокристаллов оксида железа. Шкала 100 нм

Спинодальный распад





Кристаллизация в аморфной фазе



Демон Максвелла и наноалмаз







Длина волны, нм

17

Плазмонный резонанс







$$\alpha(\omega) = f \cdot \sqrt{\varepsilon_h} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sum_m C_m \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + n_m(\varepsilon - \varepsilon_h)} \right\} = f \cdot \varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sum_m \frac{C_m}{n_m^2} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\left(\frac{1}{n_m} - 1\right) \cdot \varepsilon_h + \varepsilon_h^2} \right\}$$

где ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) =$ диэлектрическая проницаемость объемного металла, Im{} соответствует мнимой части выражения в фигурных скобках, n_m – фактор деполяризации, соответствующий m-ной моде поверхностного плазмона, C_m – удельный вес, выражающий вклад определенного колебания в поглощение и определяемый дипольным моментом соответствующего поверхностного плазмона.

Магнитные наноструктуры



Петля гистерезиса и основные параметры магнитных ¹⁹ материалов. Изменение доменной структуры в процессе намагничивания ферромагнитного материла.

Магнитные наноструктуры



Относительная стабильность одно- и многодоменных 20 частиц.

Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

Магнитные нанокомпозиты SiO₂-Fe



	проволока
	Гев
	Me30-
	пористом
21	SiO ₂

Т _{крист} , °С	Т _{блок} , К	Анизо- тропи	Коэрцитив- ная сила, Э		Намагн насыщ.,
		Я	4 K	300K	300К, э.м.е./г
350	260	32	464	201	0,53
375	>300	>40	536	222	0,61
400	280	35	532	185	0,76

«Искусственный атом»



Dense brush coat Low curvature Crystallizes hcp



Intermediate coat and curvature Crystallizes fcc

Atoms



Diffuse coat High curvature Crystallizes bcc/bct



No corona i.e. rare gases Crystallizes hcp

U

Contracted s corona Crystallizes hcp/fcc



Diffuse valence electron corona Crystallizes bcc/bct

Scheme highlighting the similarities between core–corona nanocrystals and 2 atoms. A diffuse corona imparts similar behavior as diffuse valence electrons.

Академик Ж.И.Алферов «искусственный атом»







Изменение цвета (полосы испускания) коллоидного раствора частиц CdSe в оболочке ZnSe в зависимость от размера квантовых точек.



Древнегреческий амфитеатр

Химический синтез квантовых точек



-> монодисперсная система

Коллоидные квантовые точки

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором
- Требования к наночастицам
 - узкое распределение по размерам
 - отсутствие агломерации
 - пассивировация оборванных связей на поверхности
- Требования к стабилизатору
 - объемный "хвост"
 - прочная связь с поверхностью
 - сродство к растворителю

«Зародыш» - баланс изменения «объемной» и «поверхностной» свободной энергии...



(b) TOPO ligand

Квантовые точки



Квантовые точки



Водорастворимые КТ



Наночастицы в полимерах





«Нанобио»



<u>Малый размер</u>
 эмогут проникать в
 капилляры, ткани и клетки
 <u>Развитая поверхность</u>
 э «контейнеры» для
 биологически активных в-в
 эчастицы неорганических
 материалов можно сделать

⇒ свойства частиц зависят от состояния поверхности <u>≻ Необычные для свойства</u> – магнитные и оптические



эндотелий внутренняя оболочка эластическая мембрана средняя мышечный оболочка слой Создание новых биосовместимых наноматериалов с нетоксичной защитной оболочкой для медицинской диагностики, программируемой доставки лекарств и лечения онкологических заболеваний.

наружная оболочка

Доставка лекарств



Преимущества наносистем:

Доставка вещества именно туда, куда нужно (антитела и пр.)

-можно избежать токсичного действия на другие части организма;

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

Дизайн кинетики выхода активного компонента

Наномедицина





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



Выявление раковых маркеров на клетках с помощью квантовых точек





Металлические наночастицы для выявления метастазов методом ЯМР

«Самоорганизация» КТ





Кореллированные сверхрешетки




Структуры

 $r + r_{\rm h}$





Анизотропия единичных частиц диктует параметры сверхрешетки



Микрофотография сверхрешетки наночастиц CdSe с коррелированными кристаллографическими осями отдельных наночастиц и всей сверхрешетки в целом (а), данные малоугловой и широкоугловой электронной дифракции иллюстрирующие наличие корреляции кристаллографических осей (б, в), и карты распределения интенсивности по углам при $d_{111} = 5,2$ нм сверхрешетки (г) и $d_{220} = 0.212$ нм кристаллов CdSe.

Самоподобие

пространственно упорядоченных массивов сверхкластеров наночастиц PbSe размером ~ 2 нм в оболочке олеиновой кислоты





«Богатство гнома (В.В.Китаев, Канада)»





Поверхностный плазмонный резонанс золотых стержней



(A) SPR spectra of different aspect ratio gold nanorods (B) TEM image of gold nanorods with an aspect ratio of 3.9.

In vivo эксперименты (Si)

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



- 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.

Биоматериалы



Жемчуг







ARAGONITE CRYSTAL
 ACIDIC MACROMOLECULES
 SILK-FIBROIN-LIKE PROTEINS
 β-CHITIN FIBRILS



Fig. 4. SEM image showing half of an equatorially notched fluoroapatite-gelatine spheroid. Scale bar is 10 µm. Reproduced with permission from *Chemistry* of *Materials* [30]. Copyright 2001 American Chemical Society.

Крылья бабочки - шаблон





Водоросли



 Изображения панциря одноклеточной водоросли *Pinnularia* sp. из группы <u>диатомовых водорослей</u> : (a,b) контрольные клетки, выращенные в отсутствие титана; (c,d) панцири клеток, содержащие биогенный диоксид титана.

Грибы



 Синтез с участием биомассы грибов BiMnO₃. Для проведения «биопомола» грибы культивировали в течение 4 суток при температуре 50°С при рН 9 (слабощелочная среда), после чего они были выделены и суспензированы в водной суспензии BiMnO3.

Бактерии



• (a) Magnetospirillum magneticum с цепочками магнитосом внутри; (b) нанокристаллы магнетита, соединенные фосфолипидной мембраной.







- Изображение ПЭМ нанопроводов, полученных из вируса табачной мозаики и золотых наночастиц: (a) при одностадийном процессе форма и размеры золотых частиц весьма разнообразны; (b) при использовании улучшенной методики после пяти циклов восстановления образуются нанопровода с плотно прилегающими друг к другу и к вириону одинаковыми наночастицами золота.
- Молекулярные шаперонины большие белковые комплексы, у которых имеется внутренняя полость, в определенных условиях они способными формировать ленты и двумерные массивы с высокой степенью упорядоченности.

Сборка на вирусах



Цепочечные наноструктуры на основе вируса табачной мозаики и микрофотография нанотрубки SiO₂ сформированной вокруг вируса.

= темлатный синтез

Яичный белок



Схема формирования клеточных цепочек. Под действием внешнего магнитного поля клетки выстраиваются в линейные цепочки (b), которые сохраняют свою структуру и после удаления внешнего поля и магнитных частиц (c).

ДНК

•





Влияние размеров
наночастиц и
структуры
мономерных
блоков на итоговый
вид нанотрубки
(ПЭМ).

Методы химической гомогенизации



Магнитные наночастицы Fe₂O₃













Нанобиочастицы

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





Пиролиз аэрозолей





Гуминовые кислоты



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





Гипертермия



Ткань молочной железы заражённая раком ВТ20 с введённой магнитной жидкостью: **1a**) до проведения гипертермии; **16**) после гипертермии при 43° С в течение 60 мин. (выживаемость раковых клеток 10%)

Сублимационная сушка





Гидротермальный метод

Крышка

Уплотняющий

duck

Заплечико

Вкладыш (Ø 25 мм)

Kopnyc



Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

Выращивание кристаллов пьезокварца

Получение SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, ZnO, ZnS, CaMoO₄...

Минерализаторы: NaOH, KCl



RESS (расширение сверхкритических растворов)



Электронные микрофотографии (ПЭМ) и данные электронной дифракции (на врезказ (б и в) нанокристаллических порошков ZrO₂, синтезированных из водных растворов нитрата цирконила следующими методами: а) высокотемпературным гидролизом 0,25 M раствора (T=523 K, τ =6 ч); б) высокотемпературным гидролизом 0,25 M раствора (T=403 K, τ =1 ч); в) RESS-методом (T=773 K, P=100 МПа, τ =6-7 с, 0,05 M); г) RTDS-методом (T=623 K, P=100 МПа, τ =4-6 с, 0,05 M).

Аэрогели



Плотность	от 0,03 до 0,30г/см3
Пористость	от 80 до 99%
Объём пор	от 4 до 14см3/г
Удельная поверхность	от 400 до 900м2/г
Средний размер частиц	от 4 до 6нм

Области применения и назначения

Теплоизоляторы, газовые фильтры, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза носителей, катализаторов, высокогомогенных стекол, стекловолокон



Нанокомпозиты LDH-Fe



Помол-формование-спекание (керамика)



Мельница планетарного типа







Аагрегаты субмикронных частиц

спекание формование

«зерна»+перешейки+поры

Физические методы осаждения





лазерное напылениемолекулярные пучкимагнетронное напыление...

Требования:

- -высокий вакуум
- -высокий расход энергии
- -сложность и дороговизна оборудования

-высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология

-ограниченные возможность масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса



Нанокомпозиты



Травление наночастиц



Влияние примесей

Bone composition	wt. %
Ca ²⁺	34.8
Р	15.2
Ca/P (molar)	1.71
Na ⁺	0.9
Mg ²⁺	0.72
K+	0.03
CO ₃ ²⁻	7.4
F-	0.03
CI-	0.13
P ₂ O ₇ ⁴⁻	0.07
Trace: Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , etc.	
Total inorganic	65.0
Total organic	25.0
Absorbed water	10.0
Crystallite size (aver.), Å	250 x 30
Нановискеры MnO₂ («ласточкино гнездо»)



Сорбенты, катализ



Hyperbranched nanocrystal solar cells combine the ease of fabrication of spin-cast hybrid devices (a) with the controlled morphology of templated approaches (b). Defects such as islands and aggregates detrimental to the performance of conventional spin-cast hybrid cells are eliminated in hyperbranched particle composites, where blend morphology is dictated entirely by the 3-D structure of the hyperbranched nanocrystal (c). Moreover, the hyperbranched particles span the entire thickness of the active film, thereby enhancing electron transport and eliminating the need for strict control of particle dispersion within the matrix. In panels d and e, transmission electron micrographs show the 3-D structure of CdSe and CdTe hyperbranched nanocrystals, respectively. Scale bar, 100 nm.

Связываем частицы в блоки









L. C. Brousseau III, J. P. Novak, D.L. Feldheim (North Carolina State University)

«Кентавры»



Scheme for the asymmetric functionalization of gold nanoparticles with capping oligonucleotide ligands.

76



Сенсорика



Graphical representation of the working principle of how a thiolated DNA surface functionalized gold nanocrystal with a thymidine mismatch in the DNA strand enables through the denaturation transition the detection of neuromolar amounts of toxic mercury in the aqueous phase.

Золото - бактериородопсин





Каталитические нанокомпозиты



Основные положения

- Основные характеристики наночастиц не только размер, но также состав, форма, состояние поверхности, что определяет в совокупности их основные функциональные характеристики.
- Для достижения требуемых функциональных характеристик существует большое количество разнообразных синтетических приемов. Выбор *оптимальной* методики получения наночастиц обычно обусловлен конкретной целью их конечного использования и может быть вариативен.
- Наночастицы не только «предшественники» других материалов, но и сами могут иметь важное практическое значение («as is», «как есть»). Необходимый объем производства наночастиц может варьироваться от граммов до сотен тонн, при этом важнейшим параметром является не объем, а функциональные свойства наночастиц как высокотехнологичной продукции.

Основная литература

- А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
- Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
- О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
- У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.

В лекции использованы результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах и ФНМ МГУ (А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Р.Б.Васильев, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, А.Е.Чеканова, К.С.Напольский, Д.А.Семененко), Weizmann Institute (Проф. Р.Тенне, Израиль), Rice University (США, А.С.Синицкий), <u>http://www.mems.sandia.gov</u> и др.

www.nanometer.ru