

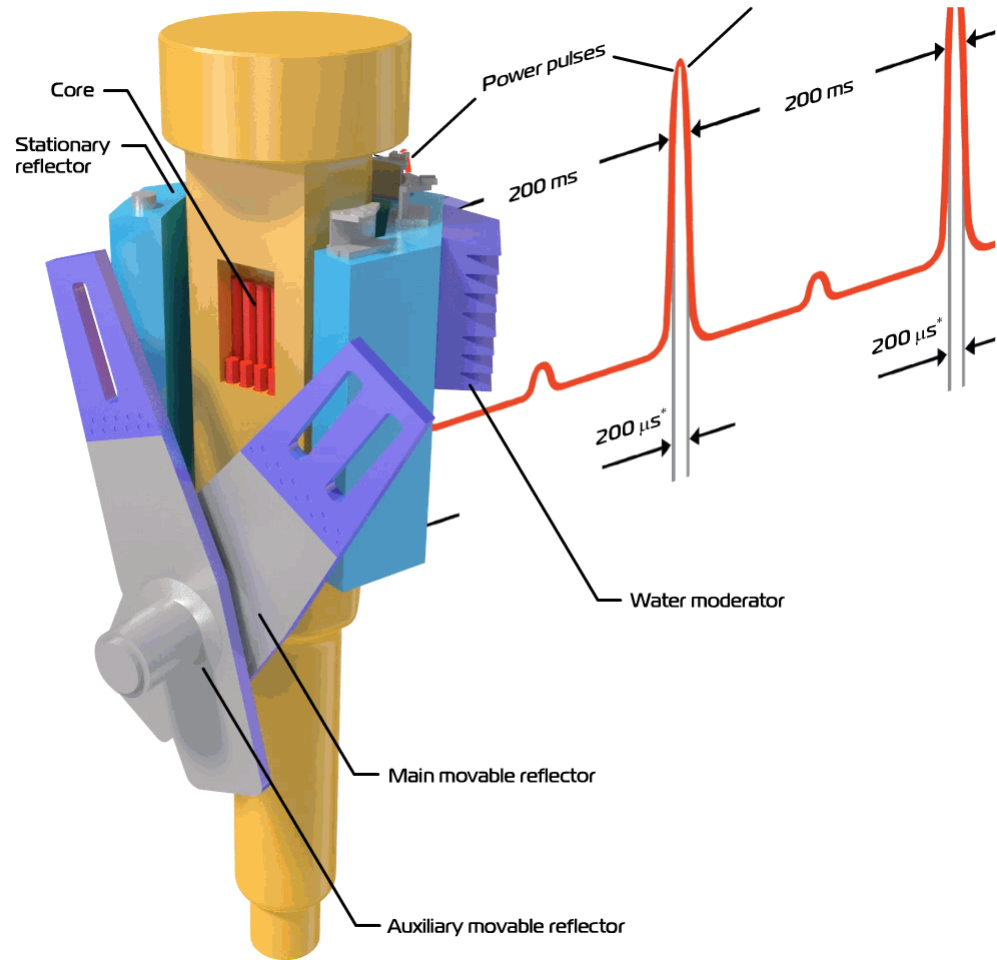
Наносистемы

и мягкое конденсированное вещество

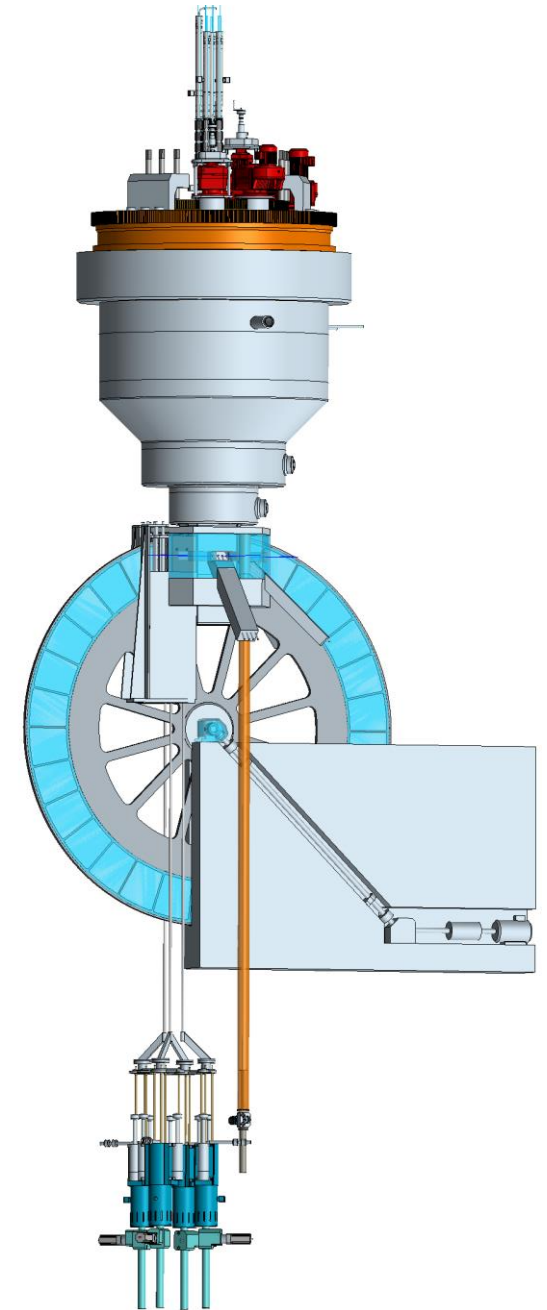
(РГ по научной программе реактора НЕПТУН)

Т.В. Тропин
ЛНФ ОИЯИ

ИБР-2



НЕПТУН



Реактор НЕПТУН

	ИБР-2	НЕПТУН	SNS	ESS
Средняя плотность потока, $n \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	10^{13}	$5 \cdot 10^{14}$	$0.1 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$
Длина импульса	200 мкс	200 мкс	(20÷50) мкс	2860 мкс
Частота повторения импульсов	5 Гц	10 Гц	60 Гц	14 Гц
Фон	7.5 %	3.2 %	<1%	<1%
Число каналов	12	20-32	22	42

Направления научной программы

- **Atomic and Magnetic Structures**
- **Lattice and Molecular Dynamics**
- **Nanosystems and Soft Matter**
- **Life Science**
- **Nuclear Physics**

Направления

- Atomic and Magnetic Structures
- Lattice and Molecular Dynamics
- **Nanosystems and Soft Matter**
- Life Science
- Nuclear Physics

**Обсуждение научной программы исследований
на реакторе НЕПТУН (2040-... гг.)**

Nanosystems and soft matter

Наносистемы - системы, содержащие структурные элементы размером от 1 до 100 нм, определяющие их основные свойства и характеристики в целом.

Мягкое конденсированное вещество (soft condensed matter) – термин для определения систем в состояниях, не относящихся к «простому» жидкому или кристаллическому состояниям, изучаемым в других областях физики твердого тела.

Примеры классификации

По материалу:

- **Углеродные** наноматериалы;
(фуллерены, углеродные нанотрубки, нановолокна, нанолуковицы, технический углерод, графен, ...)
- **Неорганические** наноматериалы;
(Au/Ag наночастицы; НЧ оксидов металлов TiO_2 , ZnO , ...; полупроводниковые НЧ, Si, керамические)
- **Органические** наноматериалы;
(дендримеры, мицеллы, липосомы, полимерные НЧ, ...)
- **Композитные** наноматериалы.

По происхождению:

- Синтетические;
- Натуральные.

Коллоиды, полимеры, ПАВ, комплексные системы, нанокомпозиты, жидкие кристаллы, ...

По «размерности»:

- Объемные **(3D)** наноструктурированные материалы;
(металлы и сплавы с ультрамикрочернистой структурой, спинодальный распад стеклообразующих материалов, твердых растворов, ...)
- Наноструктурированные планарные **(2D)** материалы;
(тонкие и толстые пленки и покрытия, ...)
- Наноструктурированные **(1D)** наноматериалы;
(нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты, нанопроволоки)
- Нанодисперсные **(0D)** материалы;
(нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки, нанокластеры)
- **Нанокомпозиты**;
(мезопористая матрица с 1D/2D слоями, заполненными нанофазой; НЧ, НТ, нановискеры в полимерной, металлической, керамической матрице)
- **Супрамолекулярные** материалы;

Актуальные задачи

- **Получение актуальных наноматериалов / МКС:**

- исследование процессов синтеза;
- исследование самосборки, самоорганизации, ...;
- поиск новых материалов, характеристика и сравнение.

- **Применения наноматериалов / МКС:**

- *in situ, in operando*, ... исследования;
- исследования устойчивости.

- **Фундаментальные знания:**

- физико-химические особенности наносистем;
- взаимодействия в ансамблях нанообъектов;
- необратимые процессы в наносистемах.

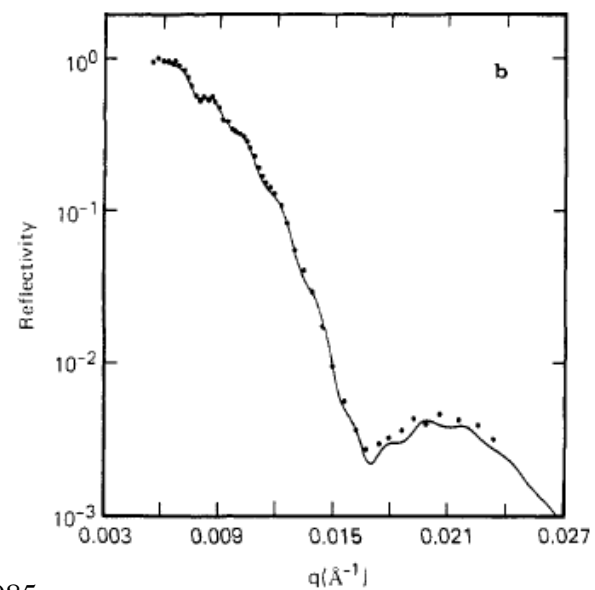
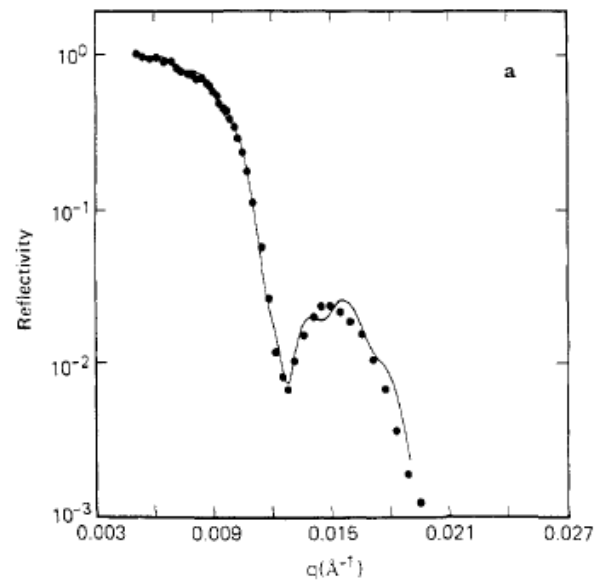
- **Моделирование:**

- моделирование наносистем;
- моделирование процессов синтеза;
- моделирование для фундаментальных исследований.

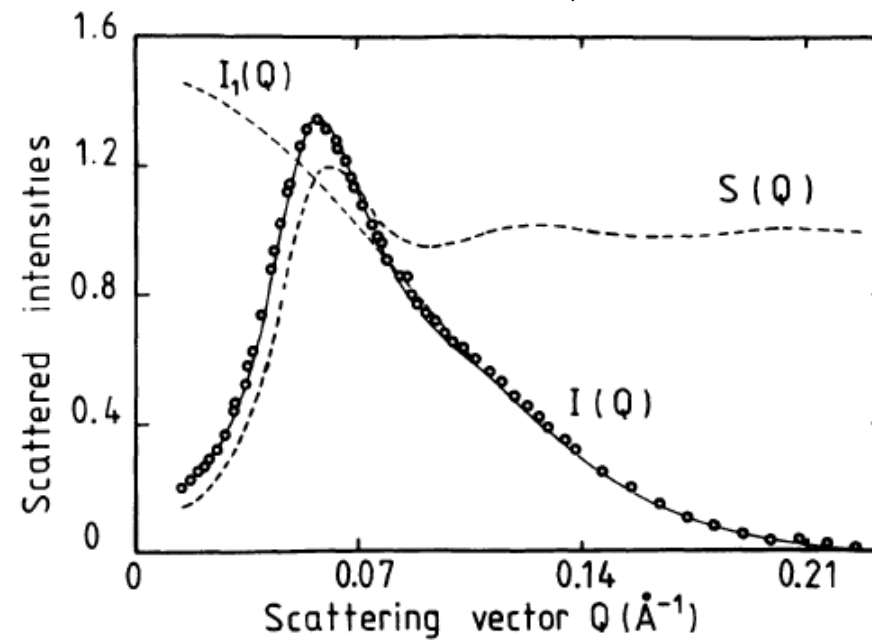
- «Экологичные», биоразлагаемые материалы
- Понимание фундаментальных процессов, управление

Исследования полимеров, тонких пленок, ПАВ, ...

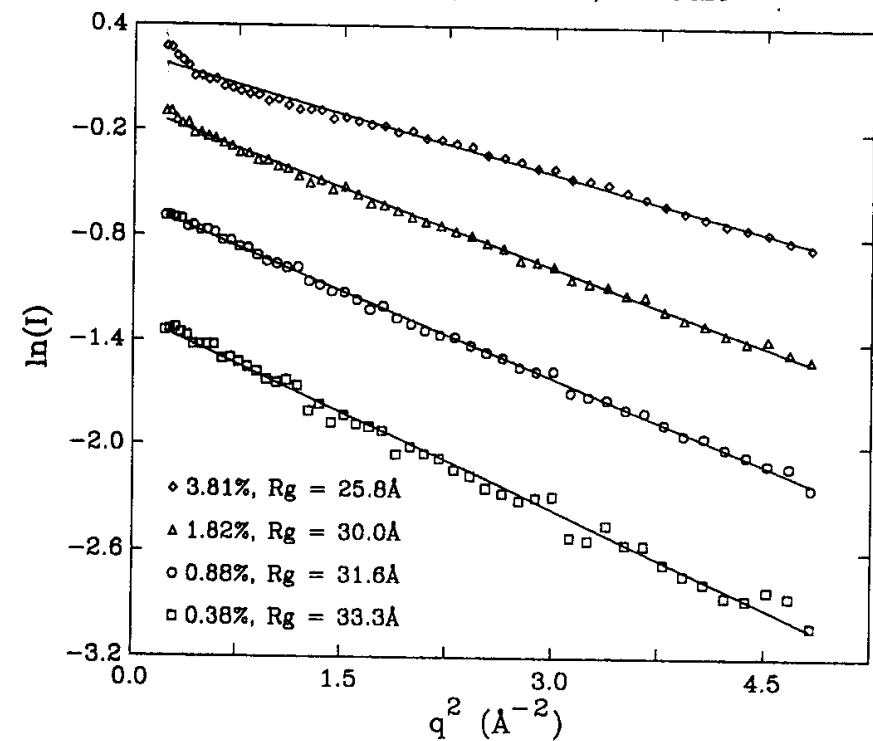
PS-dPS thin film – neutron reflectometry



SDS in water,

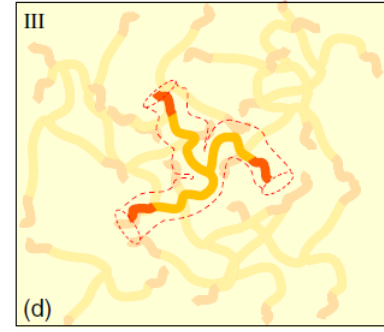
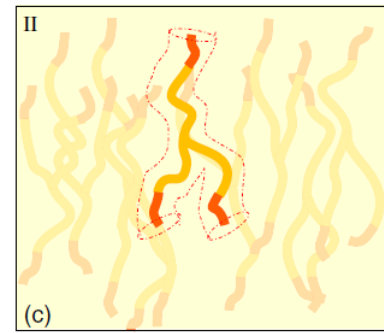
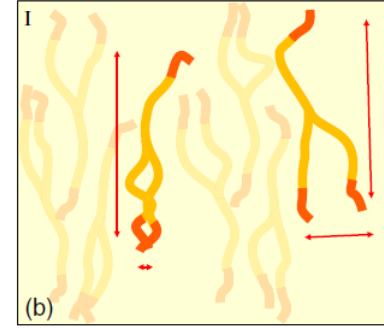
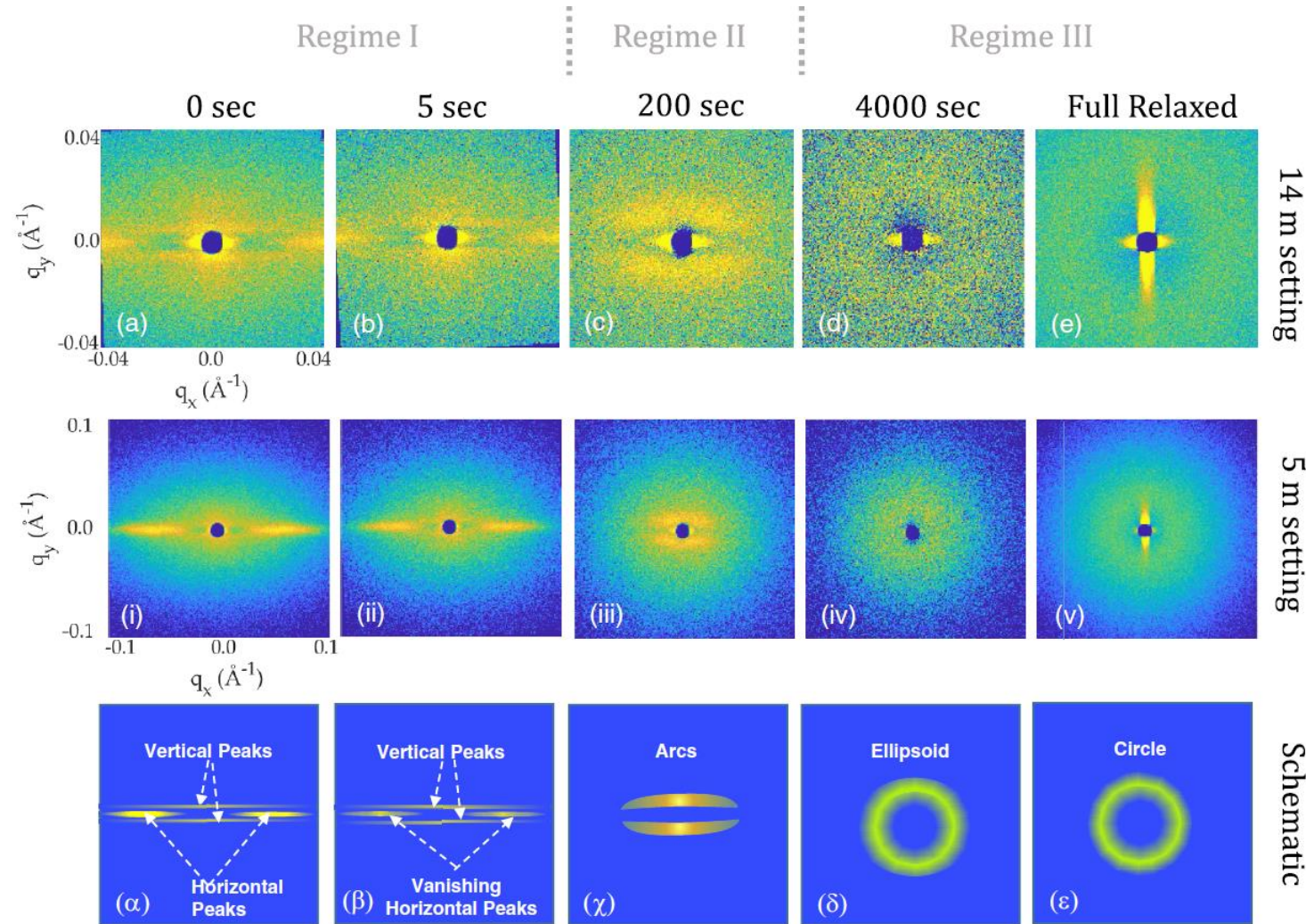
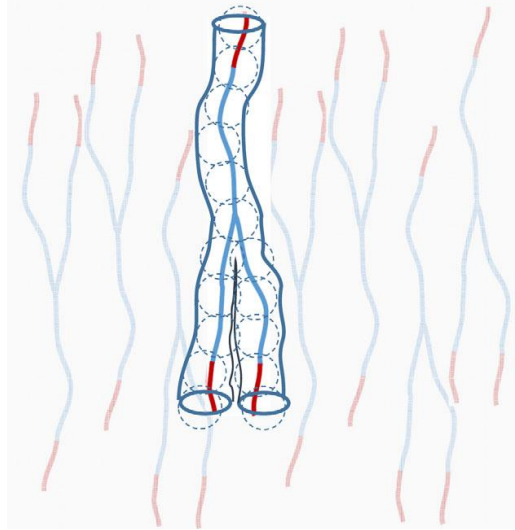
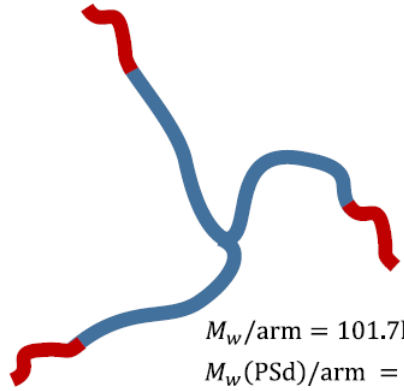


Guinier Plots of Seventh Generation Dendrimers, no Acid, no Salt



Современные исследования

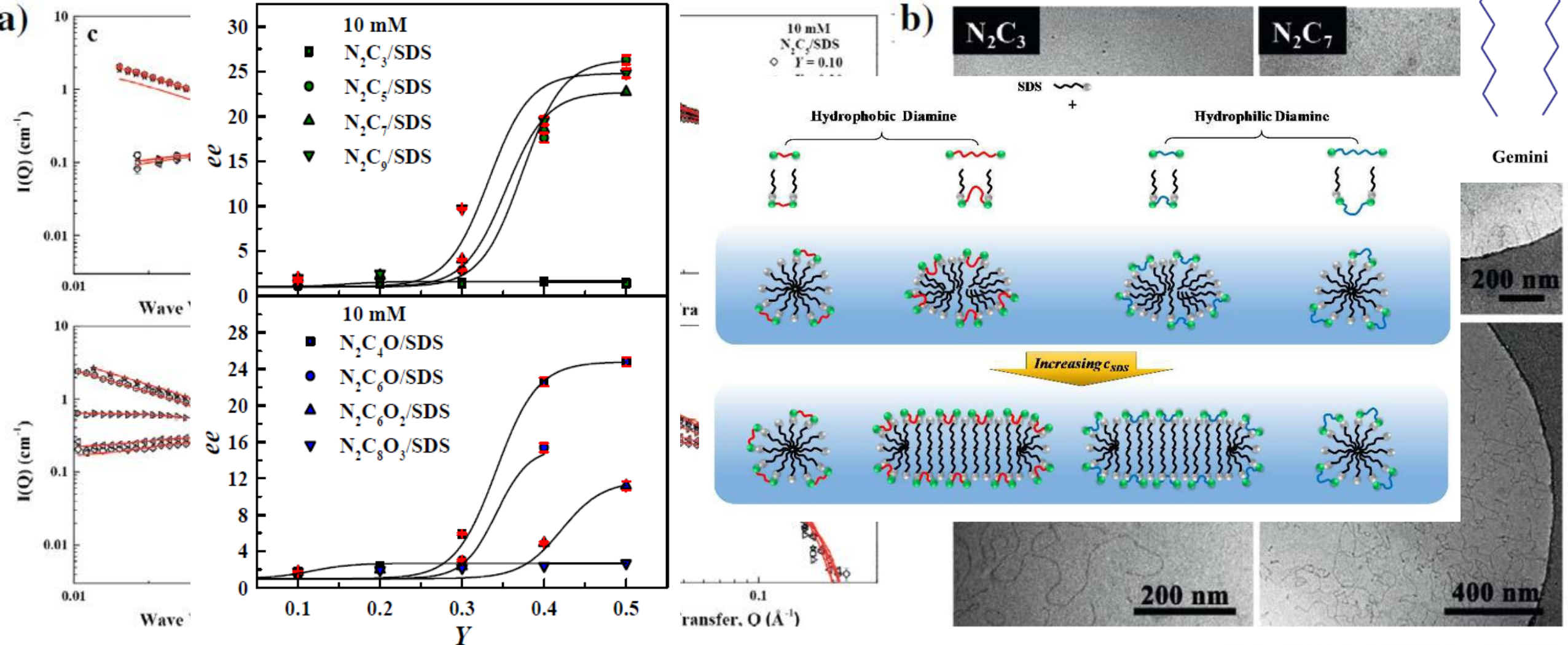
3-Arm Polystyrene Star-Polymer
Each arm has end-block of deuterated monomers



Under flow: fully aligned, slightly extended three-armed tube,
After flow: relaxation constitutes three regimes with distinct and different characteristics.

Мицеллы ПАВ – комплементарные исследования

Complementarity in SAS-cryoTEM research of complex micelle structures: worm-like micelles.

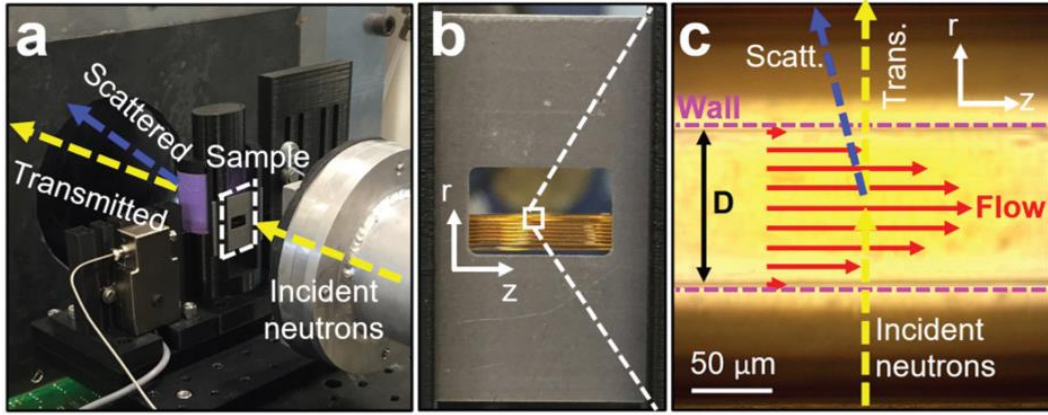


Current Opinion in Colloid & Interface Science

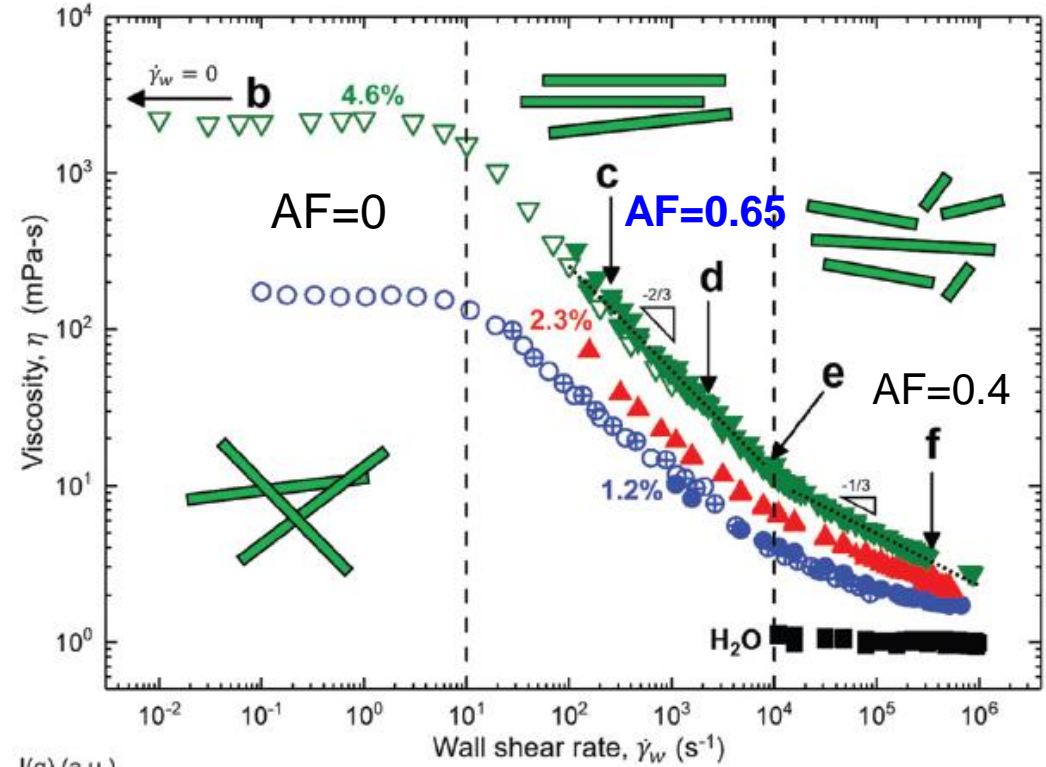
Y. Fan, Applications of small-angle X-ray scattering/small-angle neutron scattering and cryogenic transmission electron microscopy to understand self-assembly of surfactants, 2019.

Chen, Effects of Length and Hydrophilicity/Hydrophobicity of Diamines on Self-assembly of Diamine/SDS Gemini-like Surfactants, 2017.

RheoSANS: реология и наноструктуры комплексных жидкостей



RheoSANS → capillary RheoSANS
in situ structural measurements of SM
 8 orders of magnitude shear rates, $\dot{\gamma} = 10^6 \text{ s}^{-1}$

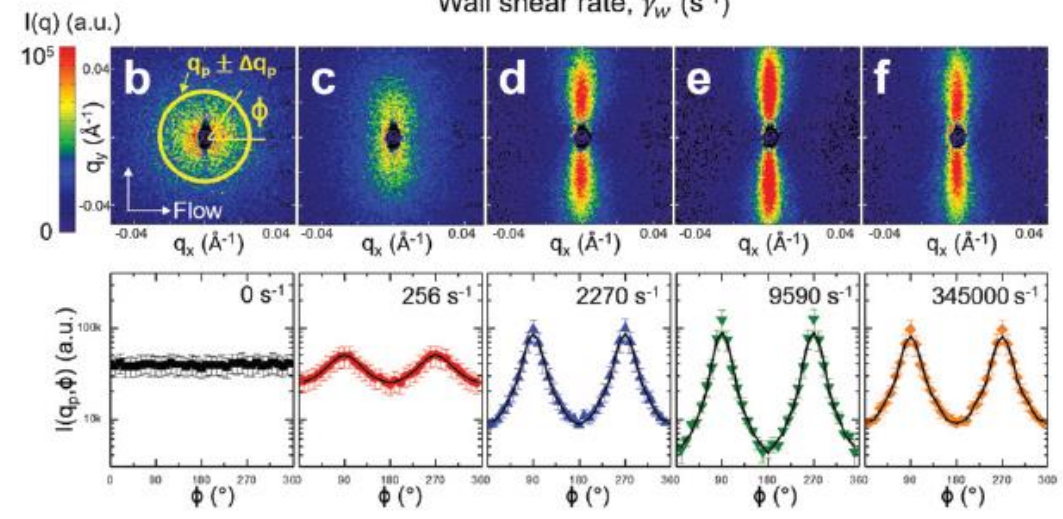
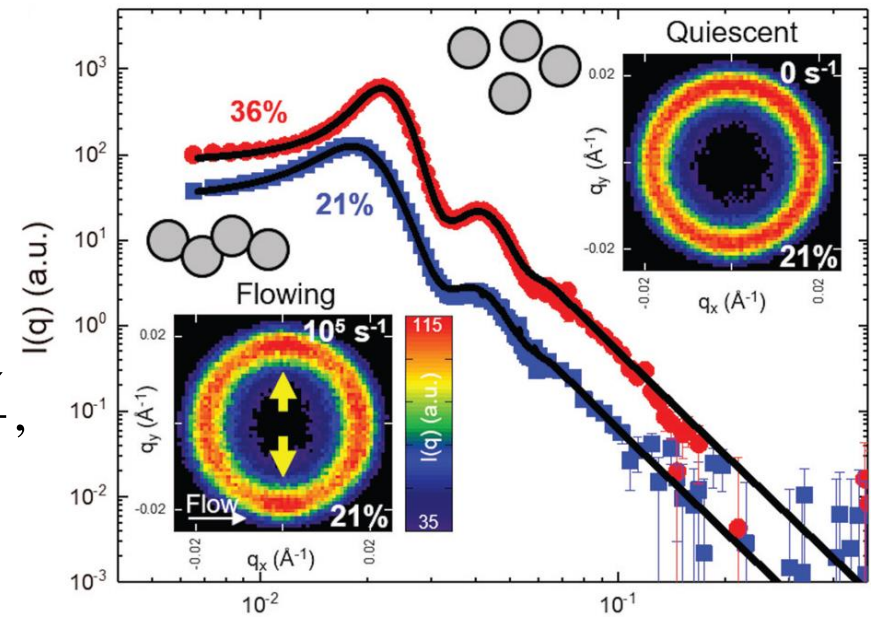


Черве-
подобные
мицеллы

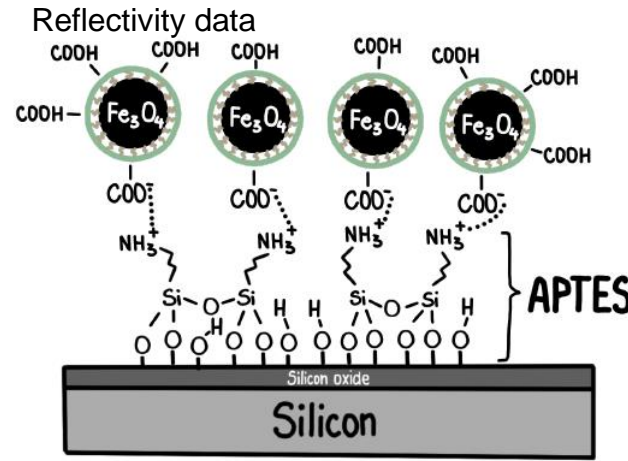
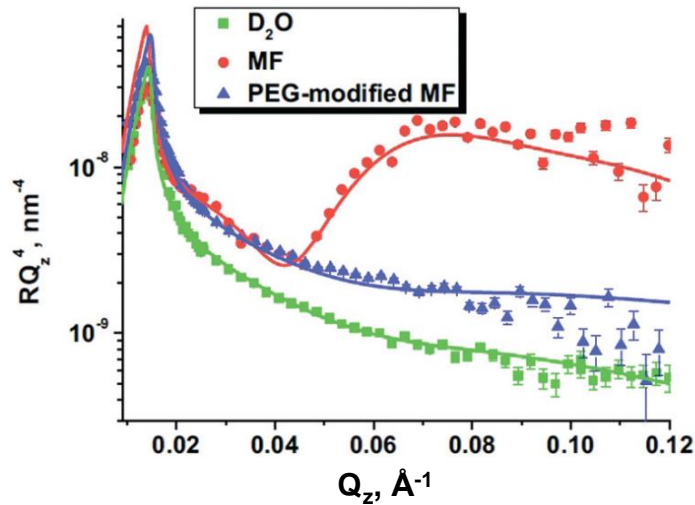
SLES in
D₂O+NaCl

Кремниевые
НЧ

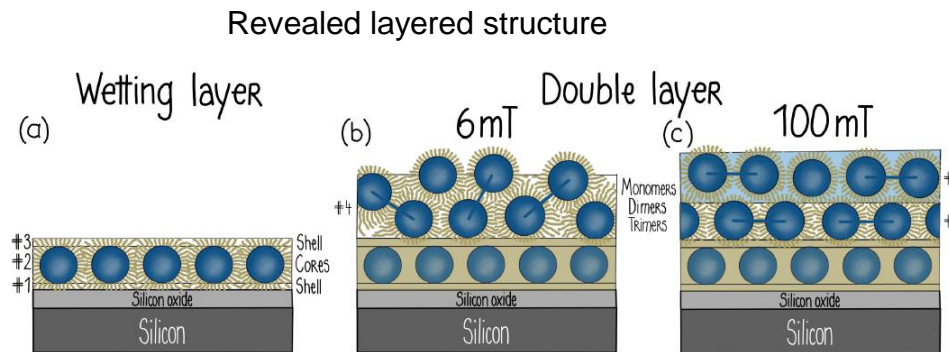
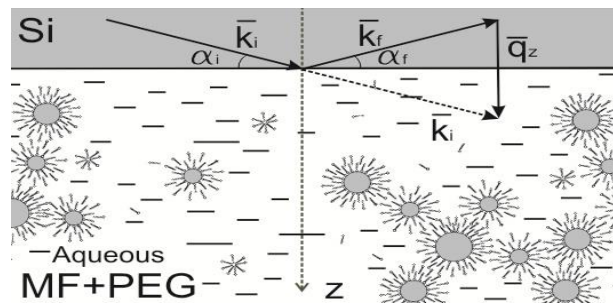
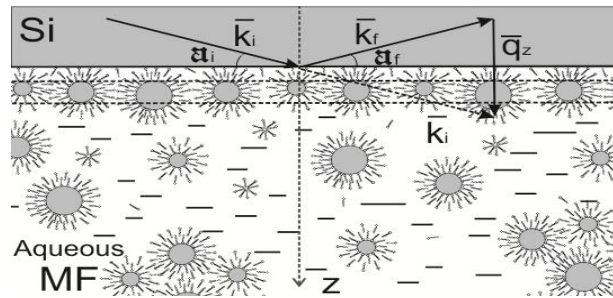
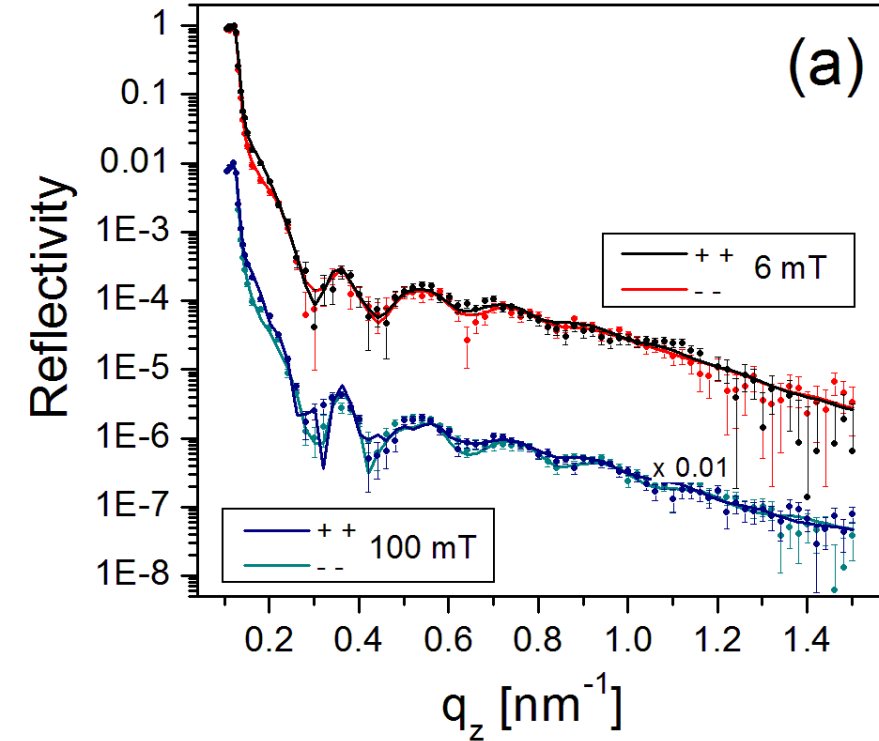
Критерий
Пекле:
 $Pe = \frac{6\pi\eta a^3 \dot{\gamma}}{k_B T}$
 $Pe \rightarrow \infty$.



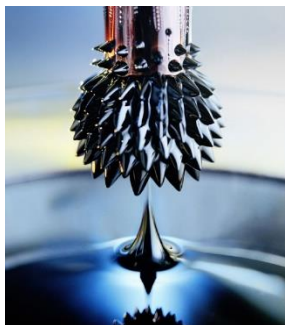
Магнитные наночастицы - исследования



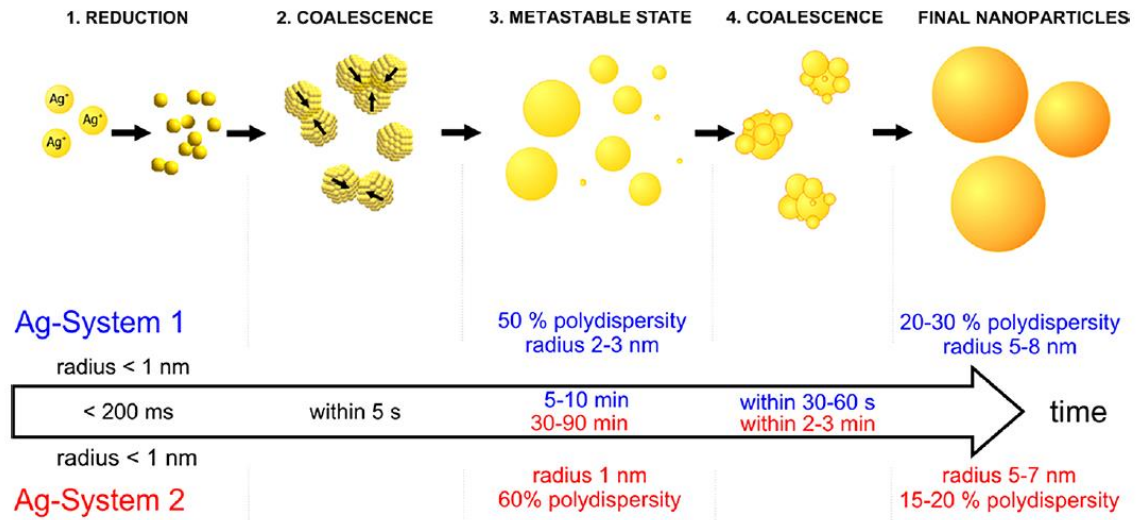
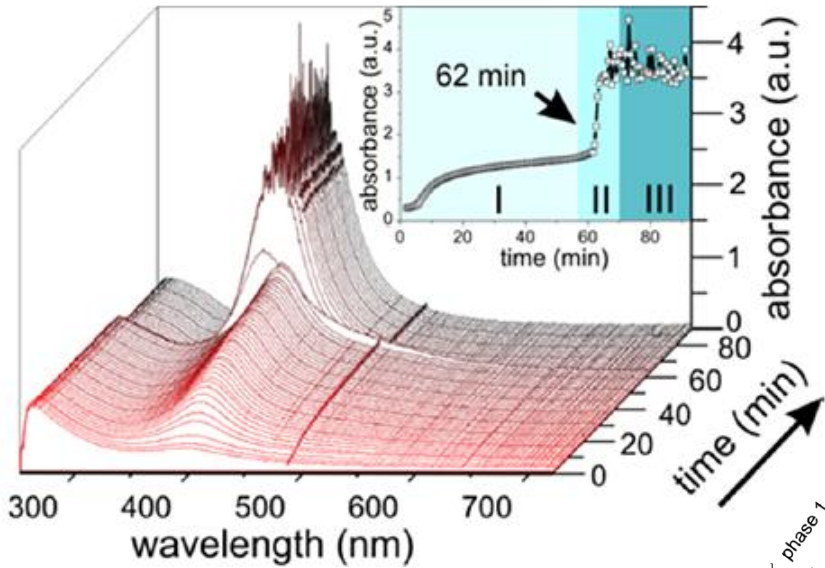
Self-assembly of MNPs on solid surfaces



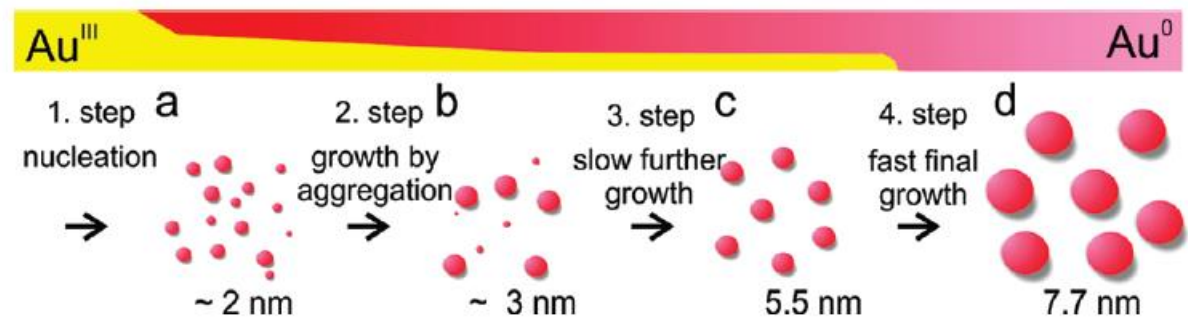
A dense, close-packed wetting layer formed, increasing the concentration of nanoparticles relative to the solution by a factor of 160 times. Because of the formation of dimers, the particles beyond this layer formed a more intermixed double layer. An applied magnetic field can be used to control the structures of these layers



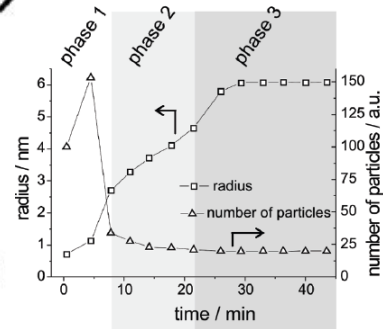
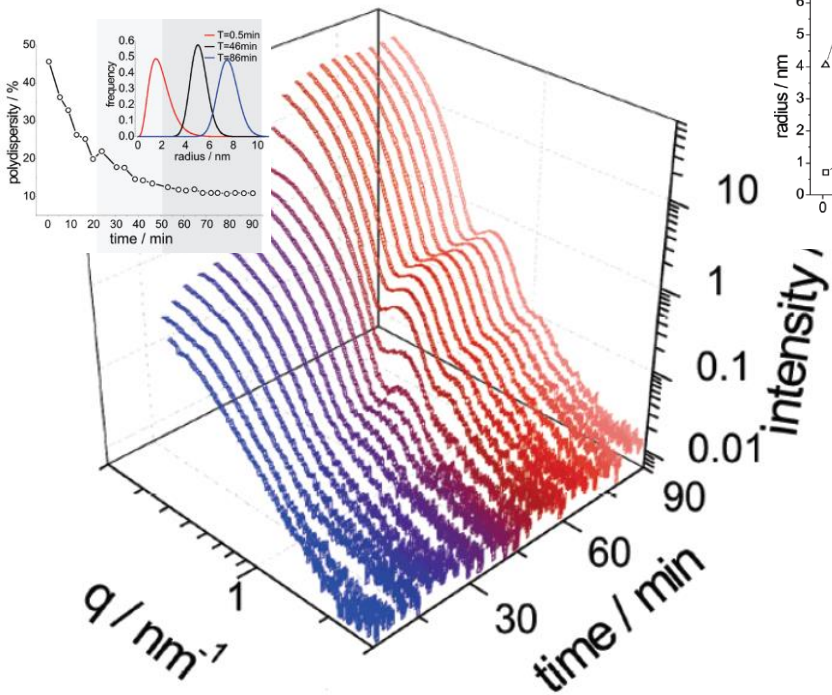
Кинетика, механизмы роста металлических наночастиц



Four-step mechanism of MNP formation

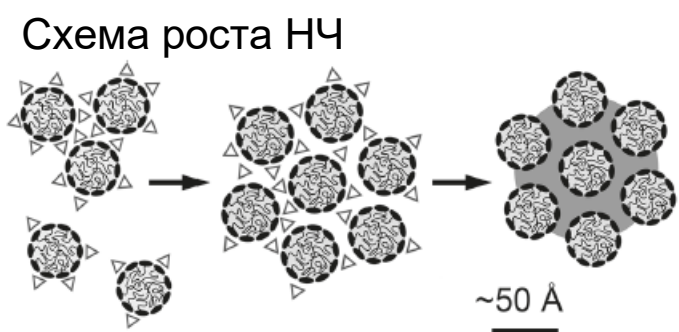
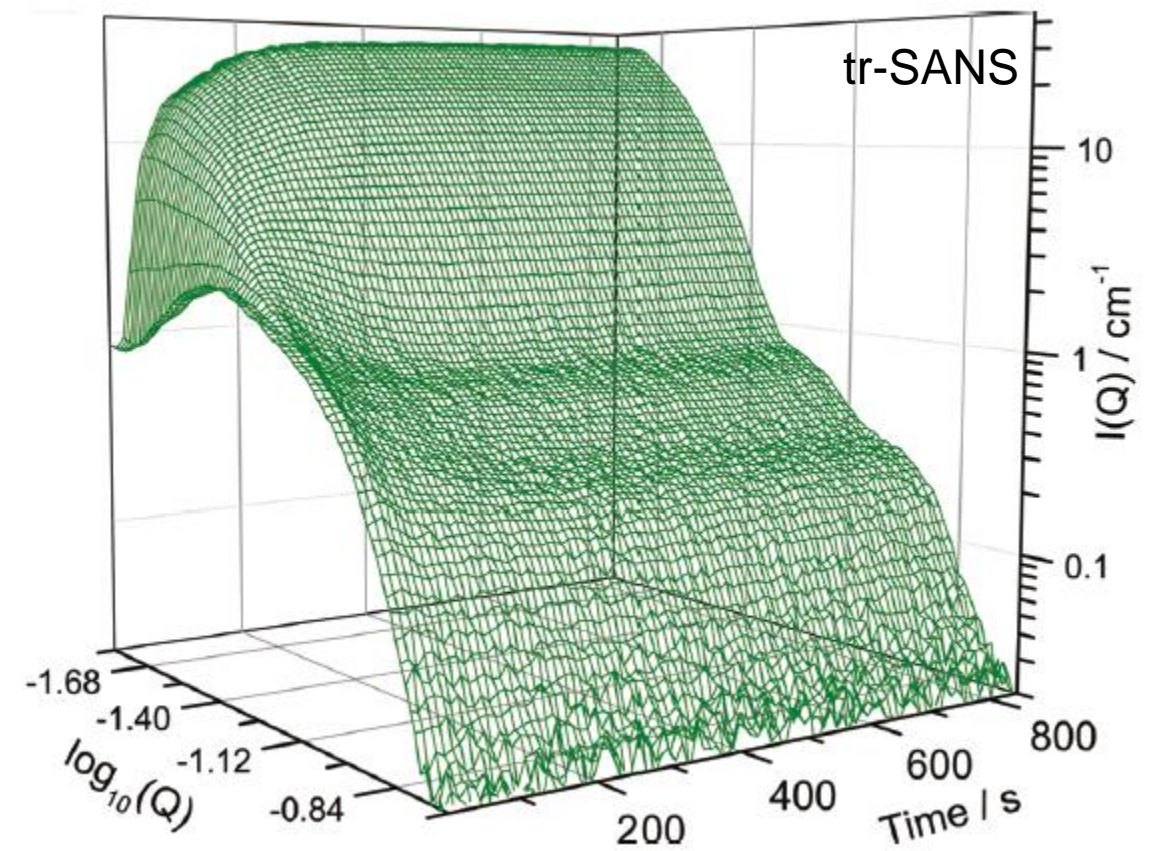
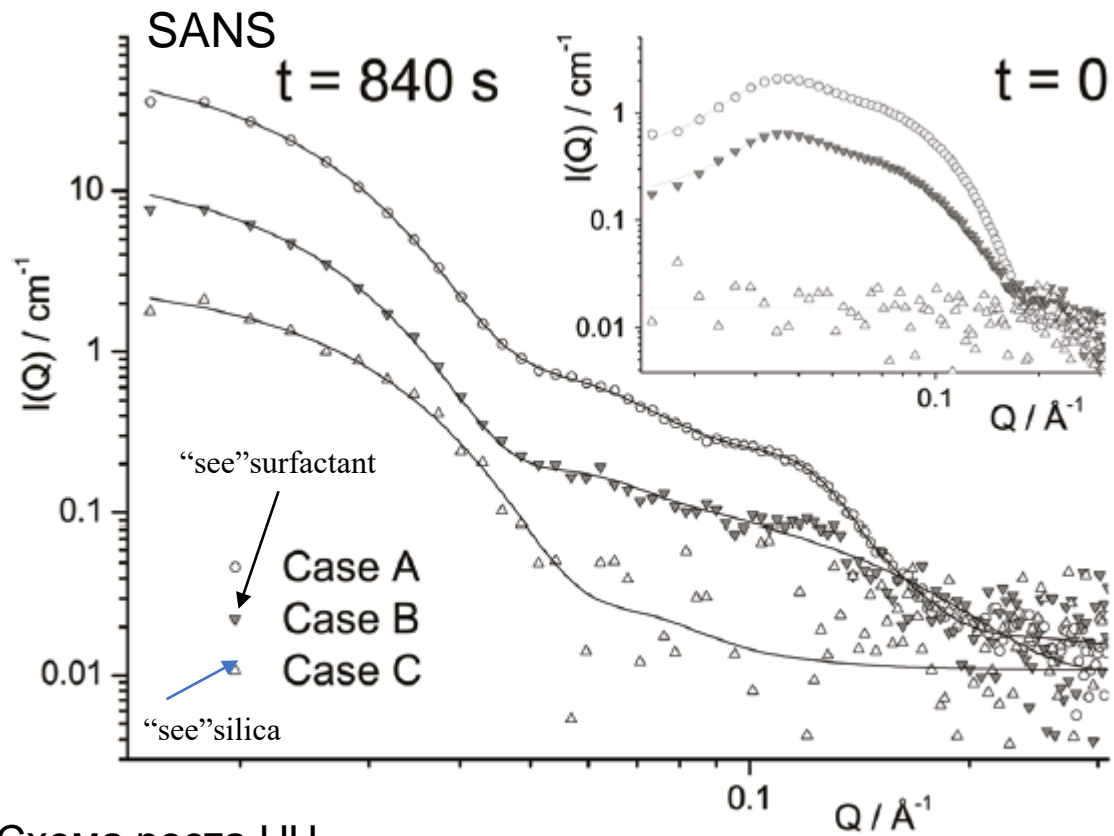


Particles are formed through a sequence of reaction steps comprising fast initial formation of small nuclei, coalescence of the nuclei into bigger particles, slow growth of particles sustained by ongoing reduction of gold precursor, and subsequent fast reduction ending with the complete consumption of the precursor species. The coalescence of small nuclei into monodisperse particles plays a vital role throughout the synthesis reaction and determines the polydispersity of the formed colloid.



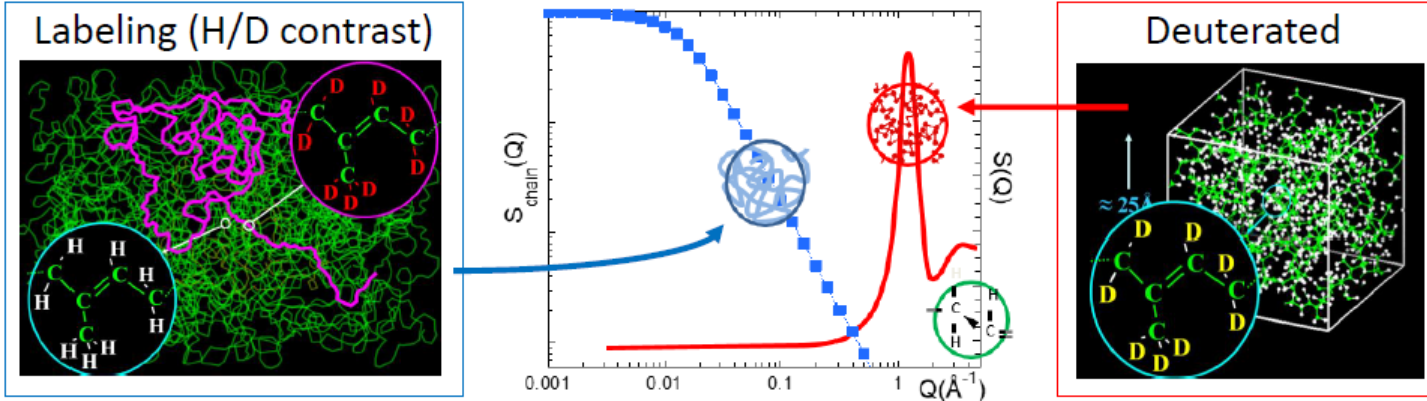
Мезопористые наночастицы кремния

Time-resolved small-angle neutron scattering (tr-SANS) is applied to study the complete formation of mesoporous silica NPs.

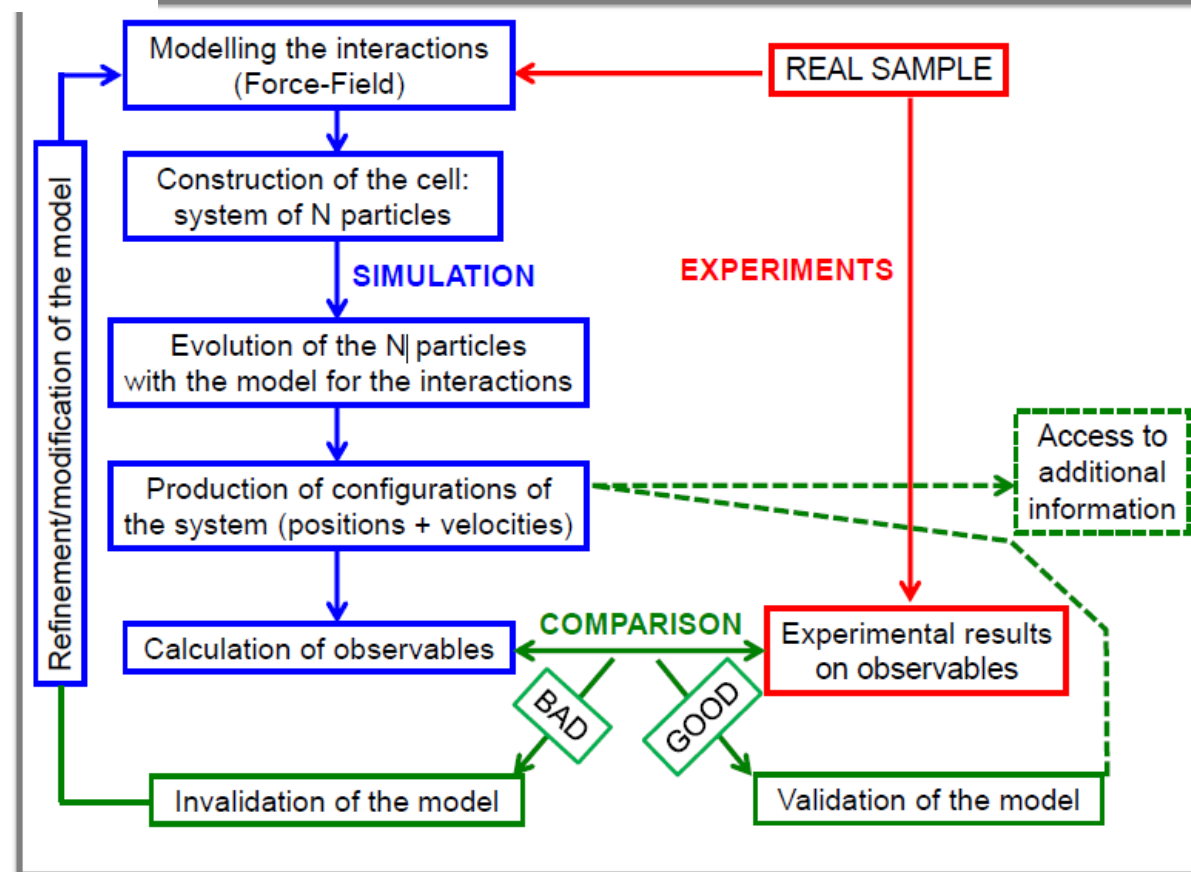


- After hydrolysis and initial condensation, small silica oligomers adsorb to the CTAB micelle surface, leading to the clustering of micelle aggregates that form the basis of the growing mesoporous structure.
- The rate of silica structure growth is found to be slower than that of micelle aggregation, and the final silica particle typically has a smaller radius than do the surfactant aggregates.

Структура и динамика полимеров

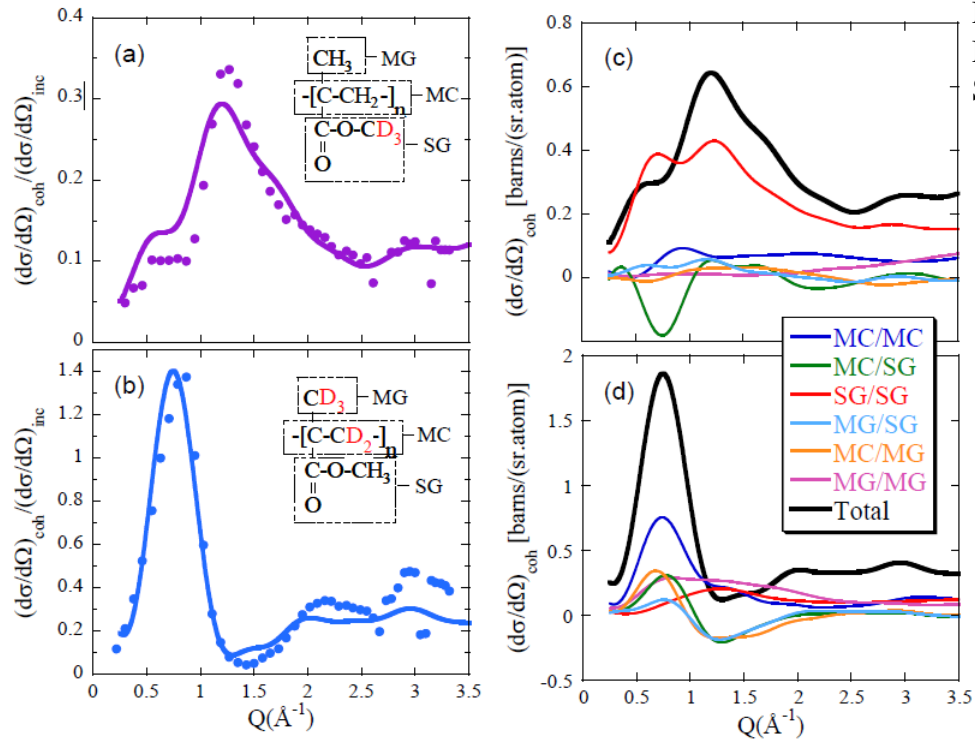


Synergetic combination of two techniques: neutron scattering (NS) and fully atomistic molecular dynamics (MD) simulations for studying structure and dynamics of polymers.



Структура и динамика полимеров

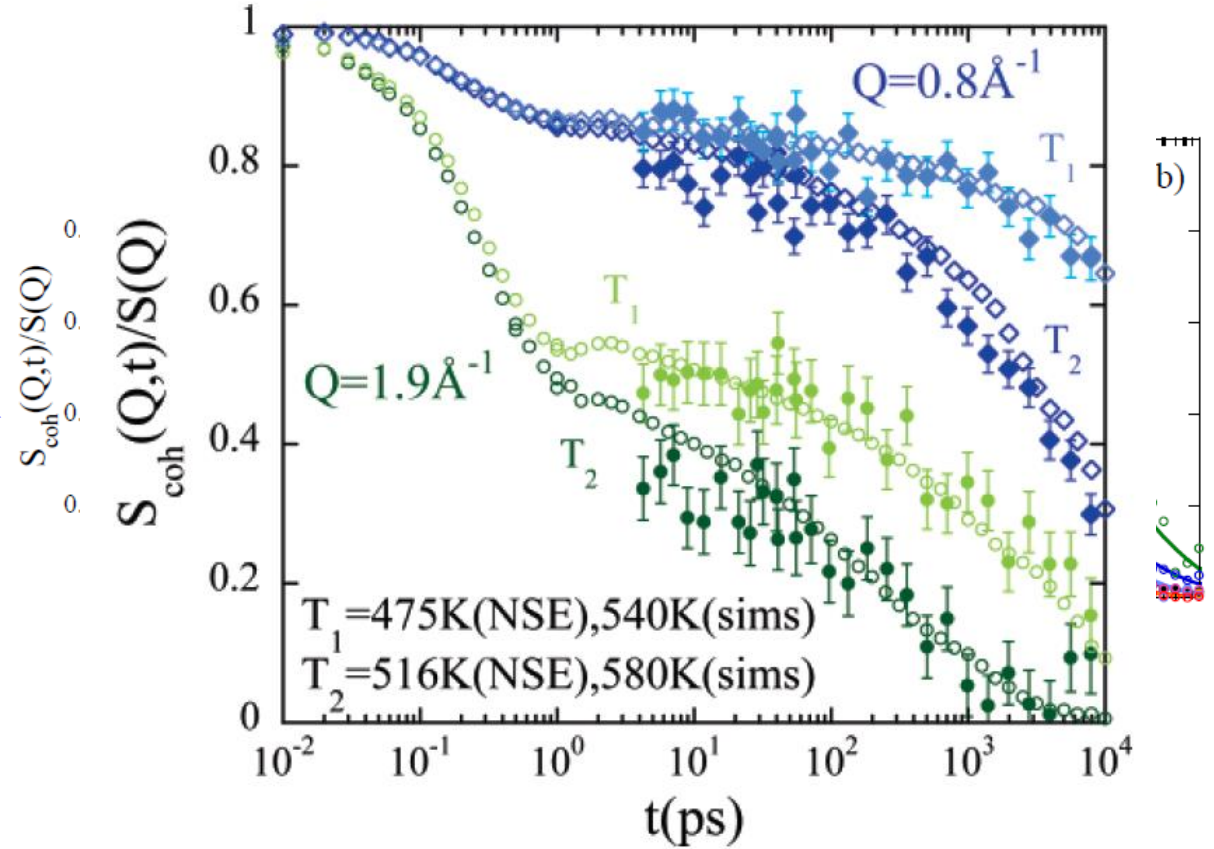
Synergetic combination of two techniques: neutron scattering (NS) and fully atomistic molecular dynamics (MD) simulations for studying structure and dynamics of polymers.



Neutron diffraction combined with selective deuteration allows to access different partial structure factors (PMMA-d3e / PMMA-d5).

Right panel – MD simulations.

Linear homopolymer PMMA (PI, PS, PB, PIB,...) → Localized motions, structural relaxation, chain dynamics, ...

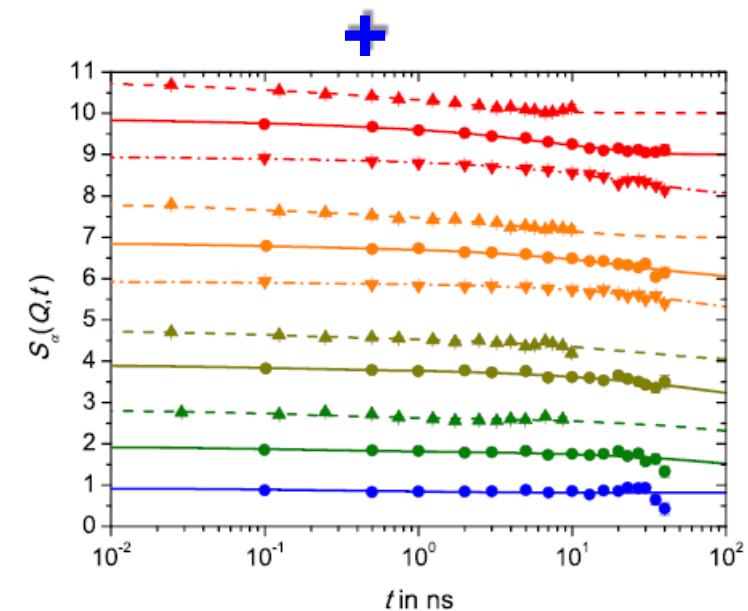
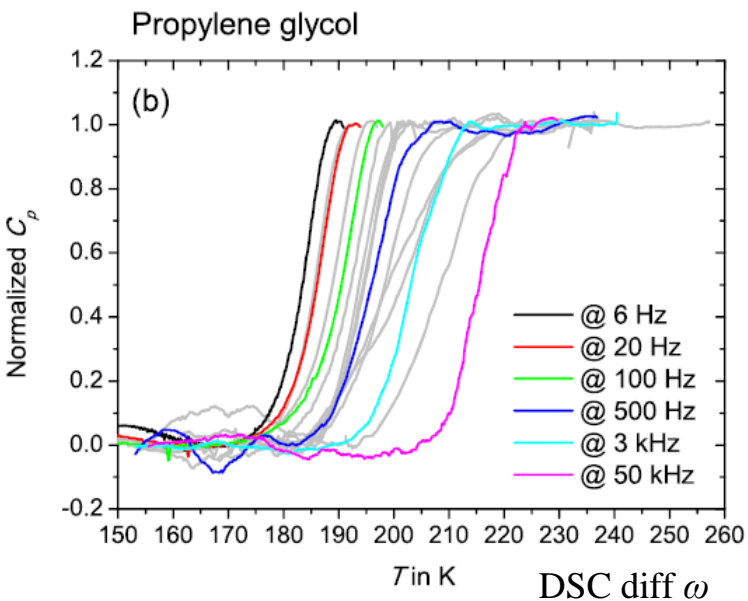


Studies of dynamics (NSE) accompanied by modeling to depict specific processes of relaxation.

Other effect: nanosegregation by MD,

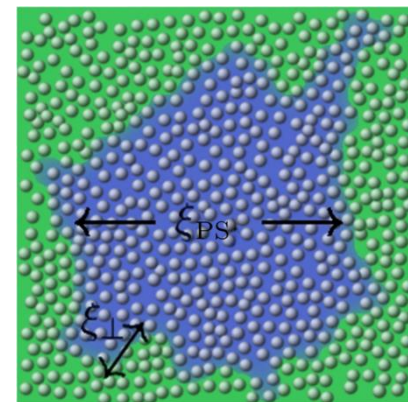
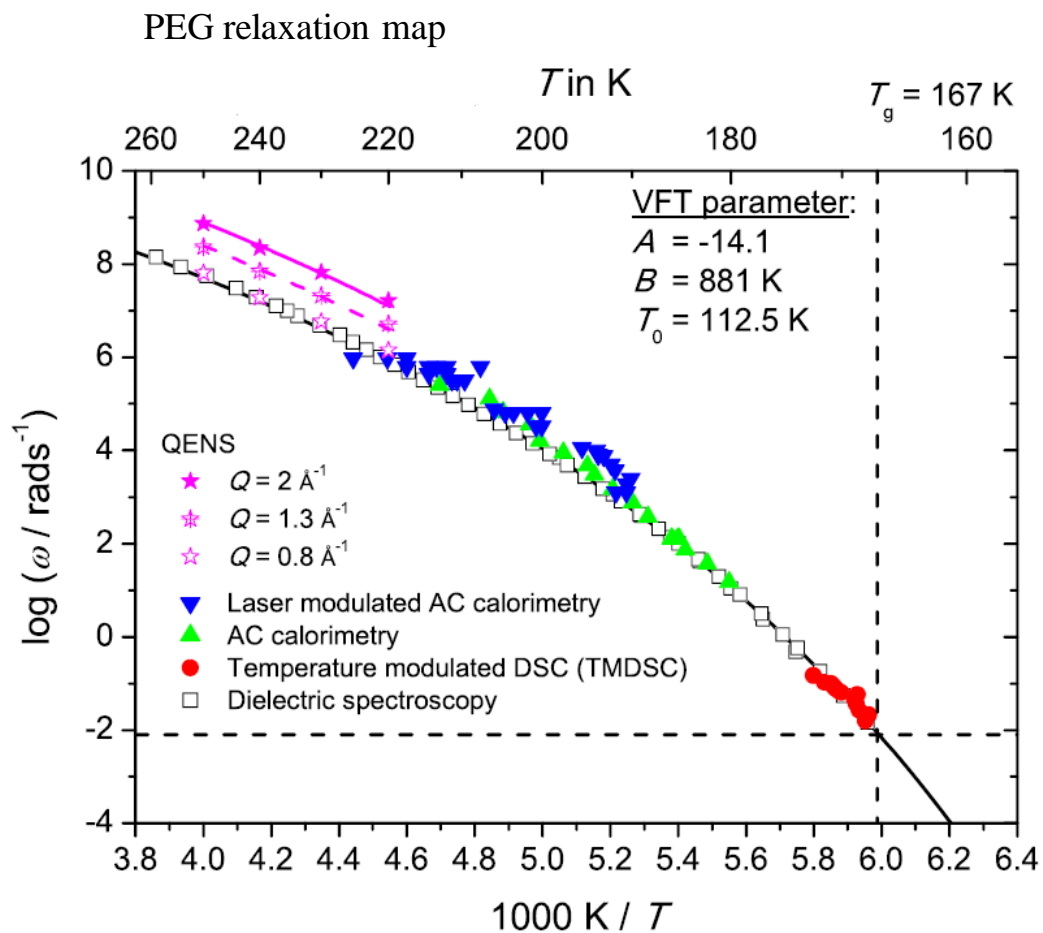
Динамика полимеров: стеклование

Combined NSE and DSC investigation of glass transition dynamics and sizes of cooperatively rearranging regions of polystyrene and PEG.



NSE ($T=220-250$ K, $Q=0.15-0.8 \text{ \AA}^{-1}$)

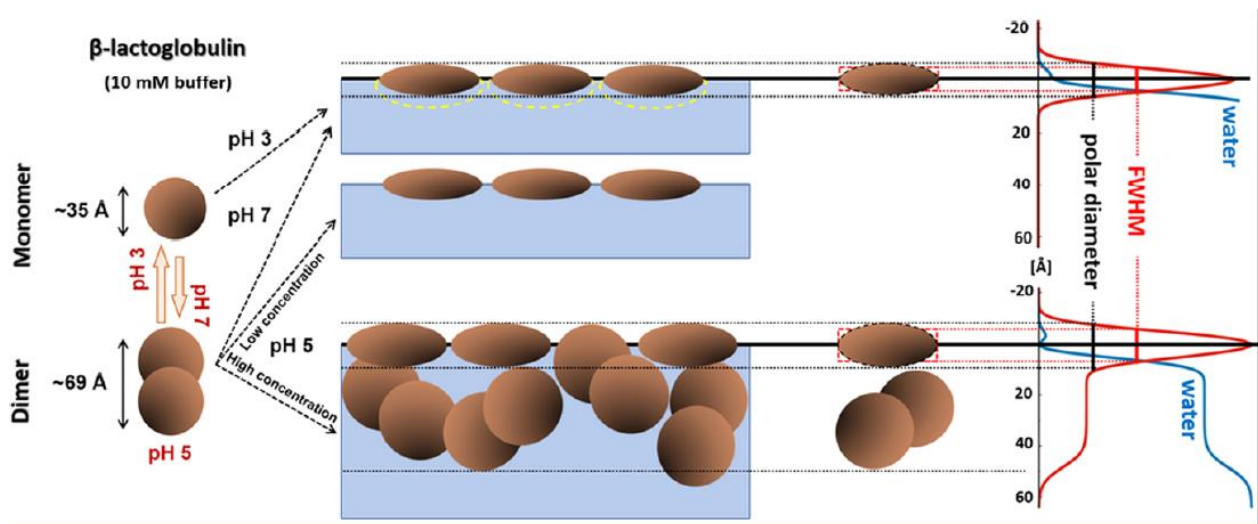
Chua et al. 2017-2022...



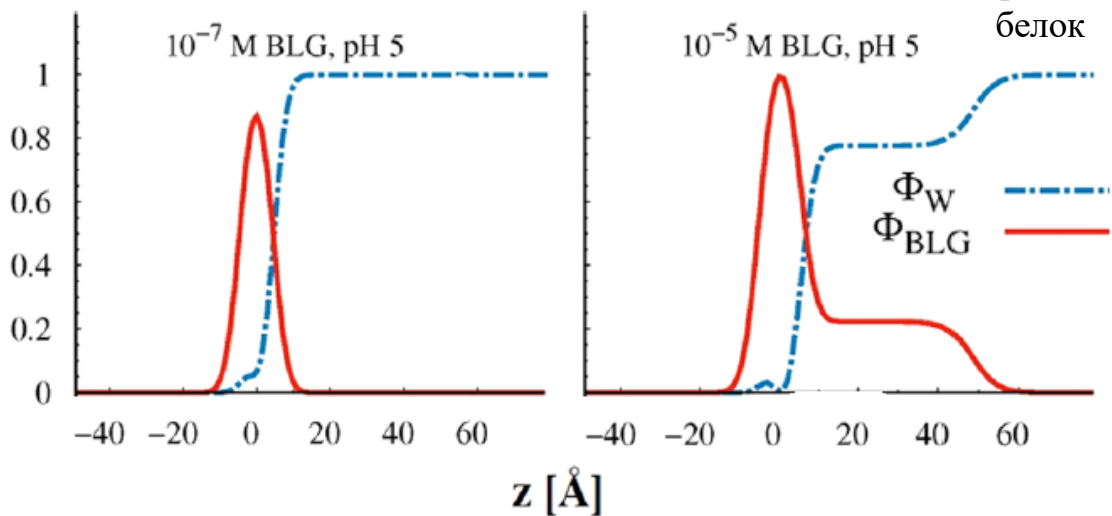
Investigations of directly inaccessible information characterizing the dynamic glass transition.

Адсорбционные слои макромолекул на границе вода-воздух

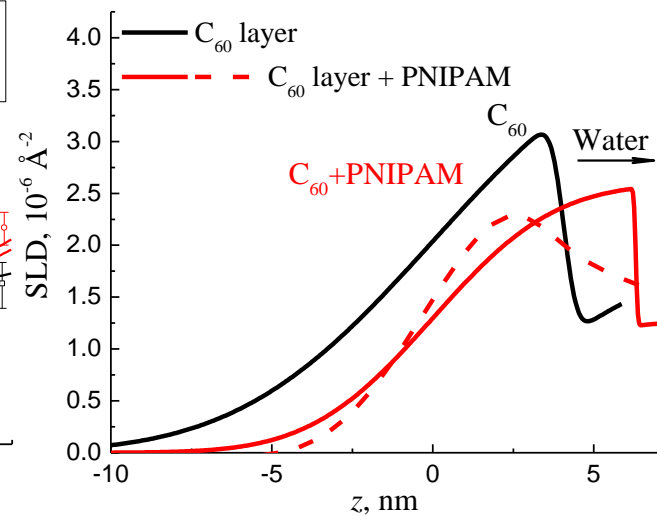
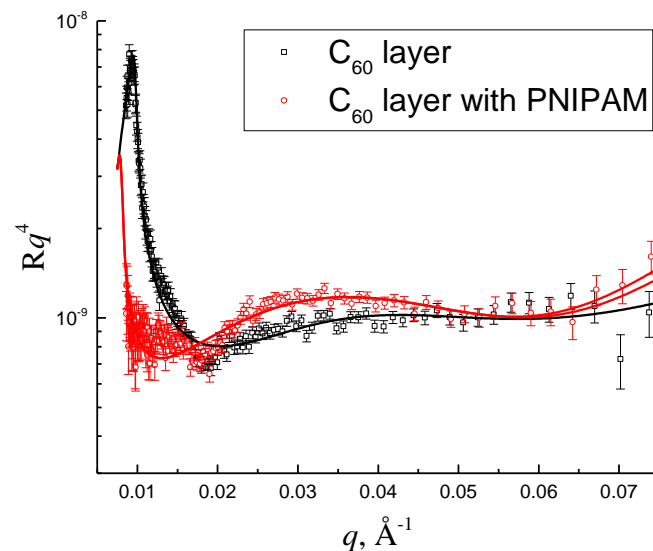
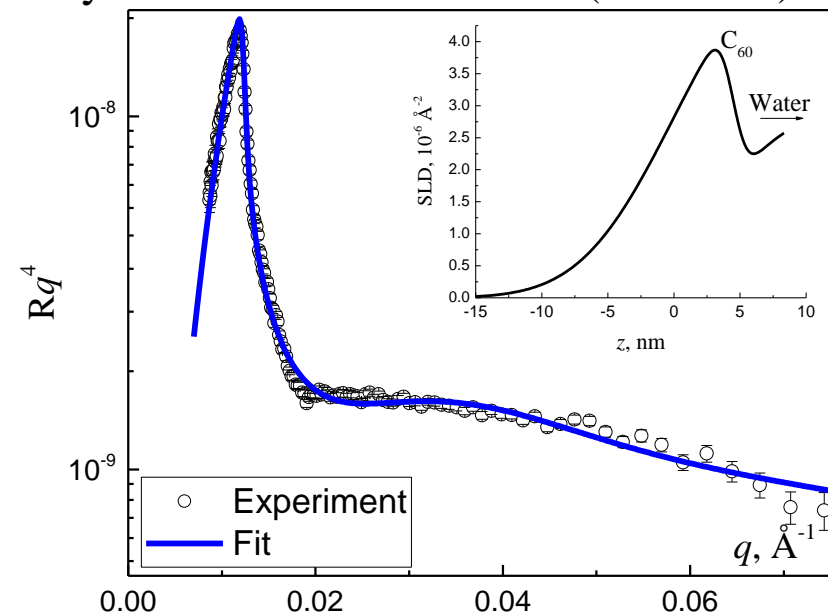
The adsorption kinetics $\Gamma(t)$ of BLG layers at the water/air interface as a function of protein concentration C_{BLG} and pH.



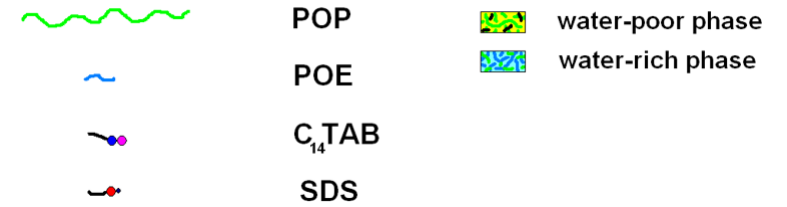
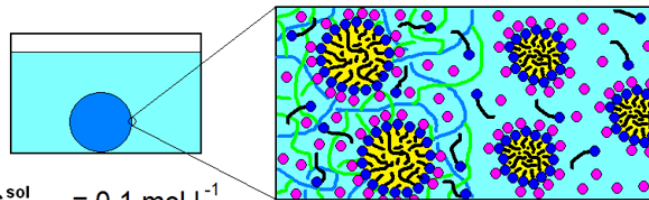
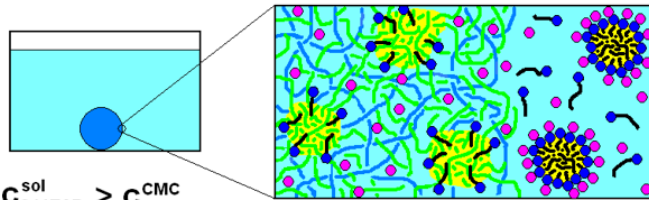
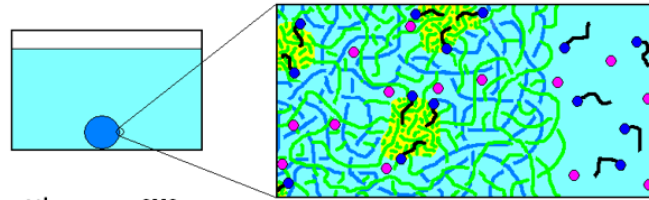
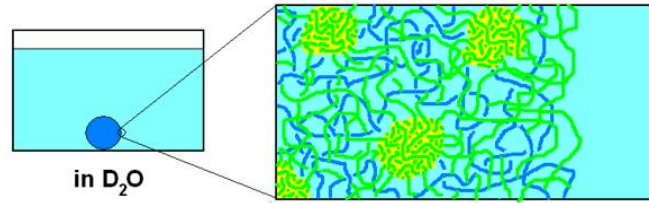
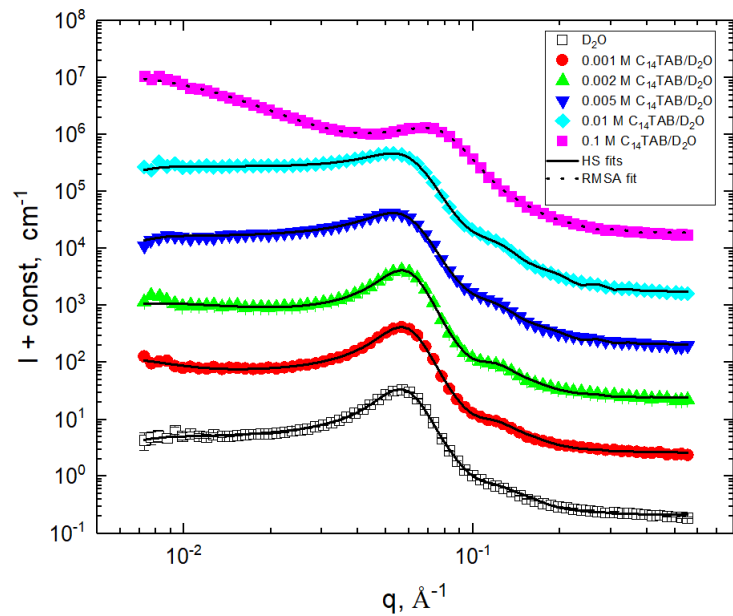
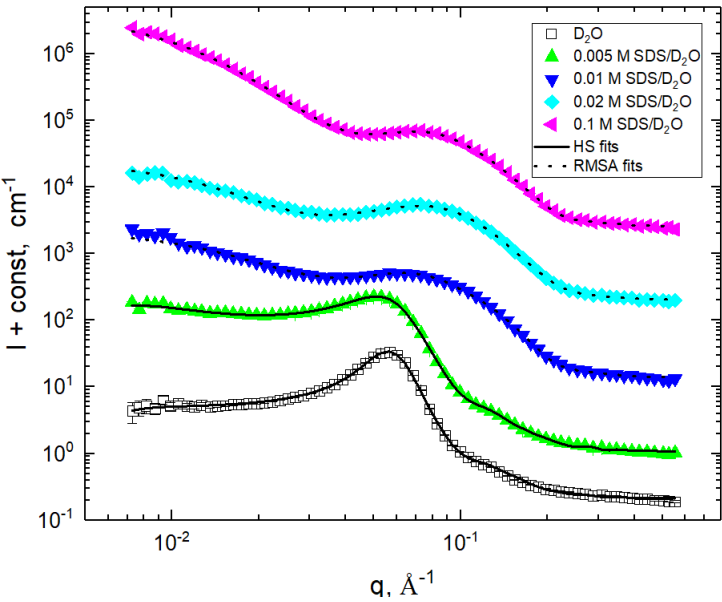
сывороточный белок



Structural investigation of C_{60} -polymer and C_{60} -BSA layers at air-water interface (GRAINS).



Взаимодействие ПАВ-полимер в гидрогелях



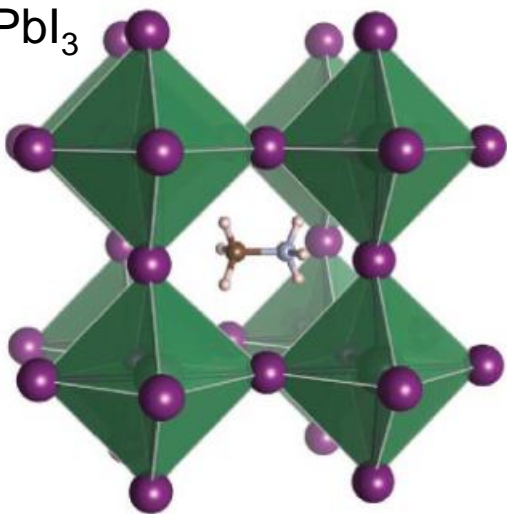
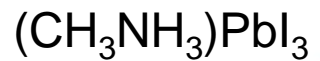
- hydrogel with C₁₄TAB/D₂O, low surfactant concentration

- hydrogel with C₁₄TAB/D₂O, surfactant concentration above CMC

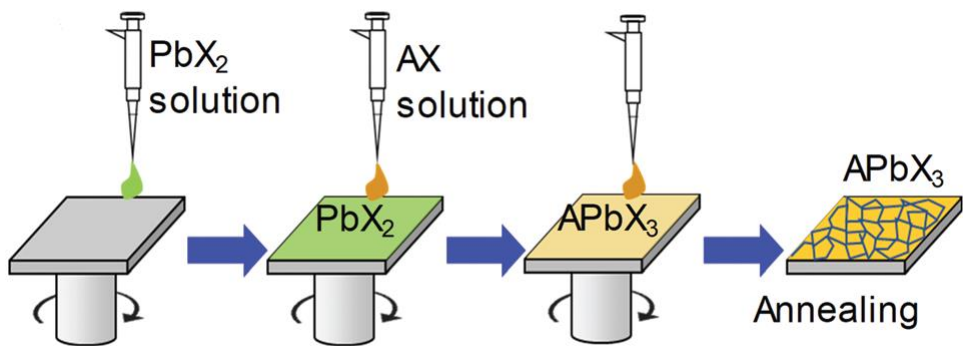
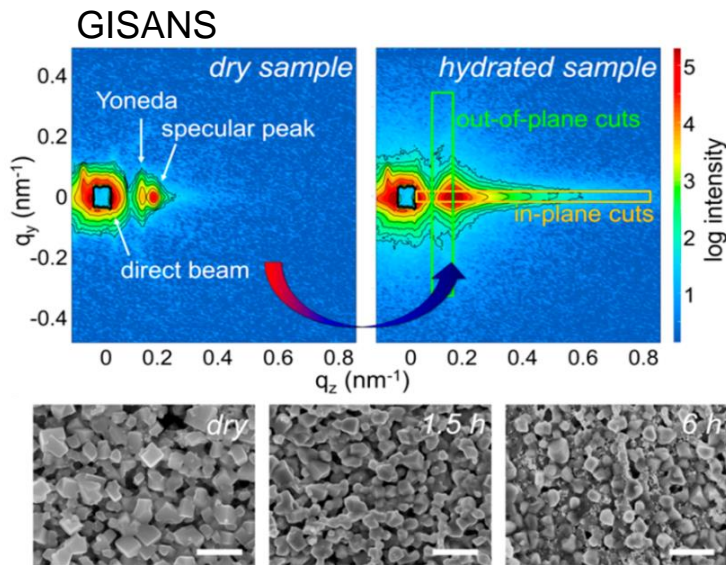
- hydrogel with C₁₄TAB/D₂O, high surfactant concentration

Two-phase structure of hydrogels well-seen at SANS profiles.

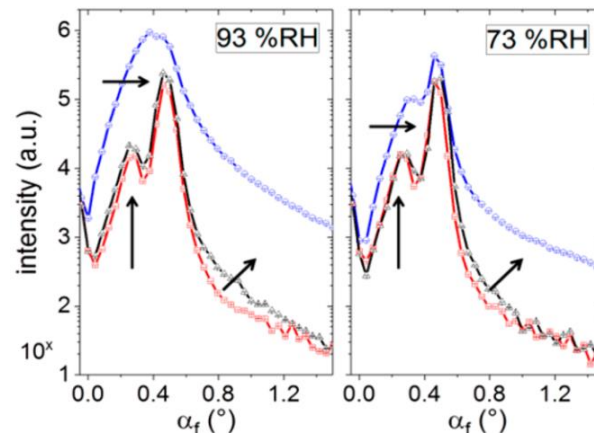
Перовскитные СБ – скрытые слои



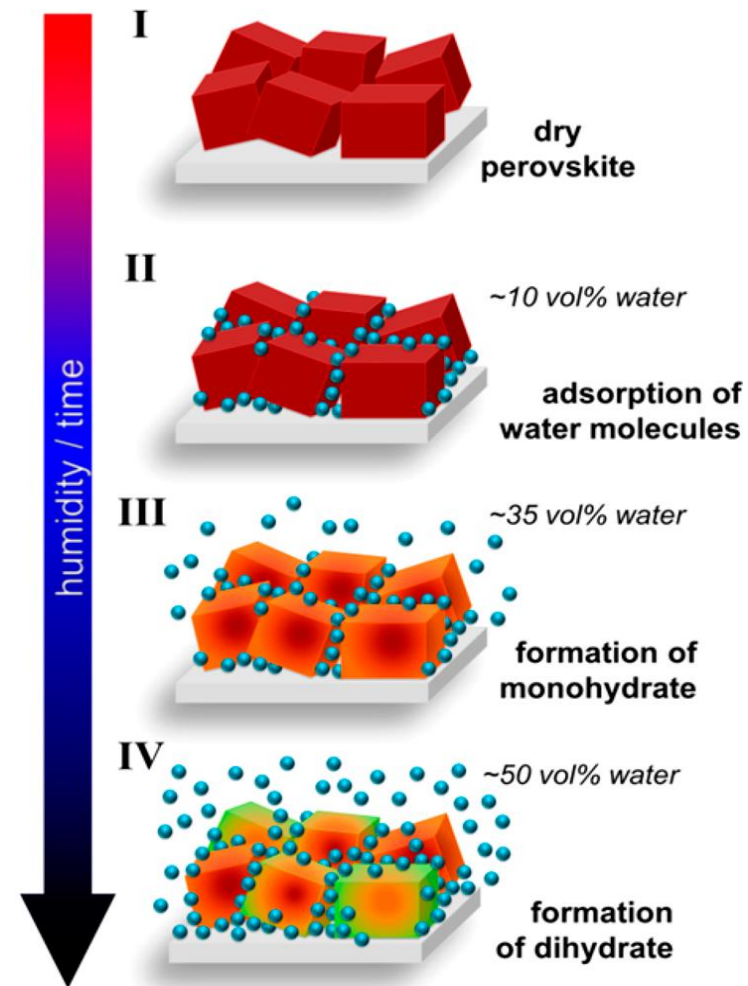
2009



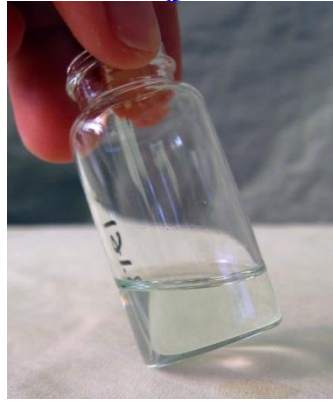
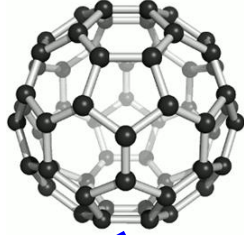
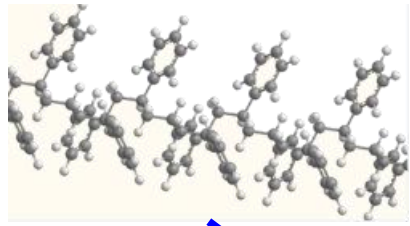
One-step synthesis from solution



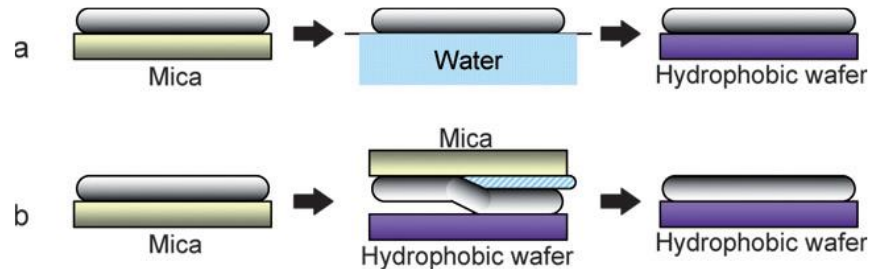
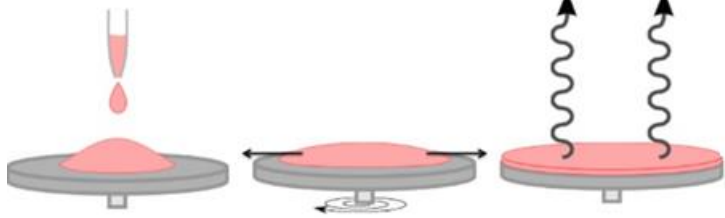
Образование моногидрата – RH > 73%, дигидрата – 93%.



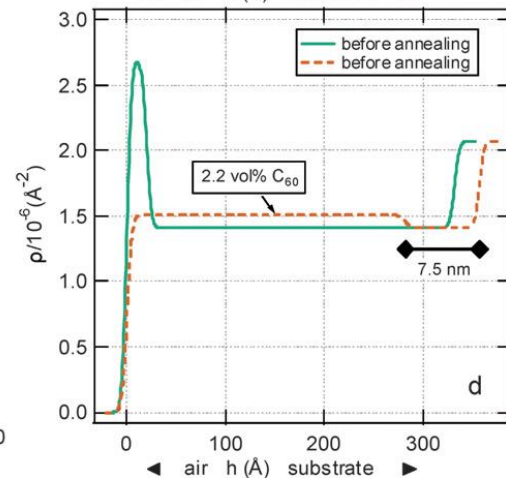
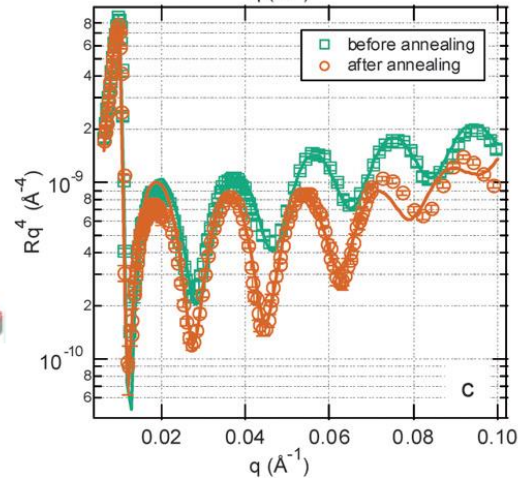
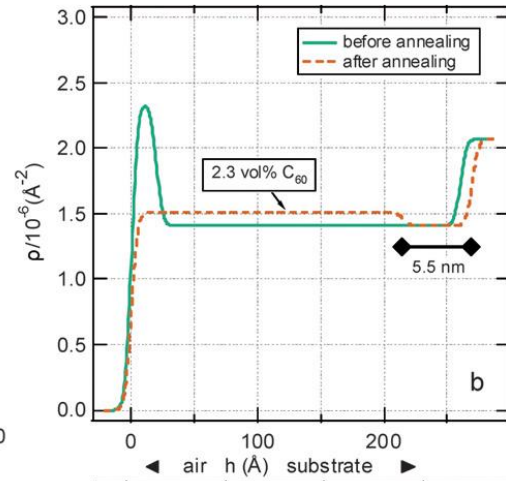
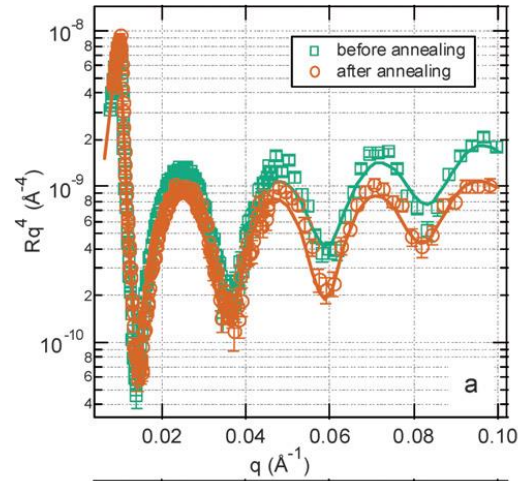
Тонкие пленки



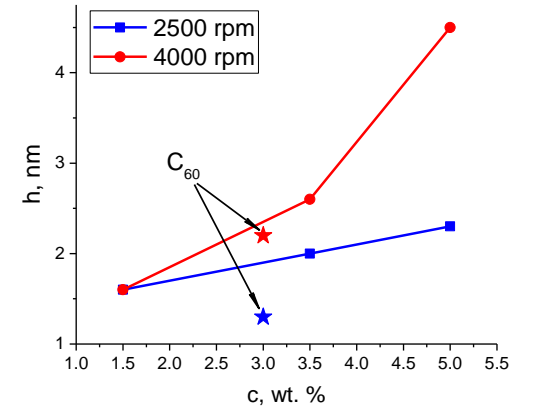
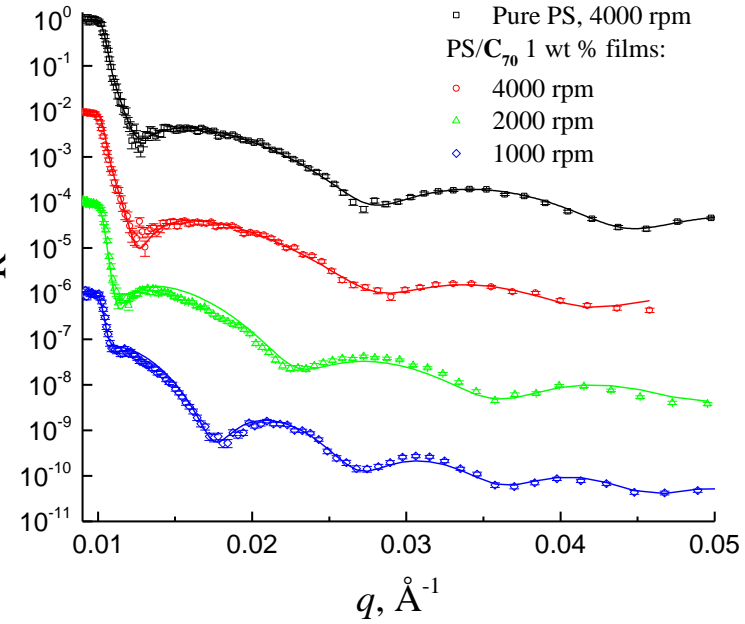
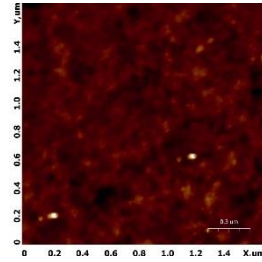
Spin-coating synthesis



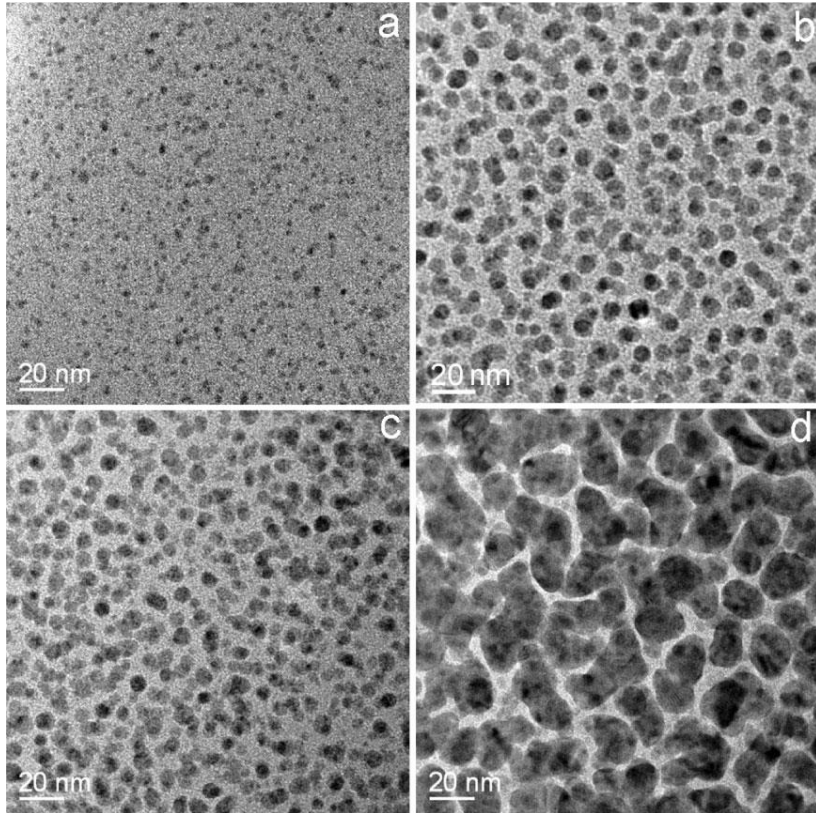
PS/C₆₀ film



PS/C₇₀ film

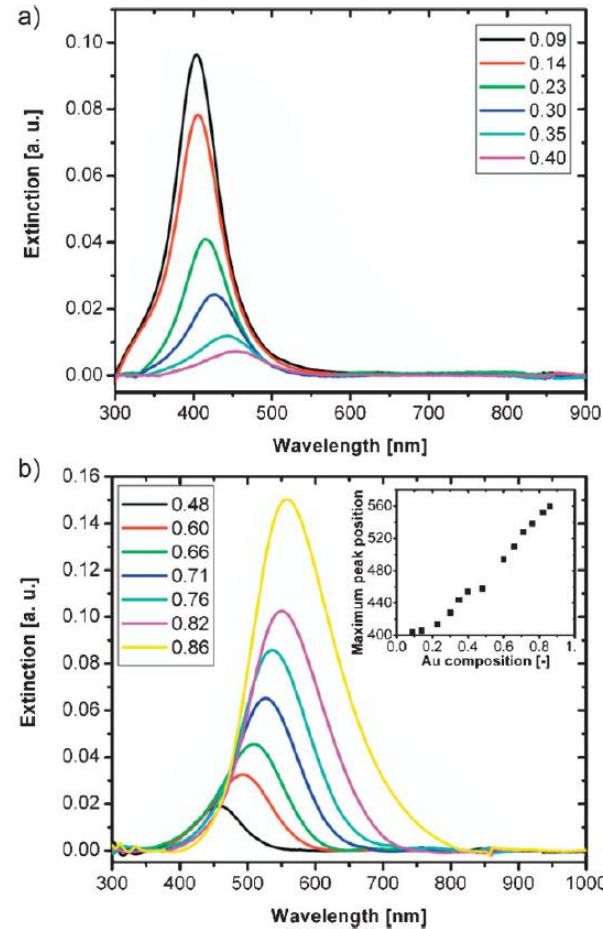


Полимерные нанокомпозиты с металлическими наночастицами



TEM micrograph of Nylon/Ag nanocomposites of about 60 nm thickness at metal filling factors of (a) 4.4%, (b) 14%, (c) 21%, and (d) 41.5%.

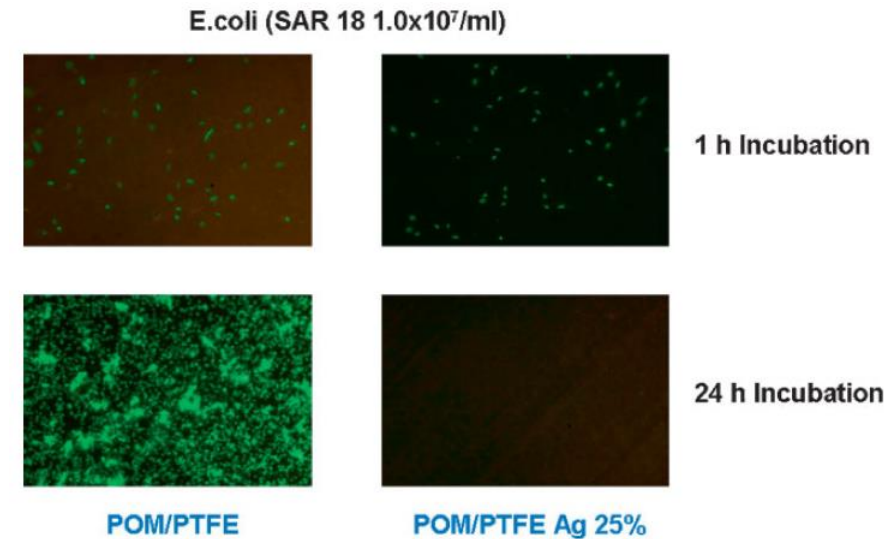
Above the critical threshold, the growth of the metal particles normal to the substrate is too fast to embed them into the growing polymer matrix.



Tuning of the plasmon resonance in Ag–Au particles. The numbers indicate the atomic ratio of Au/Ag.

Optical nanocomposites

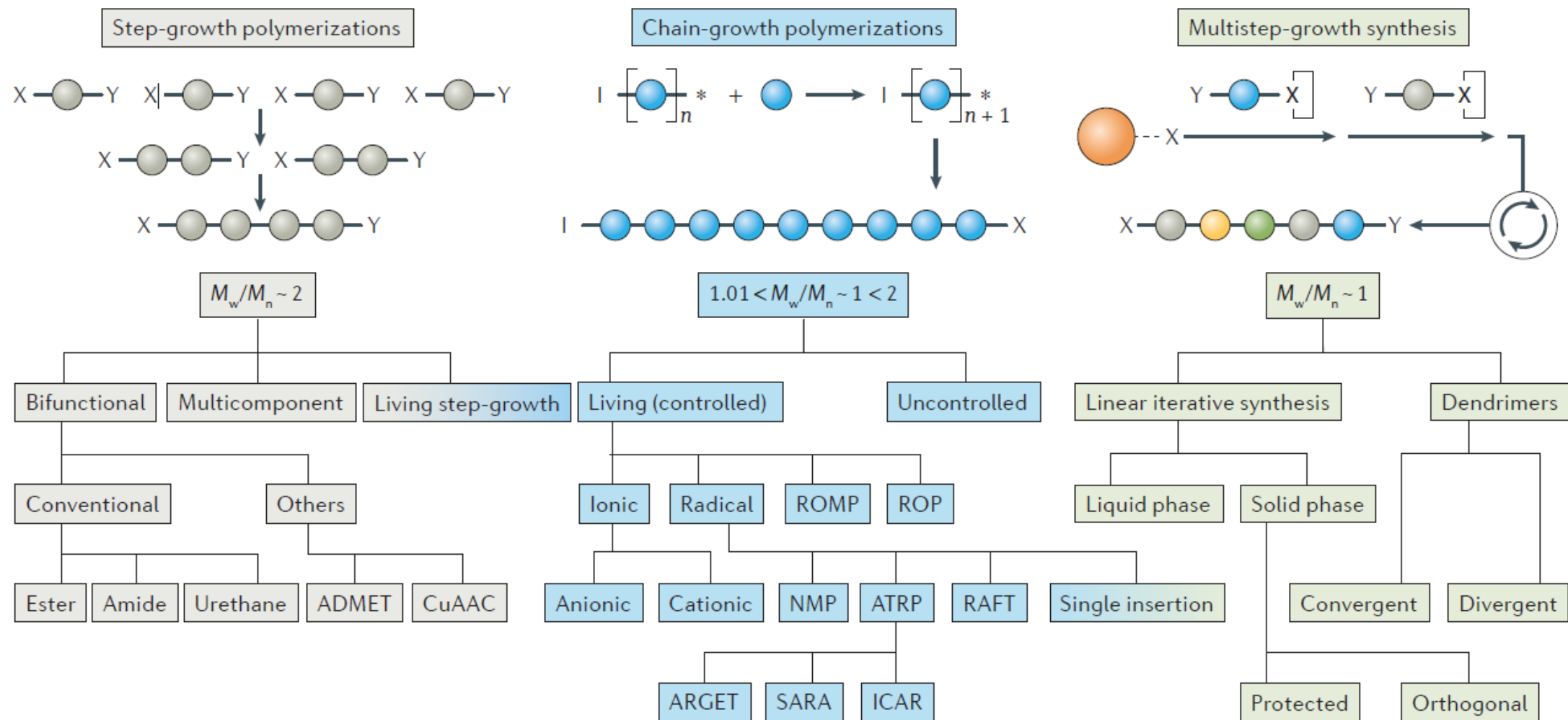
Antibacterial coatings



Bacterial growth by microscopy after treatment with fluorescent stains. The samples were incubated with 10^7 bacteria/mL in 24 well tissue culture plates.

Applications range from cases where essentially the very large effective surface area and other surface effects are exploited, such as in antimicrobial coatings, to optical and magnetic materials, where surface plasmon are taken advantage of.

Современные исследования: широкий спектр новых систем



Основные подходы в синтезе полимеров:

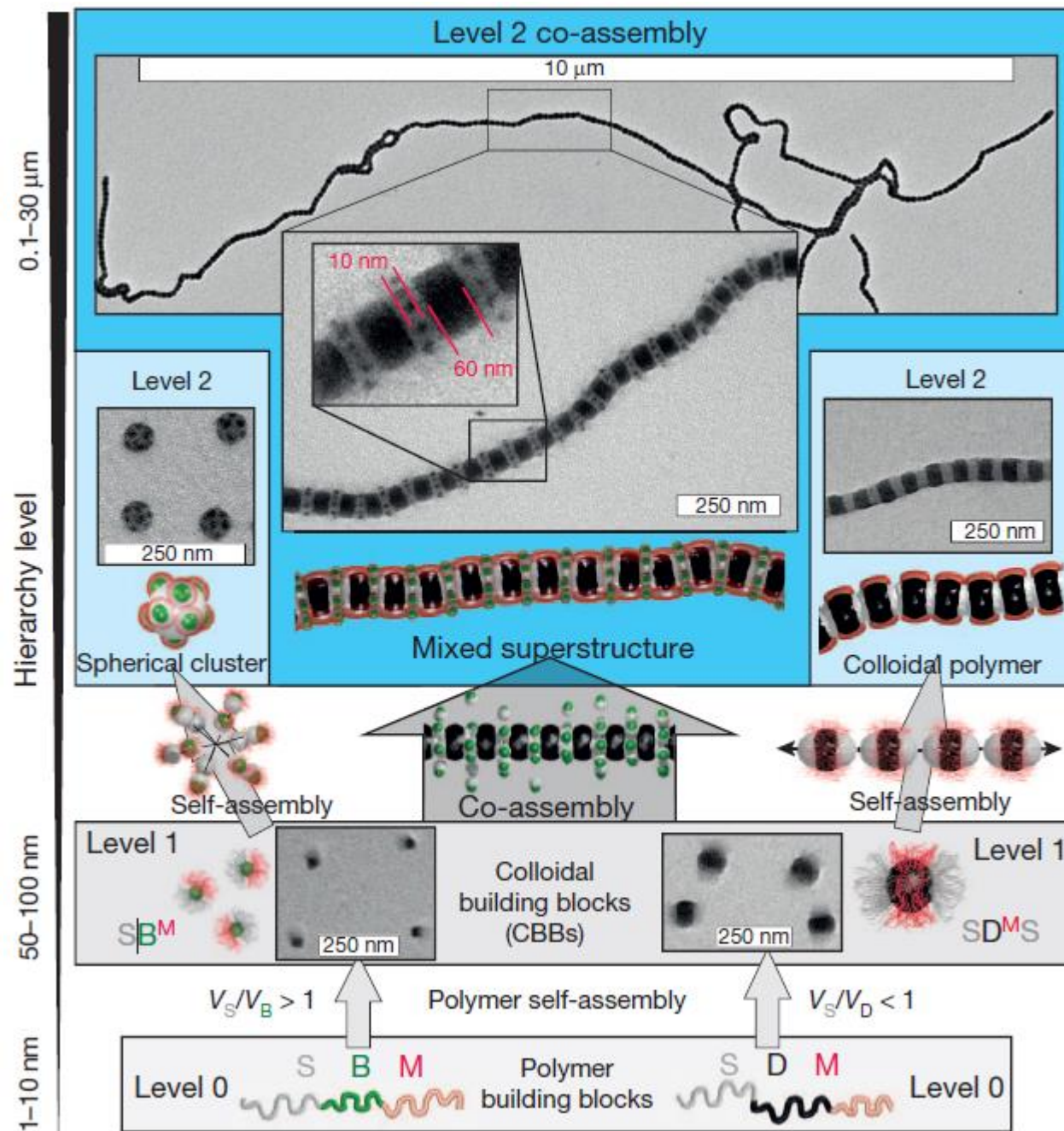
Polymer synthesis routes comprise several different approaches, with step-growth and chain-growth being the conventional ones. Their general drawback – high polydispersity. The “upgrades” of conventional methods improve the outcome. Multistep-growth synthesis – novel method for obtaining monodisperse macromolecules.

Полимеры – современные системы

Триблок-сополимеры для самосборки иерархических структур.

- Уровень 0: Triblock copolymers of PS-*b*-PB-*b*-PMMA (SBM) or PS-*b*-PBDS-*b*-PMMA (SDM);
- Уровень 1: individual self-assembly (level 1) in a non-solvent for the central block (B or D), resulting in patchy particles with S–M segregated coronas containing either monovalent or divalent sticky S patches.
- Уровень 2: the SBM and SDM patchy particles can be coassembled together into complex compartmented worm-like morphologies.

Требование: исследование комплексных мезоскопических структур и динамики их образования.



Заключение: перспективы

- Усложнение структуры систем – комплексность, неоднородность, иерархичность.
- Усложнение динамики систем – неравновесные процессы, комплексные перестроения структуры, динамика в потоках, иерархия времен.
- Важное направление – (фундаментальные) исследования модельных нано-, мягких систем для развития представлений в приложении ко сложным системам.
- Актуальные исследования структуры и динамики систем в сильно неравновесных состояниях.

Заключение: перспективы

Мягкое конденсированное вещество, наносистемы – задача характеристики структуры и динамики на масштабах от ~ 1 нм до ~ 10 мкм.

Ключевые методы для этих задач:

- малоугловое рассеяние,
(trSANS – временное разрешение \sim миллисекунды, USANS+SANS, SANS+SAXS,...)
- рефлектометрия,
(R до 10^{-6} , низкий фон, ToF-GISANS режим)
- неупругое рассеяние (NSE, QENS, INS),
(τ до миллисекунд)
- simulation-assisted нейтронные исследования.

Развитие исследований наносистем и мягких конденсированных сред направлено «вширь» (большое число гибридных материалов, сложных систем на основе существующих материалов). Эта тенденция будет сохраняться, неизбежно создание «библиотек» для автоматизации разработки новых материалов.