



Warszawa, 14 września 2016

Płachty jak w grafenie: Chemiczne szycie trwale łączy nanocząstki w monowarstwach

Podobnie jak atomy węgla w płachtach grafenu, tak nanocząstki mogą tworzyć trwale warstwy o minimalnej grubości, równej średnicy pojedynczej nanocząstki. Nowatorską metodę zszywania nanocząstek w tak cienkie warstwy opracowano w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

Tak chemiczny krawiec kraje, jak mu... nanocząstki pozwalają. Dotychczasowe sukcesy krawieckie naukowców zajmujących się wytwarzaniem warstw nanocząstek nie pozwoliłyby urządzić nawet najskromniejszego pokazu chemicznej mody. Nanocząstki udawało się bowiem porządkować w warstwy grubości pojedynczej drobiny – czyli w monowarstwy – lecz nie były to struktury trwałe. Nanocząstek w monowarstwie nie potrafiono bowiem ze sobą stabilnie powiązać. Do teraz.

„W ostatnich latach nasza grupa w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie pracowała nad stworzeniem uniwersalnej platformy syntezy trwałych monowarstw nanocząstek. Dziś mamy już dowód, że nasza 'krawiecka' metoda chemicznego wiązania nanocząstek w monowarstwach rzeczywiście działa”, mówi dr hab. Marcin Fiałkowski, prof. IChF PAN, i demonstruje maleńką, połyskującą płytkę o grubości najmniejszej z możliwych – bo równej średnicy pojedynczej nanocząstki złota.

Monowarstwy chemicznie zszytych nanocząstek złota, wyprodukowane w IChF PAN, mają powierzchnie rzędu milimetrów kwadratowych i z oczywistych przyczyn są bardzo delikatne. Pod względem mechanicznym przypominają płytki pleksi: pod wpływem działających sił początkowo odkształcają się elastycznie, po czym gwałtownie pękają.

„Nasze monowarstwy są niewielkie, bo zależało nam tylko na wykazaniu poprawności koncepcji ich syntezy. Nic nie stoi na przeszkodzie, żeby w zaproponowany przez nas sposób produkować monowarstwy o powierzchni wielu centymetrów kwadratowych”, podkreśla prof. Fiałkowski.

Warstwy nanocząstek od lat wytwarza się na granicy faz, a więc w cienkim obszarze (interfejsie) między dwiema niemieszającymi się cieczami. Wprowadzone do cieczy cięższej, odpowiednio przygotowane nanocząstki z czasem z niej wypływają i rozmieszczają się przypadkowo na granicy z cieczą lżejszą. W panujący tam chaos można wprowadzić porządek, ściskając nanocząstki tłokami z boków i w ten sposób je zagęszczając. Wytwarzane tak monowarstwy były dotychczas

nietrwałe i przy próbach zdejmowania z interfejsu po prostu się rozsywały. Z kolei struktury powiązane chemicznie, zdolne przetrwać rozstanie z interfejsem, po bliższym zbadaniu zawsze okazywały się albo wielowarstwami, albo bezkształtnymi zlepkami nanocząstek.

„Nasze monowarstwy są trwałe, ponieważ nanocząstki połączyliśmy za pomocą specjalnych 'zszywek', czyli cząsteczek-linkerów. Każdy linker zlepia dwie sąsiednie nanocząstki silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, a więc chemicznie”, tłumaczy dr Tomasz Andryszewski (IChF PAN), pierwszy autor publikacji w czasopiśmie „Chemistry of Materials”.

Nanocząstki złota, użyte w eksperymentach w IChF PAN, mają średnice około pięciu nanometrów (miliardowych części metra); długość zastosowanych linkerów wynosi zaledwie półtora. Żeby tak krótki linker związał sąsiednie nanocząstki, te trzeba do siebie odpowiednio dosunąć.

„Główna trudność naszej pracy polegała na tym, że musieliśmy pogodzić dwa w zasadzie przeciwstawne wymogi. Z uwagi na długość linkera wiedzieliśmy, że nanocząstki należy zbliżyć na małą odległość, czyli że trzeba będzie działać na nie stosunkowo dużymi siłami. Dlatego zależało nam, żeby nanocząstki nie wyskakiwały z interfejsu. Jednocześnie w jakiś sposób musieliśmy zapobiec zlepianiu się nanocząstek w przypadkowe struktury”, opisuje dr Andryszewski.

Aby spełnić powyższe warunki, nanocząstki pokrywano niewielkimi, specjalnie zaprojektowanymi cząsteczkami (ligandami), które z jednej strony zawierały grupy aminowe (z azotem i wodorem), a z drugiej – grupy tiolowe (z siarką i wodorem). Część tiolowa łączyła się ze złotem, podczas gdy część aminowa ustawiała się na zewnątrz nanocząstki i nadawała jej dodatni ładunek elektryczny.

„Zmodyfikowane przez nas nanocząstki złota zachowują się jak boje o dużej wyporności: lokują się na granicy między cieczami tak trwale, że nawet silne wstrząsanie nie jest w stanie ich stamtąd wypchnąć. Jednocześnie odpychają się elektrostatycznie. W efekcie każda nanocząstka ma zagwarantowaną wokół siebie pewną 'przestrzeń prywatną', konieczną dla zachowania uporządkowania”, wyjaśnia doktorantka Michalina Iwan (IChF PAN).

Gdy odpowiednio spreparowane nanocząstki były już ściśnięte w monowarstwie na granicy faz, do układu wstrzykiwano substancję linkującą. Reakcja sieciowania, przypominająca samoczynne zachodzące zszywanie, przebiegała w temperaturze pokojowej, przy normalnym ciśnieniu, bez konieczności stosowania inicjatorów czy katalizatorów. Po chemicznym zespoleniu monowarstwę można było zdjąć z interfejsu między cieczami, wysuszyć, a nawet poddać działaniu silnych rozpuszczalników.

Właściwości fizyczne monowarstw otrzymywanych za pomocą 'krawieckiej' chemii można modyfikować poprzez dobór odpowiednich linkerów. Dłuższe, polimerowe linkery pozwalałyby wytwarzać monowarstwy charakteryzujące się zwiększoną elastycznością. Za pomocą linkerów przewodzących prąd można byłoby z kolei produkować np. monowarstwy o ściśle określonych właściwościach optoelektrycznych. Użycie jeszcze innych linkerów mogłyby skutkować monowarstwami wykazującymi efekt piezorezystywny, a więc zmieniającymi swoją przewodność elektryczną pod wpływem odkształceń mechanicznych. Zaprezentowana metoda syntezy ma także znaczenie dla badań podstawowych: w przyszłości dzięki niej będzie można bezpośrednio badać m.in. właściwości mechaniczne pojedynczych nanocząstek.

Platforma syntetyczna do produkcji monowarstw nanocząstek, opracowana i przetestowana w IChF PAN, powstała w ramach grantu TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

dr hab. **Marcin Fiałkowski**, prof. IChF PAN
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel.: +48 22 3432067
email: mfialkowski@ichf.edu.pl

dr **Tomasz Andryszewski**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel.: +48 22 3432068
email: tandryszewski@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

„Synthesis of a Free-Standing Monolayer of Covalently Bonded Gold Nanoparticles”;
T. Andryszewski, M. Iwan, M. Hołdyński, M. Fiałkowski; Chemistry of Materials, 2016, 28 (15), pp 5304–5313;
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00922

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>
Oferta Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

IChF160914b_fot01s.jpg HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/09/IChF160914b_fot01.jpg
Wytwarzanie trwałej warstwy chemicznie zszytych nanocząstek złota o grubości najmniejszej z możliwych, czyli monowarstwy (w kolorze fioletowym). Zdjęcie z laboratorium Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)

IChF160914b_fot02s.jpg HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/09/IChF160914b_fot02.jpg
Obrazowy model trwałych, chemicznie zszytych monowarstw nanocząstek złota, wytwarzanych metodą opracowaną w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)