



МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ С БОЛЬШИМИ ПЕРСПЕКТИВАМИ. III. КАК ИХ СОЕДИНЯЮТ?

Ольга В. Сергеева

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Абстракт

В заключительной статье цикла рассмотрены основные принципы объединения наночастиц в более сложные наноструктуры с использованием эффекта самоорганизации, а также принудительного размещения в заданном порядке.

Ключевые слова: *наночастицы, наноструктуры, самоорганизация, коллоидные кристаллы, химическая сборка, темплатный синтез, биомолекулы.*

Введение

В предыдущей статье цикла мы познакомились с различными методами получения наночастиц. Но если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли – это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. Предполагается, что многоуровневая архитектура наноструктур будет основана на присущей наночастицам способности самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли. Эти самоорганизованные ансамбли наночастиц проявляют новые и зачастую неожиданные свойства, которые не являются простой суммой свойств составляющих их частиц. Как известно, самоорганизация – неотъемлемое свойство живых биосистем, но в более примитивной форме она присуща и системам неорганическим. Надо сказать, наночастицы обладают удивительной способностью к самоорганизации как в объеме дисперсий, так и на межфазных поверхностях, им фактически нужно только слегка “помочь”. Для усиления эффекта используют электрохимическое осаждение частиц, а также модифицирование их поверхности молекулами, которые имеют центры, способные к связыванию. Эти центры служат “указателями мест”, к которым присоединяются другие наночастицы, формируя трехмерную архитектуру ансамбля по механизму водородного связывания, комплексообразования и др.

На основе хорошо упорядоченных наноструктур (в частности, коллоидных кристаллов), в последнее время пытаются создавать оптоэлектронные устройства, фотонные материалы, биосенсоры, носители памяти нового поколения.

Коллоидные кристаллы

Наверное, самый простой метод формирования упорядоченных структур из наночастиц состоит в испарении нанесенной на подложку капли дисперсии наночастиц, что приводит к упорядочению их пространственной организации за счет капиллярных эффектов. Так получают коллоидные кристаллы – трехмерные плотноупакованные кристаллы из субмикронных или наносфер с протяженной упорядоченной структурой. В отличие от обычного кристалла в узлах кристаллической решетки находятся не атомы или молекулы, а наночастицы. На формирование коллоидного кристалла влияют угол наклона подложки и скорость испарения растворителя. Изменяя угол наклона, можно варьировать параметры выращиваемых кристаллов. Метод испарения капли применим для получения коллоидных кристаллов из металлических, полупроводниковых, магнитных наночастиц, полимеров (Ролдугин, 2004).

Еще один простой способ формирования трехмерных структур из наночастиц – самоорганизация при медленной дестабилизации коллоидных дисперсий. При постепенной диффузии нерастворяющей жидкости через буферный слой в коллоидный раствор монодисперсных полупроводниковых или металлических наночастиц в вертикальной стеклянной пробирке (рис. 1) происходит разрушение дисперсии и кристаллизация (преимущественно на стенках сосуда) (Nanoparticles, 2004).

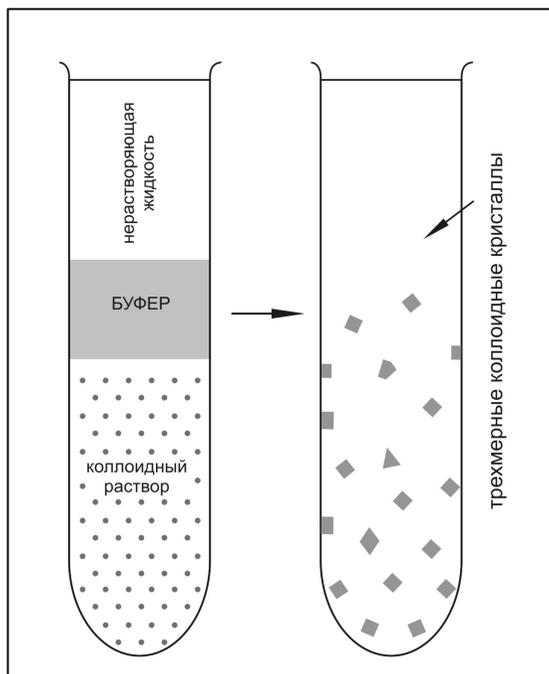


Рис. 1. Получение коллоидных кристаллов при медленном разрушении дисперсии наночастиц.

Рассмотренные методы весьма привлекательны с точки зрения их простоты, однако не всегда дают воспроизводимые результаты и не позволяют получать упорядоченные структуры большой площади, которые необходимы для создания биосенсоров, биоматериалов, функциональных биоактивных поверхностей, катализаторов.

Химическая сборка

Создание достаточно сложных наноструктур предполагает целенаправленное размещение составляющих их элементов на поверхности или в объеме в заданном порядке. Проблемы в решении этой задачи связаны с тем, что большинство химических реакций относится к типу “неорганизованных”, то есть таких, в которых частицы (атомы, молекулы, радикалы, ионы) реагируют при случайных встречах во времени и в пространстве. В то же время возможность пространственной и временной молекулярной и надмолекулярной организации химического взаимодействия хорошо известна: это природный процесс биосинтеза, основанный на репликации, то есть копировании цепей ДНК и РНК. Он протекает при невысокой температуре (около 40°C) в водной среде, с высокой скоростью, в значительной мере за счет сил межмолекулярного взаимодействия комплементарных структурных единиц. При этом образуется огромное число идентичных копий одновременно, то есть перед нами идеальный автоматический процесс группового синтеза.

Используя биосистемы в качестве образца, ученые разработали методы матричного синтеза полипептидов на инертной полимерной подложке (Ч.Меррифильд, 1960-ые гг., Нобелевская премия) и химической сборки твердых неорганических соединений постоянного состава (Алесковский с сотр., 1965).

Сущность метода химической сборки заключается в последовательном нанесении на поверхность подходящей подложки (матрицы) ряда монослоев заданного состава посредством необратимой хемосорбции не менее, чем бифункциональных молекул то одних, то других веществ. Эти вещества реагируют только с подложкой, образуя с нижеследующим слоем те или иные структурные единицы, но не реагируют между собой. Основным инструментом синтеза является определенная последовательность поверхностных химических реакций (Алесковский, 1998).

В качестве низкомолекулярных реагентов в таком процессе обычно используют реакционноспособные молекулы летучих веществ (галогениды металлов и неметаллов, гидриды, элементарноорганические соединения и т.п.), поэтому метод химической сборки можно назвать еще и молекулярным наслаиванием. Толщина слоя конечного продукта синтеза пропорциональна количеству проведенных циклов молекулярного наслаивания. Проводя такие циклы в определенном порядке, можно осуществлять синтез любых сложных или слоистых структур (оксидных, нитридных, углеродных) на поверхности носителей различной природы и дисперсности.

Вариантом химической сборки является метод ионного наслаивания, основанный на электростатическом взаимодействии ионов в растворе. В нем синтез наноструктур происходит путем необратимой поочередной адсорбции из раствора катионов и анионов, образующих на поверхности подложки труднорастворимые соединения.

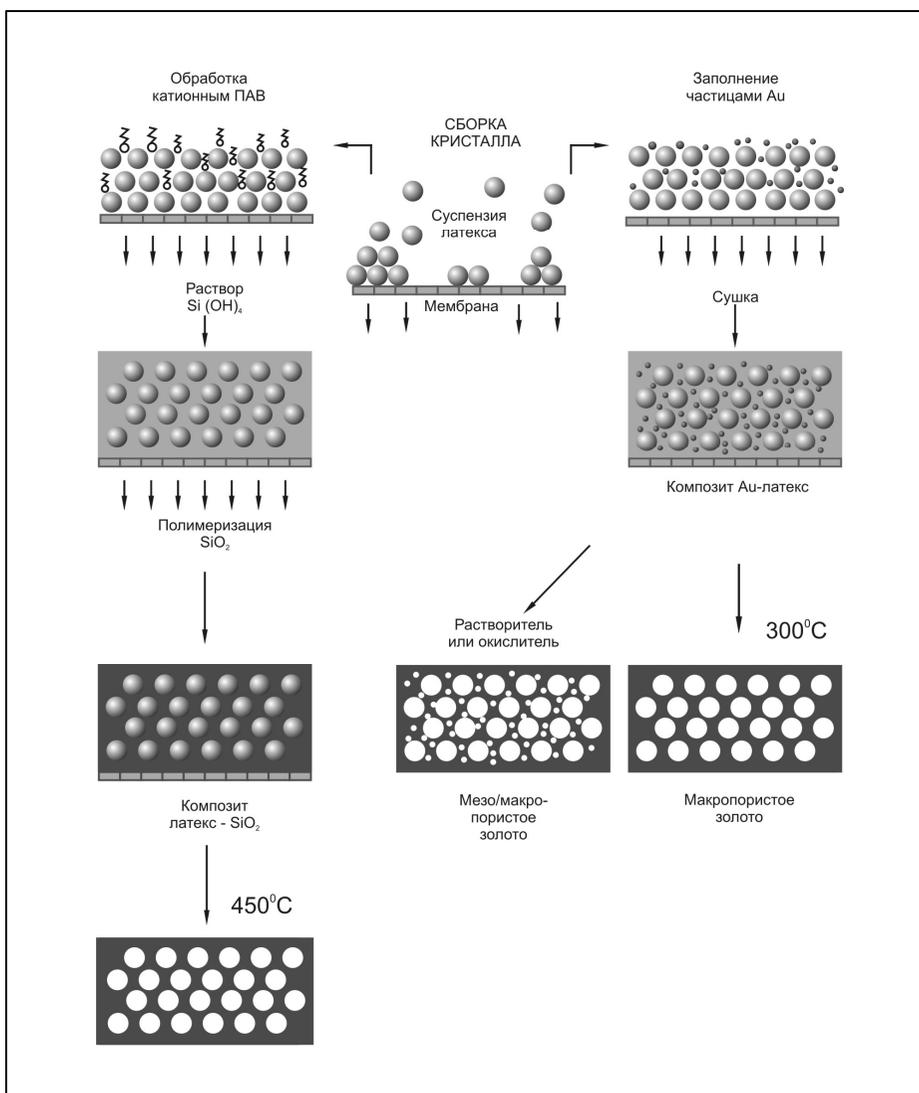
Подобного рода методики (в англоязычной литературе “layer-by-layer assembly”) позволяют наносить пленки на подложки любого размера и геометрии. Часто используют вариант, состоящий в последовательном погружении подложки в дисперсию наночастиц и в раствор противоположно заряженного полимера или ПАВ. Изменяя порядок расположения слоев, можно придавать пленкам определенные функциональные свойства, создавать структуры, неоднородные по разным направлениям. Например, пленки из наночастиц **CdTe**, размер которых увеличивается по мере утолщения пленок, могут служить ловушками света, исключительно перспективны как элементы фотодетекторов, биполярных транзисторов и других высокоскоростных электронных устройств (Роддугин, 2004).

Темплатный синтез

Рассмотренные выше варианты получения наноструктур относятся к разновидностям матричного метода, так как во всех случаях процесс осуществляется на подложке-матрице, задающей пространственную организацию (и частично состав) получаемой структуры. Таким образом, синтез происходит как бы по шаблону, или с использованием темплата (template (англ.) – шаблон, образец), а получаемая при темплатном синтезе структура тем или иным способом воспроизводит этот шаблон.

Определенные разновидности данного метода позволяют получать структуры с упорядоченным расположением наноразмерных пор или пустот – искусственные опалы, интересные своими необычными оптическими свойствами. Один из подходов, применяемых в этой области – воспроизведение (репликация) структуры коллоидного кристалла в устойчивой матрице (Velev, 2000). Общий рецепт, в общем, прост и звучит примерно так: начните с суспензии сфер, имеющих одинаковый размер; позвольте этим сферам образовать опалоподобную структуру; заполните пространство между сферами жидким прекурсором, способным к конденсации или кристаллизации, или

суспензией твердого вещества; отвердите материал в полостях между сферами; удалите сферы! В результате вы получите новый тип материала, поры которого сохраняют самое ценное свойство коллоидного кристалла – протяженную



периодическую структуру.

Рис. 2. Темплатный синтез с использованием коллоидных кристаллов в качестве темплата.

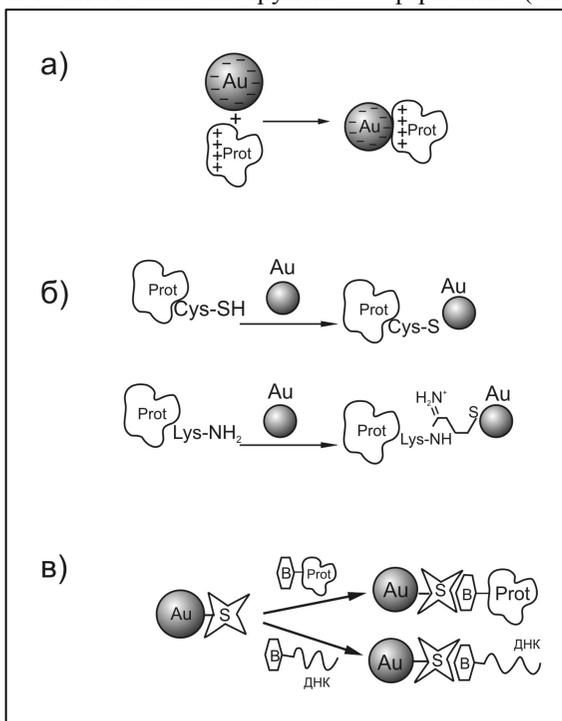
Вариации на тему этого способа представлены на рис.2. Суспензия латекса подается на мембрану, над которой происходит самосборка коллоидного кристалла из латексных частиц. Затем пространство между частицами латекса заполняется либо раствором гидроксида кремния, либо коллоидным раствором золота. Образовавшиеся композиты подвергаются термической или химической обработке, в результате которой частицы латекса разлагаются и образуются пористые структуры из SiO₂ или

золота, воспроизводящие периодическую структуру исходного коллоидного кристалла.

Наночастицы и биомолекулы

Для создания наноструктур сейчас интенсивно используют различные биомолекулы (ДНК, белки, пептиды и др.). Это направление называется биомиметикой. Поскольку биомолекулы позволяют пространственно организовывать наночастицы, их часто называют спейсерами (от английского space – пространство) или линкерами (от английского *link* – звено цепи, соединять). Эти функции могут выполнять и полимеры.

Размеры биомолекул и наночастиц сопоставимы (и те, и другие лежат в интервале от 1–2 до 100 нм), кроме того, биоматериалы обладают рядом характеристик, которые делают их чрезвычайно привлекательными в качестве строительных блоков для наноархитектуры. Они обнаруживают сильные специфические взаимодействия комплементарного распознавания (антиген-антитело, аминокислота-ДНК, гормон-рецептор и т.п.). Модифицирование поверхности наночастиц биоматериалами (функционализация) дает возможность “узнавания” частиц другим биоматериалом, то есть обеспечивает условия для самоорганизации. При этом многие биоматериалы содержат несколько мест связывания, что дает возможность роста наноструктуры в различных направлениях. Методами генной инженерии можно искусственно получать и модифицировать белки с определенными функциональными группами, что обеспечивает управляемую связь биомолекул с наночастицами или специфичную привязку их к поверхности. Искусственно получаемые двухспиральные ДНК с заданной последовательностью нуклеотидов используют как темплаты для ориентации наночастиц путем электростатического связывания с фосфатными группами или химического взаимодействия с функциональными группами ДНК. Для манипуляции с биомолекулами существует каталитический инструмент – ферменты (энзимы), с помощью которых можно задавать протяженность и



структуру гибридных систем биоматериал-наночастицы, а в будущем, вероятно, и реплицировать эти структуры.

Биомолекулы могут быть иммобилизованы на полимерные матрицы и неорганические субстраты множеством способов, включая физическую адсорбцию, электростатическое связывание, биоспецифическое распознавание и ковалентное связывание. Различные схемы присоединения приведены на рис. 3.

А) Функционализация за счет электростатической адсорбции. Если наночастица стабилизирована анионными лигандами (например, цитрат – или тартратанионами), возникает эффективное связывание между такой частицей и белком за счет его боковых аминокислотных

цепочек, заряжен-ных положительно.

Б) Функционализация за счет хемо-сорбции. Сильная хемосорбция про-теинов на поверхности наночастиц золота может быть обусловлена, на-пример, наличием тиольных групп в остатках цистеина. Если таких групп нет, их можно ввести химическим путем

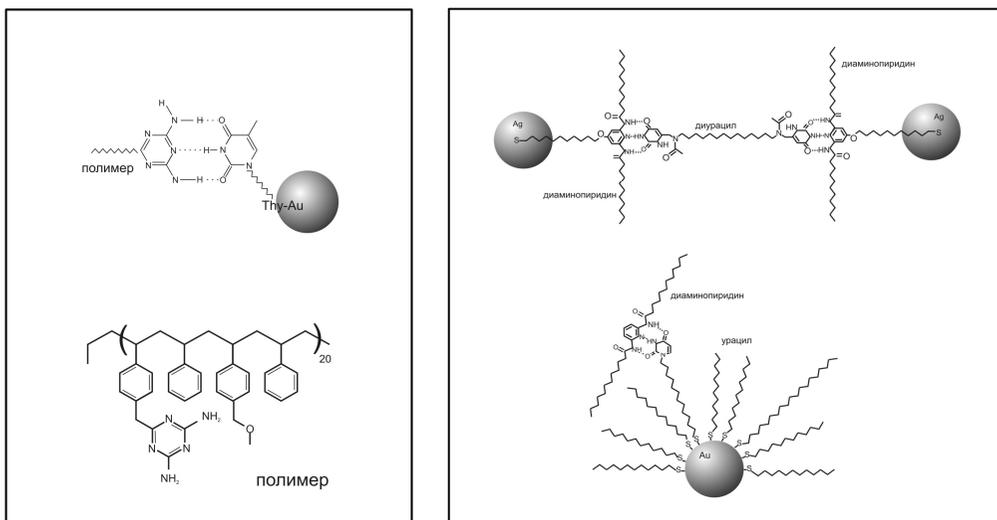
В) Функционализация путем биоспе-цифических взаимодействий. Функционализированные стрептавидином (S) наночастицы золота связываются с белками или олигонуклеотидами, содержащими биотин (B).

Рис. 3. Различные способы функционализации наночастиц

Функционализация наночастиц изменяет их свойства, в частности, оптические спектры, растворимость в воде и других растворителях. Изменение оптических и электрических свойств позволяет контролировать взаимодействие таких частиц с окружением, то есть использовать их как биологические сенсоры. Предложен, например, метод детектирования ДНК с помощью частиц-зондов, функционализированных олигонуклеотидами, основанный на комплементарности этих нуклеотидов ДНК. При встрече таких зондов с ДНК и образовании агрегатов цвет дисперсии меняется с красного на пурпурный.

Принципы построения сложных наноструктур с использованием биомолекул демонстрируют следующие примеры.

Одна из стратегий, существующих в этой области, условно может быть названа “кирпичи и цемент”. “Кирпичами” служат коллоидные частицы золота с функциональными распознающими группами на поверхности, а “цементом” – полимеры с комплементарной функциональностью (Voal, 2000). Конформационная гибкость полимера компенсирует несовершенство в размере и форме агрегируемых частиц, обеспечивая эффективное упорядочение в процессе самоорганизации. Комплементарность между коллоидом и полимером обеспечивается использованием взаимодейст-вия диамиотриазин-тимин с образованием тройной водородной связи



(рис. 4а).

Рис. 4. Примеры создания наноструктур по принципу комплементарности

По такому же принципу, но с использованием комплементарности пары диаминопиридин и урацил, была осуществлена самосборка в растворе нанокристаллов золота и серебра. Эти азотистые основания тоже селективно узнают друг друга и реагируют с образованием трех водородных связей, подобно тому, как это происходит при взаимодействии основных пар в ДНК. Частицы серебра, стабилизированные хемосорбированными молекулами алканов с диаминопиридиновыми группами, “узнают” и селективно связывают алканы с длинной цепью, содержащие две комплементарные группы урацила, образуя нековалентно связанные нанокристаллы (рис. 4б). Точно так же частицы золота, запрограммированные хемосорбцией молекул алканов, содержащих урацил, “узнают” и связывают субстраты с диаминопиридином (рис. 4в). Следующий логический шаг – присоединить комплементарные группы к поверхности частиц разных металлов и заставить их таким образом “узнавать” друг друга, что было сделано и привело к формированию смешанных нанокристаллических агрегатов из золотых и серебряных наночастиц (Fullam, 2002).

Для создания наноструктур используют свойства некоторых природных биоматериалов. Например, белок бактериородопсин формирует самоорганизованные двумерные структуры (“пурпурные мембраны”), которые могут служить своеобразным шаблоном для получения упорядоченных структур из наночастиц. Другой природный белок ферритин состоит из полый полипептидной оболочки (внутренний диаметр 8 нм, внешний 12 нм) и внутреннего ядра (диаметр 5 нм) из $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Оксид железа можно удалить из оболочки подходящим растворителем, а пустую оболочку реминерализовать *in vitro* неорганическими оксидами, сульфидами, селенидами. Но это еще не все! Полипептидные оболочки с различным содержимым можно связывать между собой, используя принципы комплементарности, что открывает широкие перспективы для создания магнитоэлектронных и магнитооптических устройств с весьма сложной архитектурой.

Сборка наноструктур с помощью зондовых микроскопов

С помощью зондов атомно-силовых и сканирующих туннельных микроскопов можно не только видеть частицы, но и перемещать их с места на место, создавая определенные рисунки. Например, метод так называемой перьевой нанолитографии (Dip-Pen Nanolithography) основан на переносе молекул с иглы-зонда атомно-силового микроскопа через водный мениск, естественным образом формирующийся в лабораторных условиях, на плоскую поверхность. Происходит спонтанная конденсация молекул или частиц в пространстве между острием иглы и подложкой (рис 5а.). Передвигая иглу по поверхности, можно размещать соответствующие молекулы по заданному рисунку (Ролдугин, 2004), как будто зонд – это перо, подложка – бумага, а частицы на поверхности – чернила. В частности, золотые поверхности легко декорировать с иглы молекулами, содержащими тиольные группы. Схема такого процесса представлена на рис. 5б.

Сначала на золотую подложку осаждают по определенному рисунку молекулы тиогексадекановой кислоты, затем пассивируют “неразрисованную” поверхность алкантиолами. После этого осаждают наносферы, функционализированные основными группами, за счет взаимодействия с карбоксильными группами тиокислоты. Осажденные наночастицы повторяют рисунок, сделанный тиокислотой (Nanoparticles, 2004).

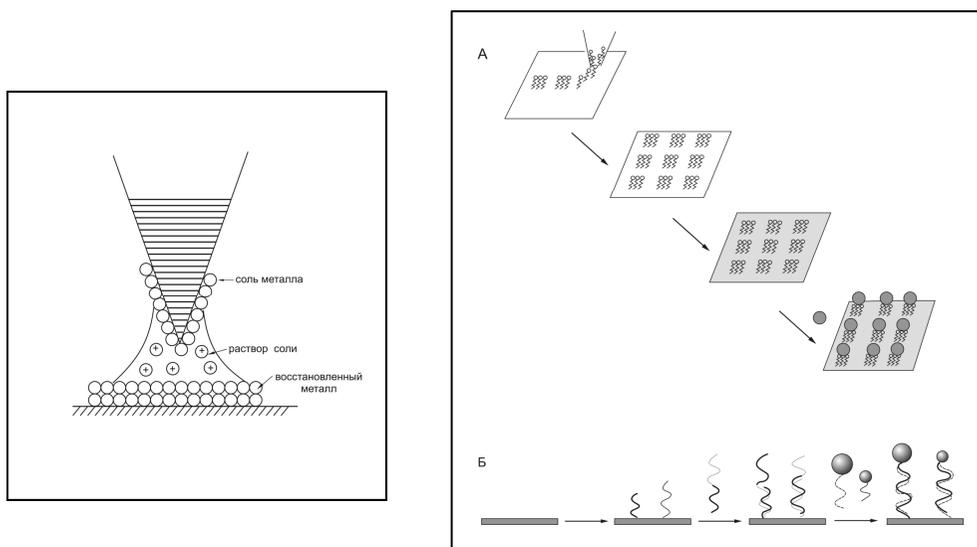


Рис. 5. Перевая нанолитография

Вместо наночастиц к карбоксильным группам тиокислоты можно присоединить комплементарный олигонуклеотид с концевой аминогруппой, а на пассивированной части подложки заместить алкантиоли тиогексадекановой кислотой с иглы (нарисовать другой рисунок). Если к этой кислоте теперь присоединить другой олигонуклеотид, то на подложке получится два узора, образованных разными по длине олигонуклеотидами. С ними можно связать подходящим образом функционализированные наночастицы тоже двух разных размеров (рис.5в). В результате образуется рисунок из частиц разных размеров, расположенных в двух уровнях в последовательности, которую мы задали, рисуя узор на подложке тиокислотой. Очевидно, что можно использовать и наночастицы из разных металлов, что открывает дополнительные перспективы.

Итак, наночастицы, полученные в растворе или в виде порошка, могут стать “строительными блоками” для создания более крупных (супрамолекулярных) единиц. Это происходит либо автоматически (в результате кристаллизации или самосборки), либо принудительно с помощью различных методов. Для соединения наночастиц можно использовать электростатические, капиллярные, ван-дер-ваальсовы силы, биоспецифическое распознавание и др. При этом создают как одно- и двумерные, так и трехмерные ансамбли наночастиц, мезопористые наноструктуры, агрегаты частиц специфической формы. Начало XXI века отмечено значительными успехами в конструировании упорядоченных ансамблей наночастиц и изучении их свойств. Полученные результаты свидетельствуют о больших перспективах применения наноразмерных материалов при создании устройств нового поколения, которые могут быть использованы в различных областях – от микроэлектроники до медицины.

Литература

- Boal, A.K., Ilhan, F., DeRouchey, J.E. et al. (2000). Self Assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature*. Vol. 404, No. 4, p. 746
- Fullam, S., Rensmo, H., Rao, S.N., Fitzmaurice, D. (2002). Non-covalent self-assembly of silver and gold nanocrystals aggregates in solution. *Chemistry of Materials*, Vol. 14, p. 3643.
- Schmid, G. (Ed.) (2004). *Nanoparticles. From Theory to Application*. Wiley-vch.

Velev O.D., Kaler E.W. (2000). Structured porous materials via colloidal crystal templating. *Advanced materials*, No. 7, p. 531.

Алесковский В.Б. (1998). *Химико-информационный синтез. Начатки теории. Методы*. Санкт-Петербург: Из-во С.-Петербургского ун-та.

Ролдугин, В.И. (2004). Самоорганизация частиц на межфазных поверхностях. *Успехи химии*. Т.73, № 2. С. 123.

Summary

SMALL PARTICLES WITH LARGE PERSPECTIVES: III. HOW TO COMBINE?

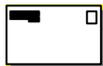
Olga V. Sergeeva

Belarus State University, Republic of Belarus

The closing article of the series is concerned with the problems of the creation of nanostructures with more or less sophisticated architecture. If the nanoparticles themselves are mainly of academic interest, their assemblies can be used as the working elements of future devices. Such assemblies perform completely new and unexpected properties, which can not be treated as the simple sum of the their constituent particles. Nanoparticles can be organized into the assembly by various ways – by means of electrostatic, capillary, Van-der-Vaalce and other interactions. Of the special interest is the self-assembly, being known as an attribute of the living matter, but possible in the more primitive form in the inorganic systems, as it is demonstrated with the examples of chemical assemblage and template synthesis. The role of the biomolecules and effects of biospecific recognition in the nanostructures formation is discussed, as well as the possibilities to arrange nanoparticles in the desired order using the atomic-force microscopes.

Key words: nanoparticles, nanostructures, self-assembly, colloidal crystals, layer –by-layer assembly, template synthesis, biomolecules.

Received 15 February 2008; accepted 10 July 2008



Olga V. Sergeeva

Chemistry Department, Belarus State University

Leningradskaya Street, 14, BY-220050, Minsk, Republic of Belarus

E-mail: o_sergeeva@yahoo.com