

Реферат
«Электростатические взаимодействия на нано-масштабе»

Цымбаренко Д.М.
Уточникова В.В.

Москва
2011

Содержание

Введение	3
Модели двойного электрического слоя	4
Описание ДЭС на молекулярном уровне	4
Континуальное описание ДЭС	5
Энергетика электростатических взаимодействий на нано-масштабе	7
Влияние кривизны наночастиц на pK_a лиганда	9
Окислительно-восстановительные свойства органических соединений, фиксированных на наночастицах	10
Отдельные наночастицы – кода	11
Агрегаты заряженных наночастиц	12
Противоположно заряженные сферические наночастицы в растворе	12
Противоположно и одинаково заряженные не сферические наночастицы в растворе	14
Агрегаты заряженных наночастиц – кода	15
Самосборка на наноуровне, вызванная электростатическими взаимодействиями	15
Самосборка одномерных цепей и двумерных листов	15
Двумерные покрытия из разнозаряженных наночастиц	17
Бинарные сверхрешетки наночастиц	17
Сверхрешетки нанопластин	18
Химические усилители и кристаллы типа «матрешка»	22
Самосборка на наноуровне под действием электростатики – кода	24
Выводы	24
Литература	25

Введение

За последние несколько десятилетий разработано множество методов синтеза наночастиц контролируемой формы, размера и дисперсности для большого числа материалов. Кроме характеристики оптических, электронных, механических и каталитических свойств отдельных наночастиц, большое внимание уделяется разработке методов сборки наночастиц в большие упорядоченные или разупорядоченные сверхструктуры.

Эти методы сборки базируются на существовании множества различных типов межчастичных взаимодействий (Ван-дер-ваальсовы, магнитные, электростатические, молекулярные дипольные, водородные связи, ковалентное перекрывание). Большая часть этих взаимодействий имеют заданное направление либо действуют лишь на определенных расстояниях, и только электростатические взаимодействия могут быть как притягательными так и отталкивающими, а их сила и дальность действия определяется зарядом на поверхности наночастиц, диэлектрической проницаемостью среды и концентрацией ионов, присутствующих в растворе. Такая «подстариваемость» электростатических взаимодействий позволяет использовать их во множествах систем: например взаимодействие заряженных наночастиц с био-макромолекулами (белками, ДНК). Электростатические взаимодействия и сборка изучается для широкого спектра форм заряженных наночастиц как моноразмерных сфер, кубов, тетраэдров, стержней и треугольников так и смеси сфер различных диаметров и смеси частиц двух различных форм. Электростатические взаимодействия обусловлены наличием на поверхности наночастиц самособирающегося монослоя (SAM) из заряженных или дипольных фрагментов. Существует для ключевых фактора, определяющих электростатические взаимодействия в системе наночастиц:

- заряженные молекулы (тиолы, дисульфиды, силаны, фосфорные или карбоновые кислоты) привязанные к поверхности частиц - они образуют самособирающийся монослой. Заряд такого слоя можно изменять за счет разбавления нейтральными лигандами.
- Двойной электрический слой (EDL, ДЭС). ДЭС состоит из молекул растворителя и ионов, которые притягиваются к заряженной поверхности, что приводит к локальному повышению концентрации противоионов и понижению концентрации со-ионов по сравнению с объемными значениями. Толщина ДЭС определяет дальность действия электростатических взаимодействий в растворе, электрический потенциал вокруг частицы ослабевает экспоненциально с характеристической длиной k^{-1}

(Дебаевская длина экранирования). Разработано несколько теорий описывающих ДЭС в коллоидных системах, применяя эти теории к нано-объектам важно помнить, что размер противоионов и со-ионов может быть одного порядка с размером самого нано-объекта.

Модели двойного электрического слоя

Модели ДЭС разрабатываются с целью определения концентрационных профилей ионов вокруг заряженного объекта. Такое распределение ионов может быть определено различными методами: моделирование методами Монте-Карло или Молекулярной Динамики, интегральными уравнениями и моделями статистической механики (легко применяется для большого разнообразия меж-ионных взаимодействий, но требуют больших вычислительных затрат) или непрерывным описанием локальной концентрации ионов (допускает аналитическое решение, но при этом теряется дискретная природа ионов и многие межмолекулярные взаимодействия, учитываемые в других моделях).

Описание ДЭС на молекулярном уровне

На молекулярном уровне распределение ионов в ДЭС можно моделировать методами Монте-Карло и Молекулярной Динамики с заданным ион-ионным взаимодействием. Наиболее часто используют приближение жестких сфер с кулоновским взаимодействием зарядов или его линейным приближением. Конечно взаимодействие заряд-заряд — это не единственное электростатическое взаимодействие действующее на наночастицы. Столь упрощенное описание пренебрегает эффектами электрической поляризации наночастиц, ионов и растворителя, а также постоянными диполями. Эти эффекты могут быть учтены, если ввести в выражение для энергии взаимодействия члены, отвечающие за взаимодействие заряд-диполь и диполь-диполь.

$$\begin{aligned}
 U_{li}^{pq} &= \frac{q_i \mathbf{p}_l \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l)}{4\pi\epsilon_0\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|^3} \\
 U_{lk}^{pp} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{p}_k}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k|^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_l \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k))(\mathbf{p}_k \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k))}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k|^5} \right) \quad (4)
 \end{aligned}$$

Эти выражения справедливы только для системы с постоянной диэлектрической проницаемостью, что не выполняется на практике, так как ядро наночастиц и растворитель имеют различные константы диэлектрической проницаемости. Если диэлектрическая константа изменяется, то потенциал должен удовлетворять уравнению

Пуассона:

$$\nabla \cdot (\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r})) = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon_0$$

Наиболее точное описание ДЭС требует учета Ван-дер-ваальсовых взаимодействий и магнитных дипольных моментов.

Важно отметить, что в большинстве случаев распределение противоионов вокруг заряженного объекта, полученное этими методами, близко к тому, что предсказывают континуальные модели. Конечно существуют и исключения, например в случае сильно заряженных частиц метод Монте-Карло предсказывает образование кластеров или слоев из окружающих частицу противоионов.

Континуальное описание ДЭС

Главное отличие континуального описания от дискретных моделей заключается в том, что вместо отдельных заряженных молекул используются средние концентрации каждого фрагмента. Для применения методов термодинамики необходимо, чтобы ДЭС находился в наиболее термодинамически выгодном состоянии и в равновесии со внешними полями. Это означает, что химический потенциал каждого компонента системы должен быть постоянен во всей системе.

Химический потенциал компонента k можно представить в виде суммы

$$\Delta \mu_e^k = k_B T \ln(n_k(\mathbf{r})/n_k(\infty)) + z_k e (\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\infty)) + \Delta \mu_{c, \text{real}}^k$$

химического потенциала идеального компонента, поправки на межмолекулярные взаимодействия и электростатического потенциала. Условие постоянства химического потенциала каждого компонента $\Delta \mu_e^k = 0$ приводит к уравнению Пуассона-Больцмана:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \varphi) = -\frac{e}{\varepsilon_0} \sum_k \left[z_k n_k(\infty) \exp\left(-\frac{e z_k \varphi}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \mu_{c, \text{real}}^k}{k_B T}\right) \right]$$

Используя различные приближения для ион-ионных и ион-частичных взаимодействий из уравнения Пуассона-Больцмана могут быть выведены наиболее общие теории ДЭС.

Представляя ионы в системе в виде точечных зарядов и считая диэлектрическую проницаемость постоянной в каждой фазе а электролит — симметричным, можно ввести следующие величины: безразмерный потенциал $\psi = ze\varphi/k_B T$; и Дебаевская

длина экранирования $\kappa^{-1} = (k_B T \varepsilon_0 \varepsilon / 2 e^2 z^2 n_\infty)^{1/2}$. Тогда уравнение Пуассона-

$$\nabla^2 \psi = \frac{2e^2 z^2 n_\infty}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon} \sinh(\psi) = \kappa^2 \sinh(\psi)$$

Больцмана выглядит так:

Из-за нелинейности, вносимой гиперболическим синусом это уравнение не интегрируется аналитически и его необходимо решать заново при любых изменениях в параметрах системы. Уравнение может быть линеаризовано:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi &= \frac{-e^2}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon} \left[\sum_k z_k n_k - \sum_k z_k^2 n_k \psi + \dots \right] \\ &\approx \frac{e^2 \sum_k z_k^2 n_k}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon} \psi = \kappa^2 \psi \end{aligned}$$

Это упрощение справедливо при $\psi < 1$ или $\phi < 25$ мВ при комнатной температуре. Такое уравнение решается аналитически и его решения аддитивны, то есть могут быть использованы для системы состоящей из комбинации наночастиц различной формы. Однако, его нельзя использовать для описания сильно заряженных систем, так как в этом случае ионы вокруг частицы не могут считаться не взаимодействующими. Количественной характеристикой является длина Вьергума $l_B = e^2 / 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T$. На расстоянии l_B энергия взаимодействия двух точечных зарядов равна их тепловой энергии. Вокруг сильно заряженной наночастицы концентрация ионов высокая и диэлектрическая проницаемость понижена, в следствие чего l_B может превышать 1 нм, а следовательно ионы проявляют тенденцию к «спариванию» и не могут рассматриваться как не взаимодействующие.

Как и для всех уравнений в частных производных информация о природе заряженной наночастице задается с помощью граничных условий — то есть описания границы раздела частица/раствор: электростатический потенциал должен быть непрерывен на границе и должен выполняться закон Гаусса $(\varepsilon^{in} \nabla \varphi^{in} - \varepsilon^{out} \nabla \varphi^{out}) \cdot \mathbf{n} = \sigma / \varepsilon_0$. Кроме диэлектрической проницаемости и потенциала необходимо задать еще поверхностную плотность заряда σ .

В большинстве систем заряженных наночастиц диссоциирующие молекулы образуют на поверхности наночастиц самособирающийся монослой, равновесие в этом слое описывается константами диссоциации K_d и связывания K_b . Если бы молекулы образующие монослой были свободны, то диссоциация одной молекулы не влияла бы на другие. Но молекулы привязаны к поверхности и диссоциация каждой из них

приводит к росту или падению потенциала. Такая связь между потенциалом и диссоциацией называется граничные условия с зарядовым регулированием. Тогда $\sigma = \Gamma\gamma$, где Γ — поверхностная плотность молекул на поверхности наночастицы, γ — средний заряд молекулы в монослое $\gamma = K_d \exp(z_x e \varphi(s) / k_B T) / [X]_\infty$, где $[X]_\infty$ - концентрация ионов на бесконечном удалении от наночастицы, $\varphi(s)$ – потенциал на поверхности наночастицы.

Существуют еще два часто используемых набора граничных условий: условия постоянного заряда (выполняется, когда лиганды сохраняют заряд независимо от потенциала, когда ни противоионы ни соионы не связываются с лигандами и K_d очень велика, например в случае остатков сильных кислот таких как SO_3^-) и условие постоянного потенциала (потенциал поверхности постоянен несмотря на концентрацию электролита в системе, это условие подходит для систем, связанных с источником постоянного потенциала, например электрод в батарее).

Энергетика электростатических взаимодействий на наномасштабе

Следует рассмотреть три наиболее существенных вклада в свободную энергию системы: потенциальная энергия электростатических взаимодействий, энтропийный вклад связанный с повышением концентрации ионов вблизи заряженной наночастицы и изменение химического потенциала вызванное адсорбцией/десорбцией.

Потенциальная энергия электрических взаимодействий может быть вычислена по формуле:

$$U_{es} = \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) dV = \frac{1}{2} \int_A \sigma \varphi_0 dA + \frac{1}{2} \int_V \rho \varphi dV$$

Для различных форм наночастиц и наборов граничных условий U_{es} может быть табулирована как функция размеров частиц и расстояния между ними. Так энергия взаимодействия двух сферических частиц радиуса a , находящихся на расстоянии h друг от друга равна $U_{es} = -2\pi\epsilon\epsilon_0 a \varphi_0^2 \ln(1 - \exp(-\kappa h))$, где κ – Дебаевская длина экранирования, φ_0 – потенциал на поверхности наночастицы.

Энтропийный вклад для разбавленного идеального раствора может быть записан как:

$$\Delta S = k_B \int_V \left\{ \sum_{i \neq s} n_{io} [z_i \exp(-z_i \psi) + \exp(-z_i \psi) - 1] \right\} dV$$

где индекс i обозначает все типы частиц в растворе, кроме молекул растворителя (s), n_{io} – концентрация компонента i на поверхности наночастицы.

$$G_{es} = U_{es} - T\Delta S = \int_A \int_0^\sigma \varphi_{surf}(\sigma') d\sigma' dA$$

Тогда: , где φ_{surf} – потенциал на поверхности заряженной наночастицы с зарядовым регулированием.

Такой потенциал учитывает только электростатическую часть свободной энергии и пренебрегает любыми изменениями свободной энергии вызванными адсорбцией ионов на заряженной границе. Для учета энергетического вклада после образования монослоя необходимо прибавить

$$G_{chem} = - \int_A \sigma \varphi_{surf} dA$$

Если использовать в качестве начального состояния набор изолированных частиц, то используя выражение $\Delta G = G_{sys} - NG_{iso}$ можно рассчитать свободную энергию взаимодействия заряженных наночастиц.

Для упрощения интегрирования могут быть использованы два различных приближения: приближение Дерягина и приближение линейной комбинации. В приближении Дерягина взаимодействие между не плоскими частицами упрощается взаимодействием между бесконечно малыми параллельными пластинками. В приближении линейной комбинации потенциал системы записывается в виде суммы потенциалов отдельных частиц.

Хотя эти приближения хорошо работают для многих случаев межчастичных взаимодействий, они менее точны в случае малых значений ka и kh , когда толщина ДЭС становится сопоставима с размерами a и h и расстоянием между частицами.

Кроме того, такое упрощенное рассмотрение двухчастичных взаимодействий не учитывает что в случае когда две частицы сближаются их ДЭС объединяются, если ввести третью частицу в систему то результирующий ДЭС будет зависеть от всех трех расстояний. В системе одноименно заряженных частиц все парные взаимодействия приводят к отталкиванию частиц, однако недавние эксперименты и теоретические исследования показали, что трехчастичные взаимодействия между одноименно заряженными частицами может проявляться как притяжение между частицами на

расстояниях $ka \sim 1$. И хотя трехчастичные взаимодействия значительно слабее парных их число гораздо больше, поэтому они могут вносить значительный вклад в общую энергию системы. Однако, для фундаментального понимания таких взаимодействий требуются дополнительные исследования.

Влияние кривизны наночастиц на pK_a лиганда

В то время как плотность расположения лигандов на поверхности наночастицы зависит от взаимодействия поверхности наночастицы с лигандом, плотность заряженных концевых групп лиганда связана с кривизной наночастицы. Поскольку наиболее сильно этот эффект выражается для частиц с малым радиусом, логично предположить, что именно в этом случае наиболее выражено взаимодействие заряженных концевых групп. Одним из следствий этого должна являться зависимость pK_a от радиуса, которую действительно удалось наблюдать на примере наночастиц золота, покрытых меркаптоундекановой кислотой. Зависимость pK_a от концентрации соли при разном размере частиц показала, что чем больше частица, тем выше значение pK_a , что легко объяснимо тем фактом, что с ростом размера частиц концевые группы оказываются ближе друг к другу, и для их депротонирования нужна все более основная среда. Снижение pK_a с ростом концентрации соли также легко объяснимо, т.к. большее количество соли экранирует электрическое отталкивание, и их депротонирование проще, чем когда они «чувствуют» друг друга.

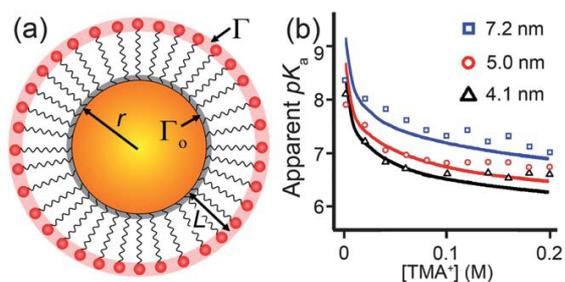


Рис. 1 Наночастица радиуса r , покрытая слоем заряженных лигандов толщины L . (б) Кажущееся значение pK_a в зависимости от общей ионной концентрации и радиуса наночастиц.

Конечно, такие интуитивные аргументы не заменяют настоящую теорию. Такую теорию разработал Szleifer, используя свободные энергии кислотных лигандов. Использование свободных, а не потенциальных, энергий очень важно для моделирования констант равновесия и, затем, зависимостей pK_a .

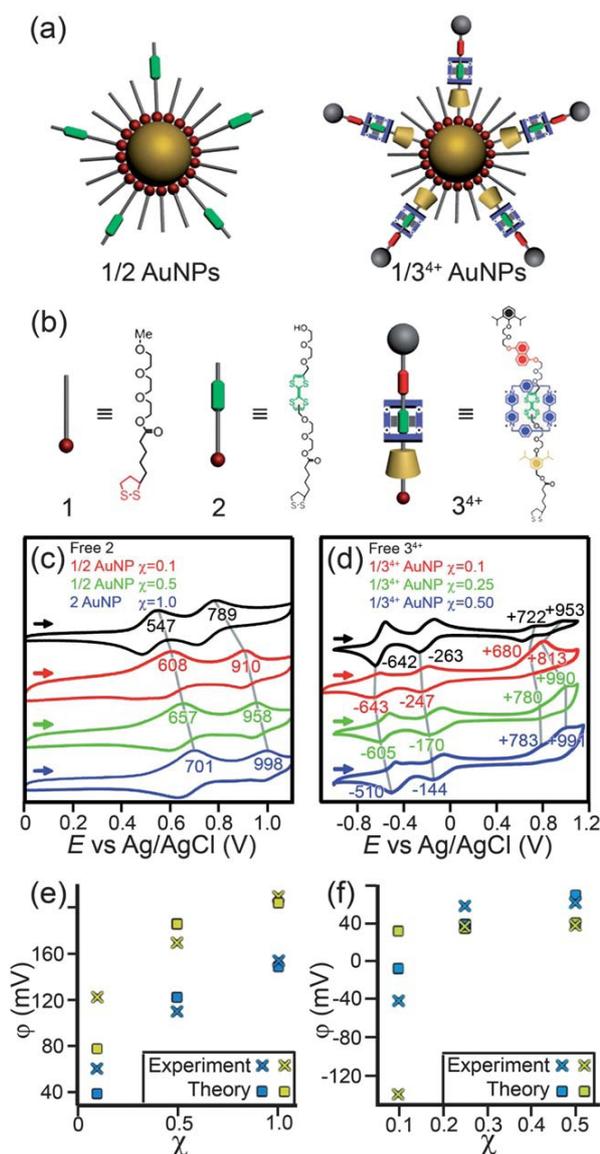


Рис. 2 (а) Схема наночастиц золота, функционализированных тетрафенилфурфваленом и бистабильным ротаксаном с дитиолом

Функционал свободной энергии в этом случае представляется суммированием нескольких вкладов: $F = -TS_{\text{mix}} - TS_{\text{conf}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{elec}} + F_{\text{chem}}$, где T – температура, S_{mix} – энтропия смешения подвижных частиц, S_{conf} – конформационная энтропия связанных лигандов, E_{vdw} – энергия ван-дер-Ваальсова притяжения, E_{rep} – энергия стерического отталкивания, E_{elec} – общая электростатическая энергия, и F_{chem} – свободная энергия, связанная с кислотно-щелочным равновесием, непосредственно связанная с депротонированием кислотных групп. Значения pK_a , предсказанные этой теорией, хорошо согласуются с экспериментом.

Окислительно-восстановительные свойства органических соединений, фиксированных на наночастицах

Конечный размер и кривизна наночастицы может также влиять и на

окислительно-восстановительные свойства лиганда. Например, потенциал окисления тетрафенилфудбалена (ТТФ) с дитиолоном на конце выше при фиксации на наночастицах, чем в растворе, и зависит от поверхностной концентрации. Последняя зависимость объясняется аккумулярованием положительного заряда на поверхности наночастиц. Бистабильный ротаксан с дитиолоном на конце показал аналогичное поведение, но в его случае потенциал восстановления сдвигается в более положительную область.

Количественно эти результаты можно получить, связав окислительно-восстановительный потенциал E с изменением электростатического потенциала вокруг наночастицы ϕ : 1) окисление лиганда приводит к росту потенциала вокруг частицы, 2) чем больше групп уже окислено, тем труднее окислить каждую следующую. Основываясь на этих предположениях, можно сделать вывод, что окислительно-восстановительный потенциал растет с ростом потенциала вокруг частицы. В первом приближении $E_x = E_0 + \phi$, где E_x – наблюдаемый потенциал окисления на поверхности частицы, а E_0 – в разбавленном растворе. Таким образом, разница между значением потенциала в разбавленном растворе и на поверхности частицы составляет ϕ , значение которой можно найти, решая уравнение Пуассона-Больцмана, $\nabla^2\psi = k^2 \sinh(\psi)$, где k^{-1} – дебаевская длина экранирования, а $\psi = E\phi/kT$ – безразмерный потенциал. Опуская математические детали, можно сказать, что модель с точностью до 5% предсказывает изменение окислительно-восстановительного потенциала.

Отдельные наночастицы – кода

Основной идеей этого раздела является то, что конечный размер и кривизна наночастиц влияет на степень ионизации, заряд и окислительно-восстановительные свойства частицы. Большой ошибкой является считать, что свойства наночастицы являются суммой свойств ее составляющих.

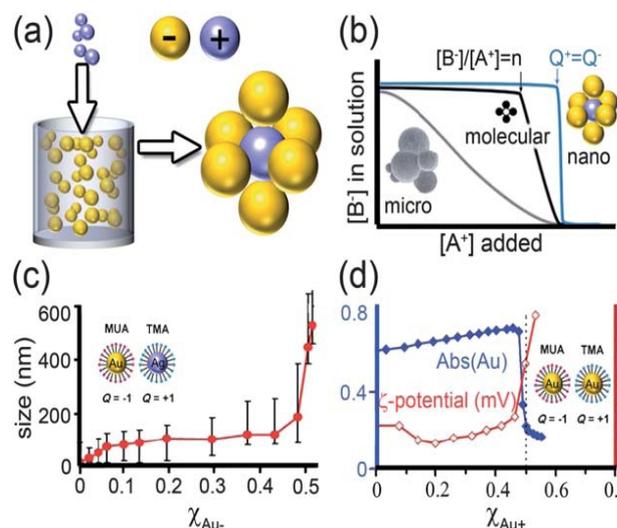


Рис. 3 (a) Схема титрования отрицательно заряженных частиц положительно заряженными; (b) Наночастицы выпадают в осадок точно в точке равновесия, в отличие от молекулярных частиц или микрочастиц; (c) Средний размер частиц, измеренный в ходе титрования; (d) Интенсивность линии поглощения золота при 520 нм (синяя линия) и значение ζ -потенциала (красная линия) при титровании противоположно заряженных частиц.

Агрегаты заряженных наночастиц

Изолированные наночастицы, о которых говорилось ранее, на самом деле только идеализация. В действительности наличие частиц с противоположным зарядом приводит к их агломерации. Рассмотрим подробнее это явление.

Противоположно заряженные сферические наночастицы в растворе

Явления, возникающие при взаимодействии противоположно заряженных частиц отличаются в истинном и в коллоидном растворе. В то время как до достижения определенного порога, когда начинается выпадение осадка, ионы в истинном растворе могут оставаться стабильными, а в микрочастицы непрерывно выпадают в осадок в широком диапазоне концентраций, наночастицы в коллоидном растворе отличаются и от тех, и от других. Выпадение осадка в этом случае происходит в точке электронейтральности: $\Sigma_{NP+} + \Sigma_{NP-} = 0$.

При титровании происходит агрегация противоположно заряженных частиц, однако удивительно, что при этом поверхностный потенциал агрегатов остается практически постоянным. И только когда частицы в растворе готовы выпасть в осадок, потенциал резко начинает падать и достигает 0 при выпадении осадка. Эти исследования показывают, что внешняя оболочка агломератов состоит преимущественно из наночастиц, которые присутствуют в большинстве, что благодаря электростатическому отталкиванию стабилизирует агрегаты. При приближении к точке нейтральности «основные» наночастицы уже не присутствуют в таком избытке, и происходит выпадение осадка.

Остается вопрос, почему такие агломераты, будучи заряженными, остаются стабильными, и почему подобного поведения при титровании не наблюдается в случае микрочастиц? Для ответа на эти вопросы важно отметить, что стабильность наночастиц не только кинетическая, но и термодинамическая (в течение месяцев), так что именно энергетические факторы являются ключевыми.

Используя формализм из разделов 2 и 3 и учитывая, что потенциал вокруг наночастицы достаточно мал для использования линейного закона Пуассона-Больцмана $\nabla^2\phi = k^2\phi$, можно выразить поверхностную плотность заряда σ через концентрацию противоионов в растворе C_B и константу равновесия K_+ :

$$\sigma = e\rho / [1 + (C_B / K_+) \exp(e\phi_s / k_B T)]$$

С другой стороны, считая, что диэлектрическая постоянная наночастиц много меньше, чем диэлектрическая постоянная растворителя, поверхностный заряд можно также выразить через потенциал на поверхности наночастицы как $\sigma = \epsilon\epsilon_0 \nabla\phi_n$, где n –

вектор нормали к поверхности. Приравнявая эти выражения, можно получить значение константы равновесия для отдельной наночастицы, после чего численно решая линейное уравнение Пуассона-Больцмана можно получить потенциальные профили, из которых затем рассчитать потенциалы взаимодействия.

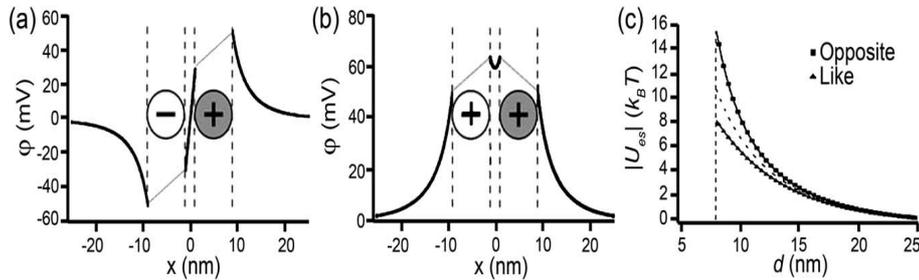


Рис. 4 (a, b) Электростатический потенциал вдоль оси x , связывающий (a) противоположно и (b) одинаково заряженные наночастицы. (c) Величина энергии электростатического взаимодействия между одинаково и противоположно заряженными частицами как функция расстояния между их центрами.

Удивительной особенностью этих зависимостей является то, что взаимодействие по-разному заряженных частиц примерно в 2 раза сильнее. Это связано с тем, что когда такие частицы сближаются, потенциал между ними снижается, что приводит к десорбции противоионов. Это повышает локальную плотность заряда и энергию электростатического взаимодействия. В случае же частиц с одинаковым зарядом происходит, напротив, сорбция противоионов, что снижает локальную плотность заряда и энергию электростатического взаимодействия. Это различие очень важно для понимания поведения кластеров наночастиц, в которых формирование «оболочки» из наночастиц одного заряда приводит к их стабилизации.

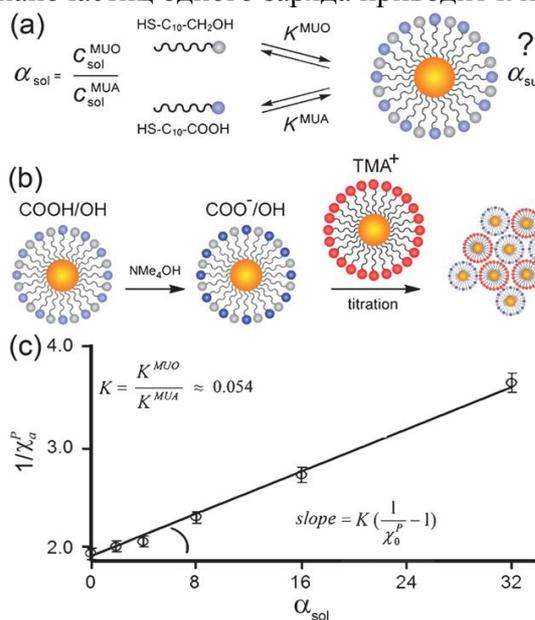


Рис. 5 (a) Соотношение MUO и MUA в растворе и на поверхности наночастицы различно. (b) Чтобы определить их соотношение, сначала нужно их депротонировать, а затем оттитровать. (c) Соотношение MUO и MUA определяется по тангенсу наклона полученной зависимости.

Такое поведение наночастиц может быть полезно для определения их заряда. Используя известную систему, например, золотых наночастиц, покрытых тиолами,

можно, зная размер частиц, легко рассчитать их заряд. Затем, титруя ими раствор неизвестных частиц, в точке впадения осадка по уравнению $\Sigma_{NP+} + \Sigma_{NP-} = 0$ можно легко рассчитать заряд последних. Точность такого определения составляет 3%. Применение этого метода можно продемонстрировать на примере наночастиц, покрытых слоем 11-меркаптоундекадиола MUO и 11-меркаптоундекановой кислоты MUA в соотношении x/y. Было бы наивно полагать, что такие наночастицы можно получить взаимодействием нефункционализированных наночастиц с раствором смеси MUO и MUA в соотношении x/y: в действительности соотношение в этом случае никогда не будет равно x/y. Для получения же наночастиц требуемого состава готовится ряд растворов с различными концентрациями, с помощью которого затем получают наночастицы, которые титруются для определения состава, после чего экстраполяцией получается зависимость состава конечных наночастиц от состава исходного раствора.

Противоположно и одинаково заряженные не сферические наночастицы в растворе

В отличие от заряженных макромолекул, размер и форму наночастиц можно легко контролировать. Взаимодействия между несферическими заряженными частицами могут отличаться фундаментально и быть гораздо разнообразнее, чем в случае сферических частиц. Например, рассмотрим взаимодействие сферической частицы с наностержнем, отличительной особенностью которых является поляризуемость их металлического ядра вдоль длинной оси стержня после покрытия заряженным органическим слоем. Таким образом, нужно учитывать не только взаимодействия между зарядами, но и заряд-наведенный диполь, которые зависят от концентрации заряженных частиц и длины экранирования. Так, при высокой концентрации эффект поляризации значительно экранируется, наведенный дипольный момент мал и основным является взаимодействие между зарядами, при котором предпочтительным является присоединение наночастицы в середине наностержня. При большой длине экранирования наведенный диполь велик, и наночастица присоединяется к концу стержня. Таким образом, контролируя длину экранирования, можно бесконтактно перемещать наночастицу вдоль стержня, а также подобным образом можно управлять и частицами другой формы. Еще интереснее взаимодействие одинаково заряженных наночастицы и наностержня: при малой концентрации соли преобладает притяжение с наведенным диполем, и частица присоединяется на конец стержня. При повышении концентрации соли начинает преобладать кулоновское отталкивание одинаково заряженных частиц, и частица отсоединяется.

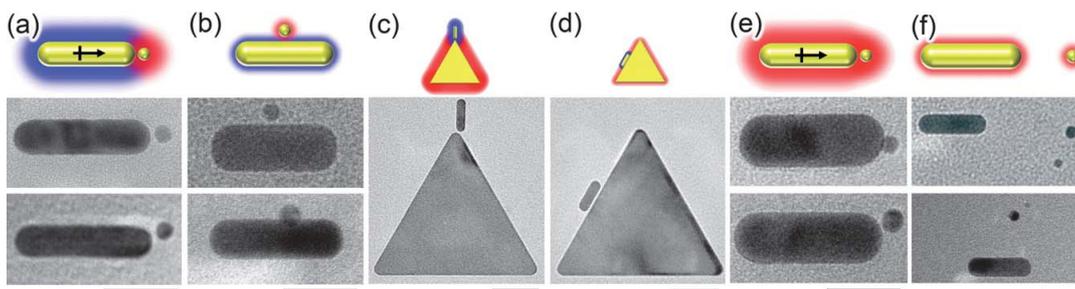


Рис. 6 Селективное осаждение несферических наночастиц одного и разного заряда друг на друге. (a,b) Разнозаряженные наночастица и наностержень в случае (a) большой и (b) малой длины экранирования. (c,d) Наностержень и нанотреугольник при (c) большой и (d) малой длине экранирования. (e,f) Одинаково заряженные частицы: (e) большая длина экранирования и (f) малая длина экранирования.

Сделаем несколько комментариев о теоретическом исследовании поведения несферических частиц. Очевидно, что точное решение уравнения Пуассона-Больцмана для таких несимметричных систем невозможно, и потому приходится использовать либо существенные упрощения, например, рассматривая эти частицы как точечные заряды или диполи, либо решать уравнение численно, где частицы рассматриваются как трехмерные триангулированные сетки, а численное решение уравнения Пуассона-Больцмана проводится с использованием метода конечных элементов.

Агрегаты заряженных наночастиц – кода

Природа электростатических взаимодействий на наноуровне часто противоречит интуиции, особенно если речь идет о несферических объектах, где дипольные взаимодействия играют важную роль. Позиционирование на наноуровне в этом случае можно контролировать ионной силой раствора, которая влияет на длину экранирования.

Самосборка на наноуровне, вызванная электростатическими взаимодействиями

Как мы видели раньше, природа, сила и направление электростатических взаимодействий может меняться при изменении формы и размера наночастиц, а также характеристик окружающей среды. Обладая такими возможностями контроля, грех не использовать их для самосборки. В этом разделе мы рассмотрим недавние достижения по самосборке структур от одномерных цепей до трехмерных массивов.

Самосборка одномерных цепей и двумерных листов

Интересный класс 1D и 2D наноструктур был описан Котовым с сотрудниками. Они показали, что наночастицы CdTe, функционализованные отрицательно заряженной тиогликолевой кислотой, самоупорядочиваются в цепи наподобие жемчужного ожерелья, а в присутствии положительно заряженного 2-(диметиламино)этантола

образуют широкие листы. Объясняется это тонкой игрой взаимодействий разного типа и уникальной формой нанокристаллов. Они представляют собой тетраэдры, некоторые концы которых с высокой свободной энергией усечены (Рис. 7). Эксперимент и полуэмперические квантовые расчеты показывают, что такое усечение приводит к распределению лигандов, обеспечивающему наличие дипольного момента (до 100 Дб), направление которого зависит от числа усеченных углов, а величина – от степени усечения.

Образование «жемчужных ожерелий» зависит от сочетания заряд-зарядового отталкивания и диполь-дипольного притяжения. В частности, только в случае десорбции нескольких лигандов, которая ослабляет зарядовое взаимодействие, возможно образование такой структуры. Контроль степени протекания этого процесса позволяет удерживать диполь-дипольное взаимодействие достаточно сильным, а самосборка происходит за счет известной склонности диполей к линейному упорядочению.

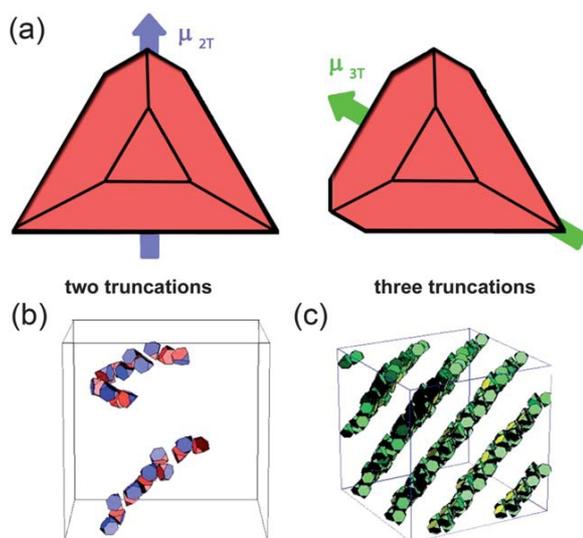


Рис. 7 Разные типы самосборки тетраэдров CdTe

В случае положительно заряженного 2-(диметиламино)этантриола заряды существенно меньше, к тому же метильные группы дают вклад в гидрофобное притяжение. В итоге формирование двумерных листов является следствием баланса между притяжением диполей, гидрофобным притяжением и отталкиванием ядер наночастиц. Расчеты показывают, что такое упорядочение обладает минимальной энергией, и все перечисленные взаимодействия дают в него вклад. Так, без отталкивания ядер минимальной энергией обладала бы 3D структура со случайным распределением ядер наночастиц.

Деумерные покрытия из разнозаряженных наночастиц

Покрытия из наночастиц – один из важнейших классов наноструктурированных материалов. В зависимости от природы наночастиц для покрытия они могут проявлять широкий диапазон свойств, включая электрические, оптические, механические и биологические. Основываясь на электростатике заряженных частиц можно предложить простой способ получения различных материалов, включая стекла, полупроводники или полимеры без необходимости ковалентного легирования. Один из способов основан на покрытие из раствора, содержащего противоположно заряженные наночастицы. Стабильные в разбавленном растворе, они легко осаждаются на любую поверхность, содержащую остаточный заряд, созданный, например, травлением в аргоновой плазме. При этом адсорбция требует наличия частиц разной полярности, что выражается в том, что наночастицы сначала заселяют поверхность медленно, и по мере адсорбции скорость ее все возрастает, пока наконец не выходит на прямую при заполнении поверхности. Качественно такое поведение можно объяснить тем, что каждая осажденная частица облегчает адсорбцию все новых частиц противоположной полярности. Интересно, что этот процесс самостоятельно прекращается после осаждения точно одного монослоя наночастиц, который содержит равное число положительно и отрицательно заряженных частиц, что предотвращает осаждение новых частиц. Однако если промыть монослой щелочным раствором, депротонируя некоторые частицы, адсорбция возобновится, и станет возможным нанести несколько слоев.

Отметим еще несколько особенностей. Поскольку описанный метод приводит к осаждению монослоя, содержащего равное число положительно и отрицательно заряженных частиц, и движущей силой является электростатика, а не природа наночастиц, можно покрывать поверхности слоями самых разных составов. При этом поскольку это метод нанесения из раствора, с его помощью можно покрывать неплоские поверхности.

Бинарные сверхрешетки наночастиц

Исторически упорядоченные решетки наночастиц получали испарением растворителя, что приводило к упорядочению наночастиц за счет энтропийного фактора. Шевченко с коллегами показал возможность создания множества различных бинарных сверхрешеток наночастиц за счет сочетания ван-дер-Ваальсовых, стерических, дипольных и энтропийных факторов. При этом важно, что многие из решеток не плотно упакованы и не могли бы быть получены без применения

электростатических взаимодействий.

В своей работе Шевченко использовал металлические и полупроводниковые наночастицы, стабилизированные такими ПАВ как ТОФО и олеиновая кислота. При этом без избытка ПАВ наночастицы демонстрировали заряд, равный нескольким зарядам электрона (-1, 0,1, 2), тогда как в избытке ПАВ возможно приготовить наночастицы с точно известным зарядом.

При добавлении к наночастицам PbSe, покрытым олеиновой кислотой, присоединенной к атомам свинца, избытка олеиновой кислоты возможно протонирование молекул кислоты, находящейся на поверхности наночастиц, и их десорбция, в результате чего на поверхности наночастицы остается избыточный положительный заряд. Также протонироваться могут отрицательно заряженные ионы селена, что также приводит к появлению избыточного положительного заряда. Избыток же ТОФО заряжает наночастицы отрицательно в основном за счет его способности к комплексообразованию с положительно заряженными ионами свинца с их последующим отрывом с поверхности наночастиц, приводящему к избытку отрицательно заряженных ионов селена.

Контролируя заряд наночастицы с точностью до одного заряда электрона, Шевченко с коллегами создали различные решетки. Например, наночастицы PbSe и Pd в присутствии олеиновой кислоты формировали массивы типа АВ и AIB_2 , тогда как при добавлении ТОФО тип решетки менялся на $NaZn_{13}$ (отрицательно заряженный палладий нейтрализуется ТОФО, положительно заряженный селенид свинца заряжается отрицательно).

При этом электростатические взаимодействия не только стабилизируют решетку, но и определяют ее состав.

Сверхрешетки нанопластин

В отличие от упорядочения сферических наночастиц, упорядочение объектов меньшей симметрии (пластин, стержней) остается трудной задачей. Из-за сильного ван-дер-Вальсова притяжения происходит быстрая агрегация, а не упорядочение, что особенно сильно наблюдается при большом отношении длины к ширине: например, многоугольные наночастицы просто склеиваются плоскими сторонами. Недавно было показано, что такие наночастицы могут формировать дву- и трехмерные решетки за счет электростатического отталкивания, которое гасит притяжение и служит наподобие смазки, позволяющей наночастицам менять взаимную ориентацию.

Ученые сосредоточились на нанотреугольниках, острые углы которых делают их

интересными для SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Нанотреугольники, стабилизированные гексадецилтриметиламмоний бромидом, формировали неориентированные агрегаты, тогда как при добавлении отрицательно заряженных лигандов образовывались массивы толщиной в несколько монослоев. При дальнейшем повышении заряда на наночастицах удалось также получить и монослои.

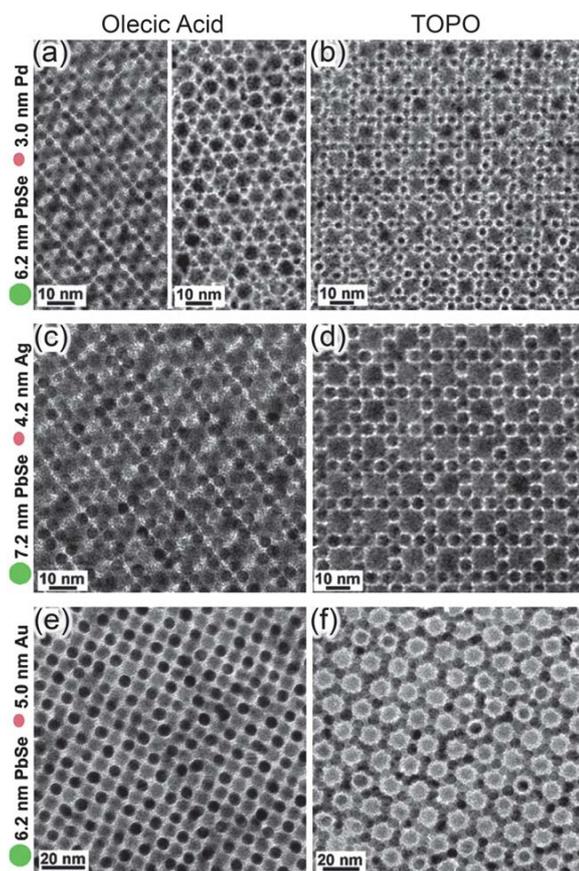


Рис. 8 Примеры сверхрешеток, полученных в работе Шевченко

Хотя точные энергетические расчеты таких систем чересчур сложны, можно объяснить наблюдаемые эффекты игрой ван-дер-ваальсова притяжения и электростатического отталкивания. Первое растет с ростом поверхности и максимально при расположении наночастиц одна над другой. Считая треугольники полубесконечными плоскостями конечной толщины, это притяжение можно записать как $E_{vdw} = -A[1/d^2 - 2/(d+h)^2 + 1/(d+2h)^2]/12\pi$, $A \sim 10^{-19}$ J – константа Хамакера, d – расстояние между пластинами и h – толщина пластины. В описанном случае максимальная площадь пластины была 11000 nm^2 , и соответственно $E_{vdw} = -820 \text{ кТ}$.

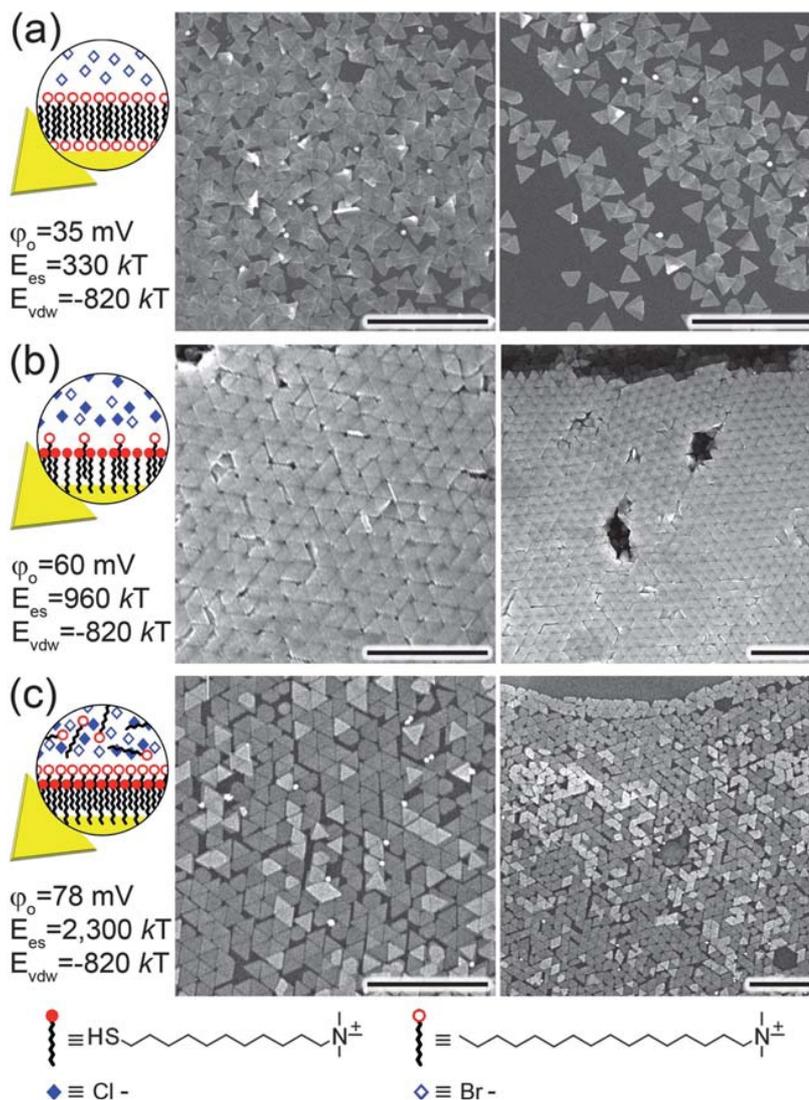


Рис. 9 Примеры ориентированной и неориентированной агрегации

Электростатическое отталкивание, которое противостоит ван-дер-Ваальсовому притяжению, можно записать как $E_{el} = \epsilon \epsilon_0 k \phi_0^2 (1 - \tanh(kd/2))$, где ϕ_0 – постоянный потенциал на поверхности треугольников. Чтобы определить ϕ_0 решается уравнение Пуассона-Больцмана, что дает плотность заряда $\sigma = \epsilon k \phi_0 (\coth(kd) - \text{csch}(kd))$, которую в свою очередь можно экспериментально получить из измерений подвижности: $\sigma = \mu \nu k$, где μ – подвижность, ν – вязкость и k^{-1} – электростатическая длина экранирования в данном растворе. Теперь, вычисляя поверхностный потенциал, можно рассчитать и энергию отталкивания. В случае стабилизированных наночастиц $\phi_0 = 35 \text{ мВ}$, а $E_{el} = 330 \text{ кТ}$, что гораздо меньше E_{vdw} , что объясняет неориентированную агрегацию. При добавлении отрицательно заряженных лигандов $\phi_0 = 60 \text{ мВ}$, а $E_{el} = 960 \text{ кТ}$, что соизмеримо с E_{vdw} , и баланс этих энергий приводит к ориентированному росту. Последующее увеличение заряда приводит к $\phi_0 = 79 \text{ мВ}$, а $E_{el} = 2300 \text{ кТ}$, и стеклинг становится совершенно невыгодным, что приводит к росту монослоя.

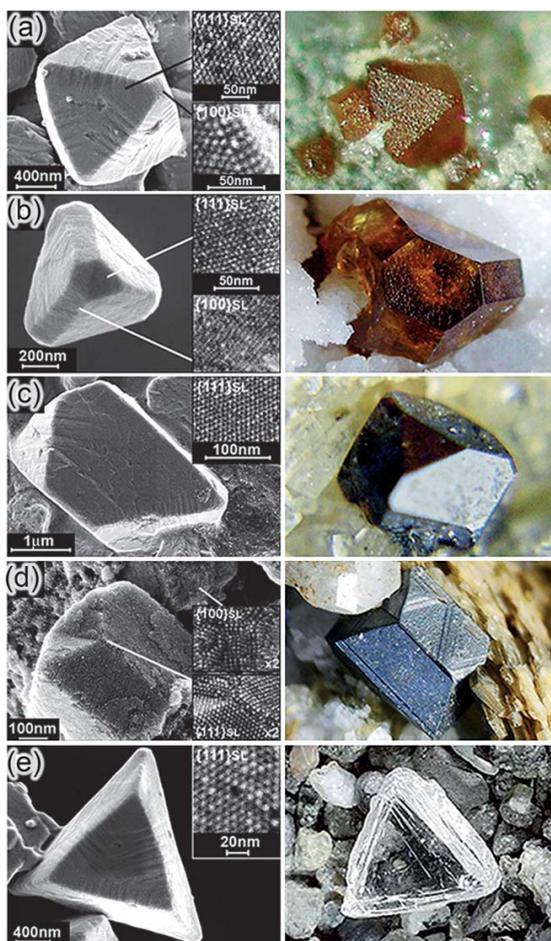


Рис. 10 Трехмерные кристаллы наночастиц
Трехмерные кристаллы наночастиц

Пока что мы описали схемы сборки наночастиц, в которых необходимо наличие подложки. При переходе к получению трехмерных кристаллов надо понимать, что эта задача гораздо труднее, так как довольно сильные электростатические силы приводят к быстрому выпадению осадка, а не к кристаллизации. Ключевым моментом роста кристаллов, как и в случае молекулярных кристаллов, является максимально замедлить процесс. Например, Кальсин с коллегами кристаллизовал наночастицы из смеси воды и DMSO: когда хороший растворитель (вода) медленно испарялся при 65 °С, наночастицы становились менее растворимыми.

Хотя интуитивно кажется, что наночастицы равного размера и заряда должны кристаллизоваться по типу NaCl или CsCl, интуиция и тут не применима. Внезапно наночастицы кристаллизуются в структуре алмаза, в которой каждая наночастицы находится в тетраэдрическом окружении соседей¹. Хотя у каждой наночастицы всего 4 ближайших соседа, а не 6, как в случае NaCl, они удалены друг от друга дальше, чем были бы в плотно упакованных NaCl или CsCl.

¹ Да, очень внезапно. Эта структура называется структурой сфалерита, который точно так же состоит из атомов одного заряда и примерно одного размера (прим. перев.)

Размер кристаллов можно контролируемо варьировать от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, добавляя избыток наночастиц обеих полярностей. Изменение ζ -потенциала показывает, что избыток наночастиц останавливает рост кристалла за счет формирования защитной оболочки вокруг растущих агрегатов: хотя частицы оболочки заряжены одинаково, взаимодействия между ними эффективно экранированы, и частицы стабильны.

Важно отметить, что получить кристалл из наночастиц разного размера гораздо труднее: в этом случае они предпочитают кристаллизоваться по-отдельности.

Химические усилители и кристаллы типа «матрешка»

Трехмерные кристаллы, полученные из заряженных наночастиц, которые мы до сих пор рассматривали, были растворимы в воде. Если же выдержать их в растворе дитиола, тиольные группы ковалентно свяжут наночастицы, сделав частицы стабильными в водном растворе. Таким образом полученные нанокристаллы

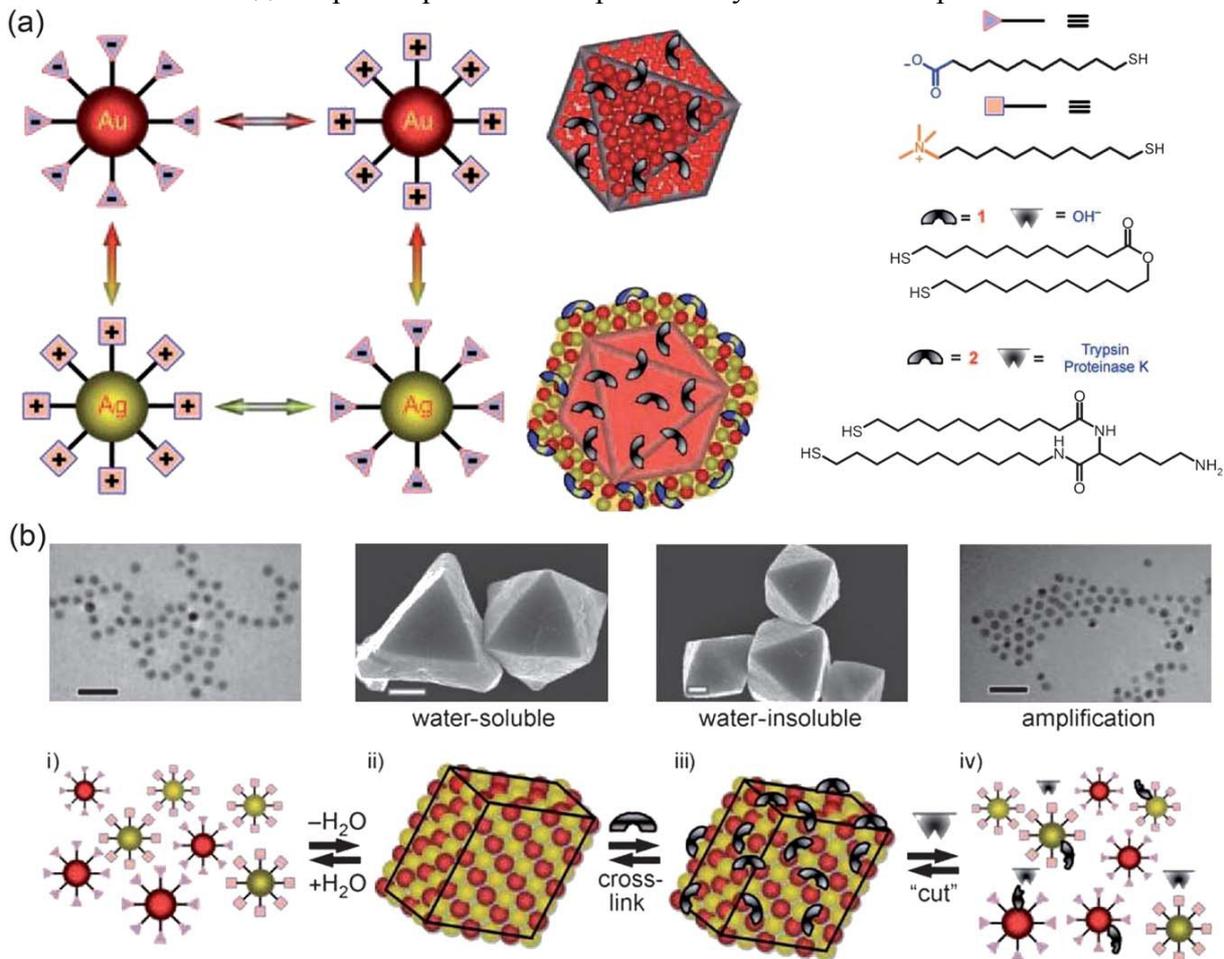


Рис. 11 Кристаллы типа «матрешка»

обладают уникальными возможностями применения. Если стабилизировать их аналит-специфическими линкерами, они будут стабильны в воде до момента добавления

аналита, а при его добавлении моментально растворяется. Можно рассматривать такие кристаллы как воздушные шарики, окруженные оболочкой из связанных друг с другом наночастиц, тогда как большинство наночастиц в несвязанном, и потому растворимом, состоянии находятся внутри, защищенные этой оболочкой. Аналит при добавлении как бы разрезает оболочку, и миллионы наночастиц высвобождаются наружу. Эти наночастицы, поглощающие свет в определенной области спектра, придают раствору характерный цвет, легко заметный глазом. Важной особенностью процесса является эффект самоусиления процесса разборки – для появления нескольких «дыр» в оболочке кристалла достаточно всего нескольких молекул аналита, а высвободится при этом несколько миллионов наночастиц.

Если же сначала получить наночастицы, стабилизированные линкером А, нарастить несколько слоев и полученные наночастицы стабилизировать линкером Б, то полученную матрешку можно использовать для поэтапного высвобождения наночастиц. Это может пригодиться в направленном транспорте лекарств, которые высвобождаются только в присутствии определенных биологических объектов.

Ионные коллоидные кристаллы

Наше обсуждение было бы не полным без упоминания недавно открытых интереснейших систем – ансамблей коллоидов. Хотя технически их нельзя отнести к наночастицам (их размер превышает рекомендованные NSF 100 нм), в этих субмикронных частицах возможен точный баланс между электростатическими и

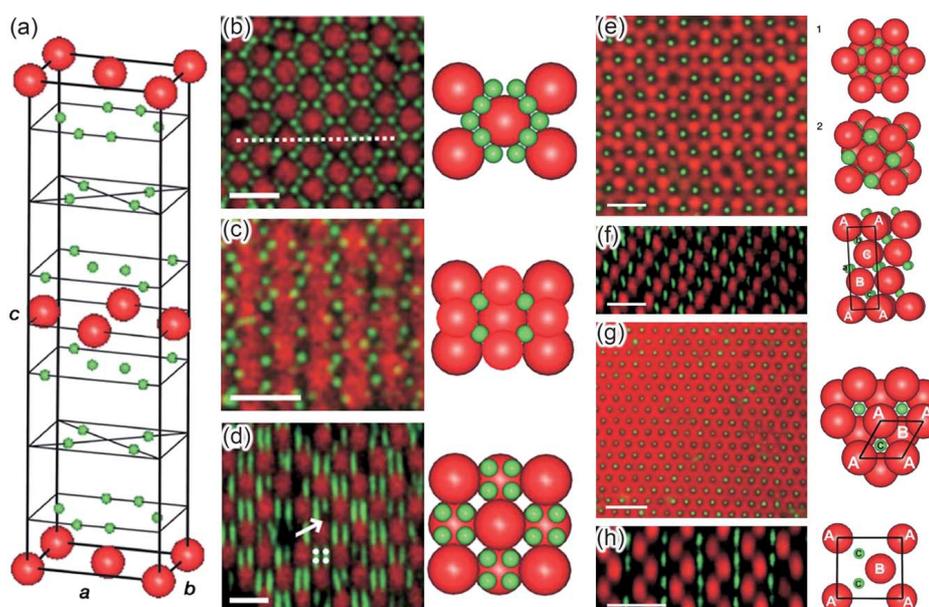


Рис. 12 Ионные коллоидные кристаллы

ван-дер-Ваальсовыми силами, равно как и прямая визуализация с помощью, например, конфокального микроскопа.

Большинство изученных таких систем состоит из частиц РММА и (или) кремнезема в смеси бромциклогексана и декалина, которая исключает образование ван-дер-Ваальсовых сил, а коэффициент преломления которой совпадает с таковым для частиц. Сила электростатических взаимодействий контролировалась добавлением бромида триметиаммония ТВАВ. В неполярных растворителях он не только контролирует длину экранирования, но и может менять полярность РММА с положительной на отрицательную. Кремнезем всегда оставался отрицательно заряжен. Измерения поверхностной плотности заряда показали, что она достаточно мала, чтобы избежать необратимой агрегации.

Частицы одного размера (около 1 мкм) кристаллизовались в структуре CsCl, а частицы разного размера (Б – большие, М - маленькие) могли кристаллизоваться в структурах разного типа. Например, при 120 мкМ ТВАВ положительно и отрицательно заряженные частицы РММА образуют решетку БМ₆, в которой большие частицы формируют гранецентрированную орторомбическую решетку, в каждой тетраэдрической пустоте которой находится маленькая частица, а еще четыре маленькие сферы находятся в октоэдрических пустотах. Интересно, что при небольшом повышении ионной силы та же система кристаллизуется в решетке БМ₈. При этом в отсутствие соли и при отсутствии заряда на маленьких частицах, тогда как на больших остается небольшой заряд, происходит кристаллизация БМ в решетке NaCl или NiAs.

К достоинствам таких систем относится возможность получить их монодисперсными, что упрощает кристаллизацию. Ими можно управлять с помощью оптического пинцета. И их можно наблюдать в конфокальный микроскоп.

Самосборка на наномасштабе под действием электростатики – кода

Такая самосборка далеко не проста: температура, растворитель, длина экранирования, и многое другое дают вклад в итоговый продукт, состав которого часто противоречит интуиции.

Выводы

Надеемся, что примеры в этом обзоре проиллюстрируют гибкость электростатических сил при контроле процесса самосборки. Хотя была проделана огромная работа по количественному описанию электростатических взаимодействий, область нано-масштаба все еще довольно не изведена. Хотя роль науки в том, чтобы направленно использовать эти силы для получения конкретных структур, зачастую объяснения приходят уже после эксперимента, что часто связано просто с тем, что расчеты и эксперимент выполняют совершенно разные люди. А рациональная

работа возможна, только если эти люди будут работать сообща.

Литература

D.A. Walker, B. Kowalczyk, M.O. de la Cruz, B.A. Grzybowski, Electrostatics at the nanoscale // Nanoscale 2011, DOI: 10.1039/c0nr00698j