

Нанотехнологии и «мягкая» материя

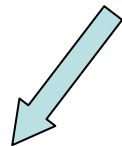
А.Р. Хохлов

академик РАН

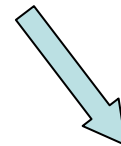
Московский государственный университет

им.М.В.Ломоносова

Объекты науки о наносистемах и нанотехнологий



твердое тело



«мягкое» и «мокрое»
(биологические системы,
полимеры, жидкости)

Решение задачи нанотехнологий для «мягкой» материи **существует: биологические системы**, благодаря самоорганизации на наномасштабах, могут выполнять **неизмеримо более сложные функции**, чем любые «твердые» системы, созданные человеком.

Важнейший принцип для «мягкой» материи:
самоорганизация, т.е. «снизу – вверх».

Благодаря взаимодействиям атомных групп молекулы сами образуют наноструктуры в ходе теплового движения.

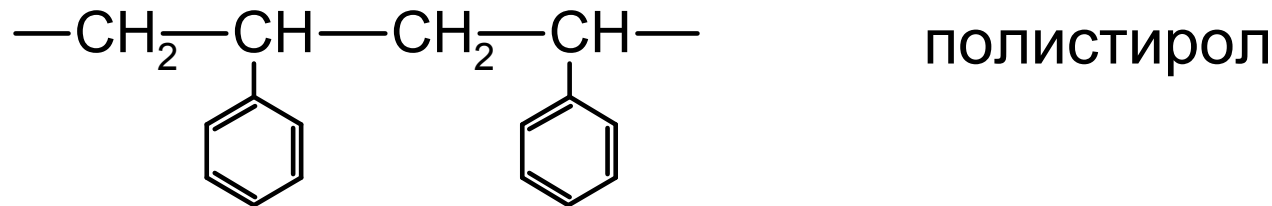
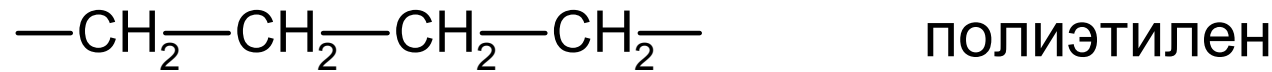
Биологические системы состоят из полимеров (ДНК, РНК, белки, полисахариды). Почему полимеры оказались столь способны к самоорганизации?

Что такое полимер?

Полимеры – длинные линейные цепи, состоящие из большого ($N \gg 1$) числа одинаковых звеньев.

Для синтетических полимеров, как правило, $N \sim 10^2-10^4$;

Для ДНК $N \sim 10^9-10^{10}$.



Полимеры как длинные молекулярные цепи



Электронная
микрофотография
макромолекулы ДНК,
частично
высвобожденной через
дефекты мембраны
(Dictionary of Science and
Technology, Christopher Morris,
ed., San Diego, CA: Academic
Press, 1992).

Полимеры вокруг нас



Пластмассы



Резины



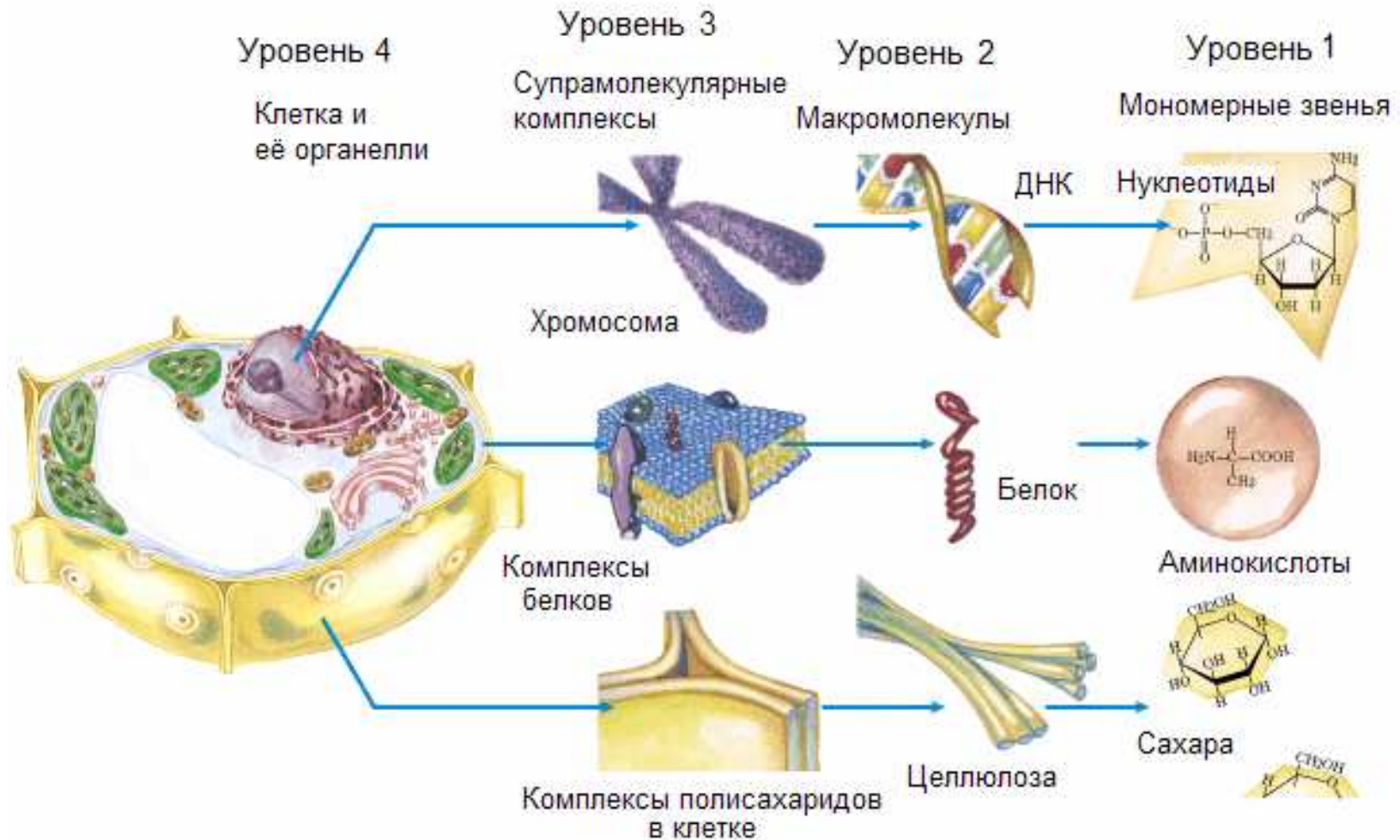
Волокна





Пленки

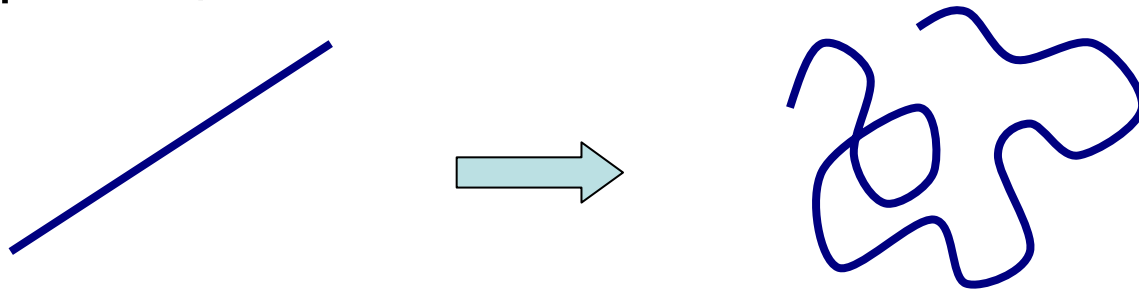
Полимеры вокруг нас

Живые системы

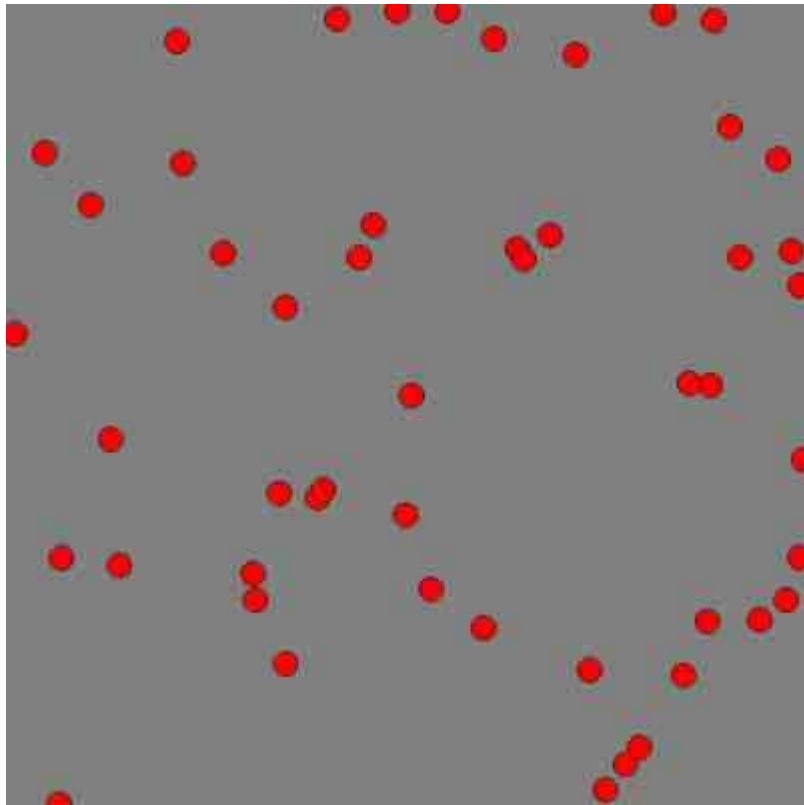


Физические свойства полимеров определяются тремя основными факторами:

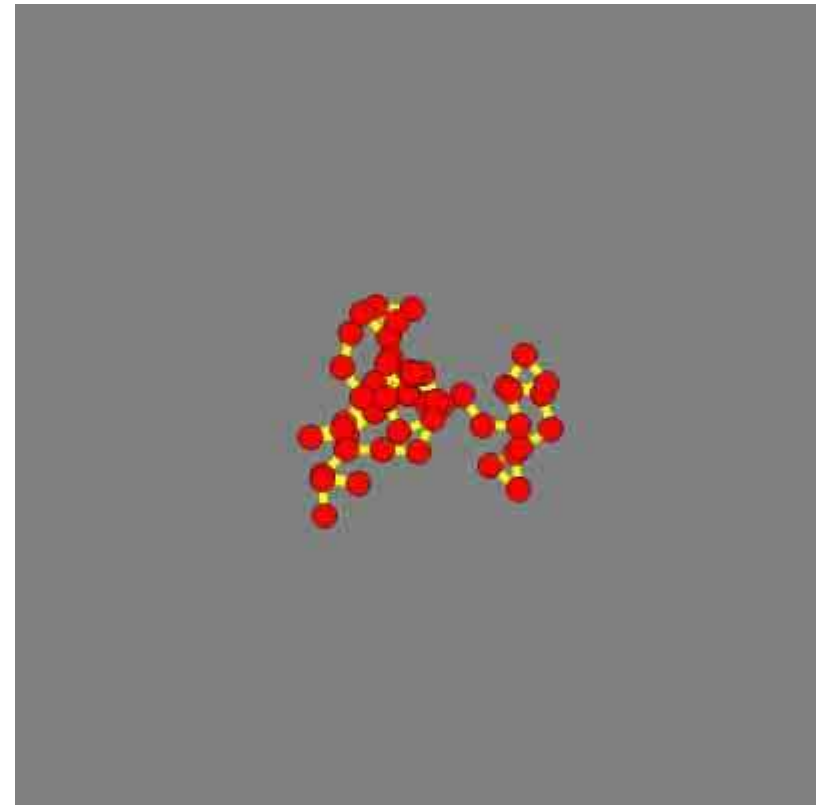
1. Мономерные единицы связаны в **длинные цепи**. 
У них нет свободы независимого **трансляционного движения**.  Полимерные системы бедны **энтропией**.
2. Число мономерных единиц в цепи велико, $N \gg 1$.
3. Полимерные цепи **гибкие**.



Именно из-за **пониженной энтропии** (разупорядочивающего фактора, связанного с тепловым движением) **полимеры** столь **способны к самоорганизации**: даже небольшие энергетические воздействия атомных групп приводят к упорядочению в их расположении.

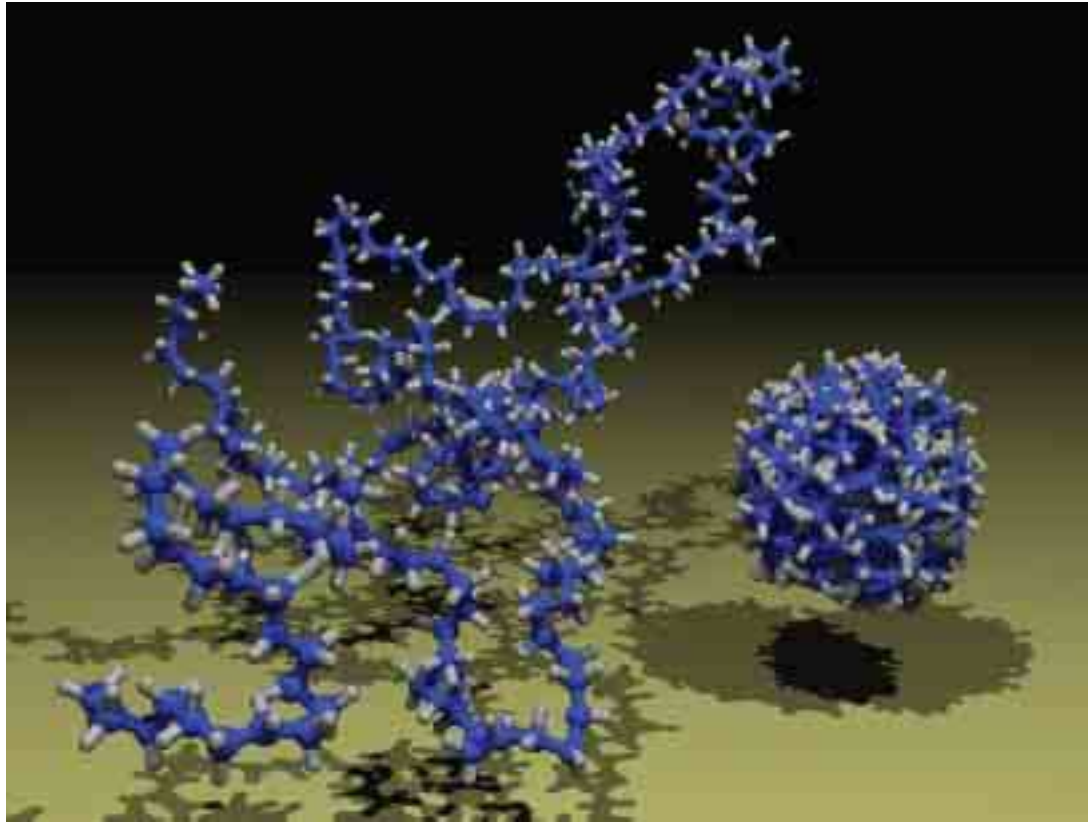


идеальный газ



**свободно-сочлененная
полимерная цепочка**

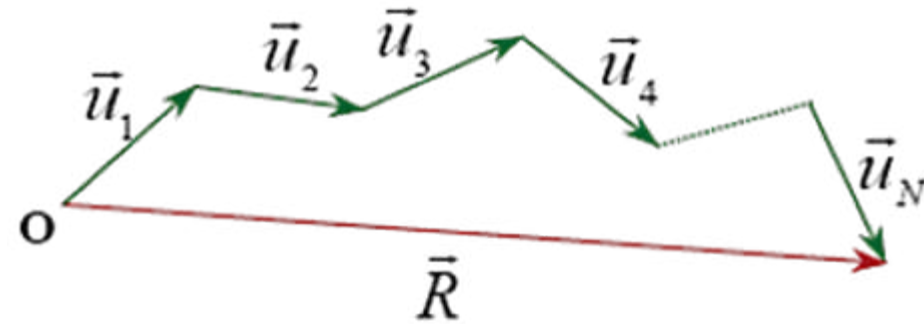
Масштаб упорядочения: для полимеров
естественным образом возникает
наномасштаб.



Полимерный клубок и полимерная глобула

Размер полимерного клубка

Полимерная цепь – последовательность N свободно-сочлененных сегментов длины l , ($N \sim 10^4, l \sim 1 \text{ nm}$)



Из соображений симметрии среднее значение расстояния между концами цепи:

$$\bar{\mathbf{R}} = 0$$

Размер клубка характеризуется: $R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle}$

$$R^2 = \left(\sum_{i=1}^n \vec{u}_i \right) \left(\sum_{j=1}^n \vec{u}_j \right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{u}_i \vec{u}_j, \quad \langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{u}_i^2 \rangle + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle$$

но для свободно-сочлененной цепи $\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle = 0$ при $i \neq j$ значит,
 $\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{u}_i^2 \rangle = Nl^2 = Ll, L = Nl$, где L – контурная длина цепи

Размер полимерного клубка

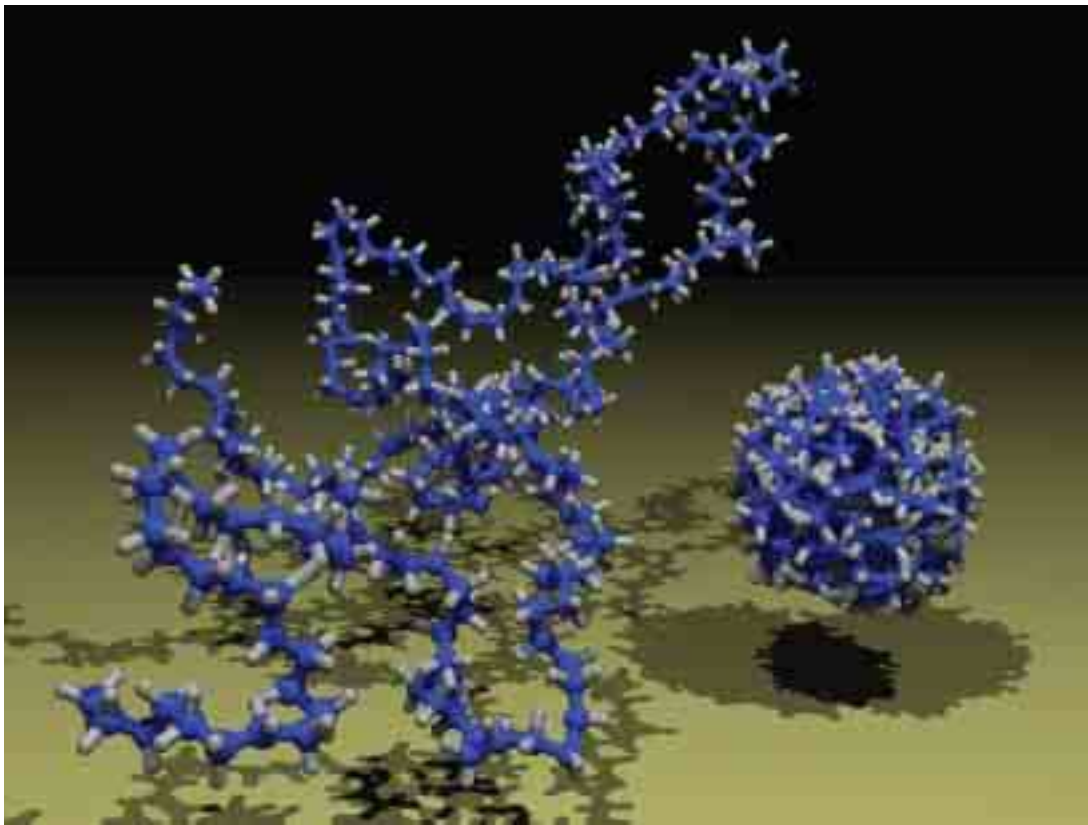
$$R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} = N^{1/2}l, R \ll L$$

Таким образом:

- конформация идеальной цепи далека от линейной;
- цепь формирует **запутанный клубок**;
- траектория цепи аналогична траектории **броуновской частицы**.

Итак, размер клубка $R \sim N^{1/2}l$, но $N \sim 10^4$, $l \sim 1$ нм, отсюда $R \sim 100$ нм – **наномасштаб**

Переход клубок-глобула



Этот переход (аналог **конденсации газов**) происходит уже при **очень слабом** притяжении звеньев. Это есть следствие того, что полимерные системы **бедны энтропией**, поэтому даже слабые

энергетические взаимодействия приводят к **самоорганизации**.

Размер глобулы:

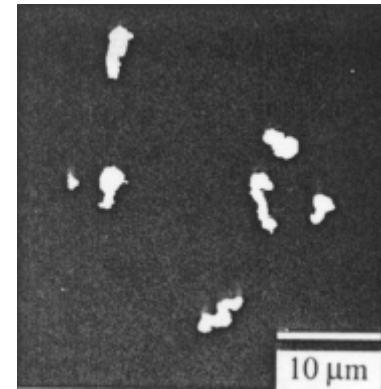
$$\frac{4}{3}\pi R^3 \sim Nl^3, \quad R \sim \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3} l \sim 10\text{нм} \quad - \text{наномасштаб.}$$

Размер клубка и глобулы для макромолекул ДНК

- Размер типичного клубка ДНК: $R \sim \sqrt{Ll}$
 $L \sim 10^6 \cdot 1\text{нм} = 10^6 \text{ нм}$
 $l \sim 100\text{нм}$ (длина сегмента ДНК)
 $\Rightarrow R \sim 10^4 \text{ нм} = 10\text{мкм}$
- Размер типичной глобулы ДНК: $\frac{4}{3}\pi R^3 \sim \pi \frac{d^2}{4} L \Rightarrow R \sim 10^2 \text{ нм}$
в реальности $R \sim 5 \cdot 10^2 \text{ нм} = 0.5\text{мкм}$
т.к. глобула не максимально плотная.
- Вывод: размеры клубка и глобулы ДНК сравнимы с длиной световой волны (400-700 нм), и следовательно могут наблюдаться в оптический микроскоп.

Флуоресцентная микроскопия

- Флуоресцентная микроскопия позволяет наблюдать за **отдельными молекулами ДНК**, помеченными **флуоресцирующими метками** (например, 4',6-диамидино-2-фенилиндолом).
- Флуоресцентная микроскопия позволяет исследовать **изменения размеров отдельной макромолекулы** при изменении внешних условий (температуры, ионной силы, pH, состава среды, в которой находятся макромолекулы ДНК и т.д.). Все **другие методы** дают характеристики клубка, **усредненные по ансамблю макромолекул**.
- Метод позволяет работать при очень **низких концентрациях полимера** (вплоть до 10 г/л), решая таким образом проблему возможной агрегации цепей.





Движение макромолекулы ДНК, меченой красителем 4,6'-диамидино-фенилиндолом

Переход клубок-глобула в ДНК

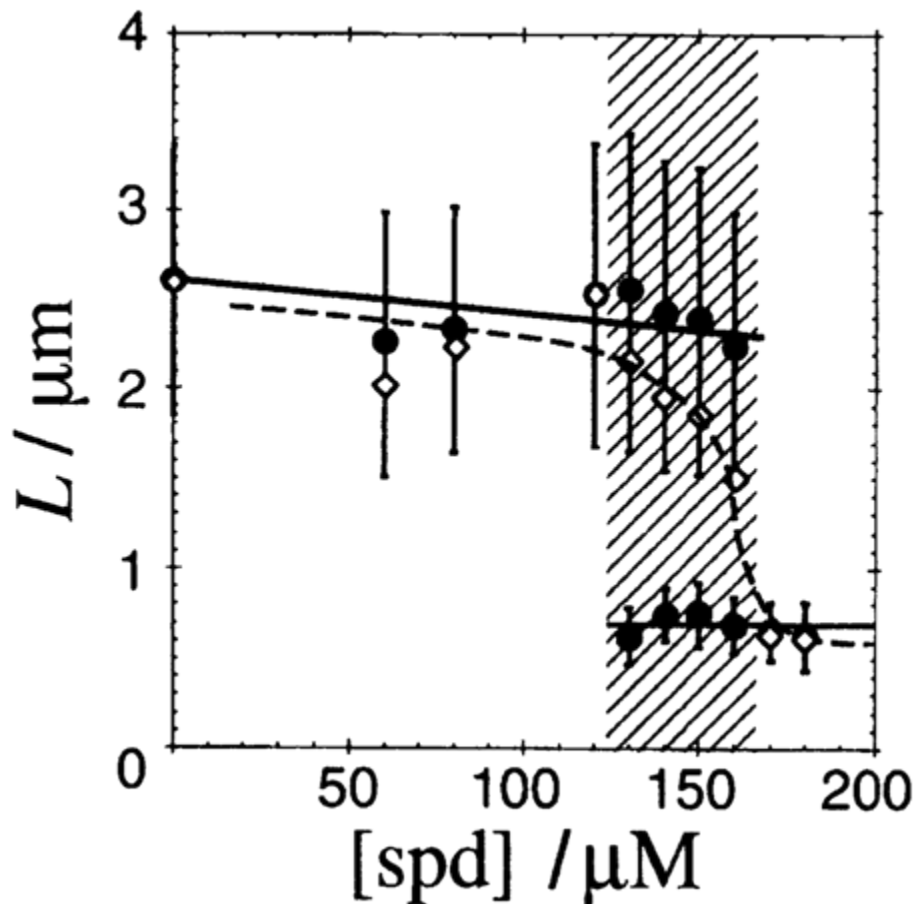
В области перехода сосуществуют 2 «фазы»



10 μm



10 μm



Размер макромолекулы ДНК, в зависимости от концентрации спермидина (полиамина с зарядом +4)

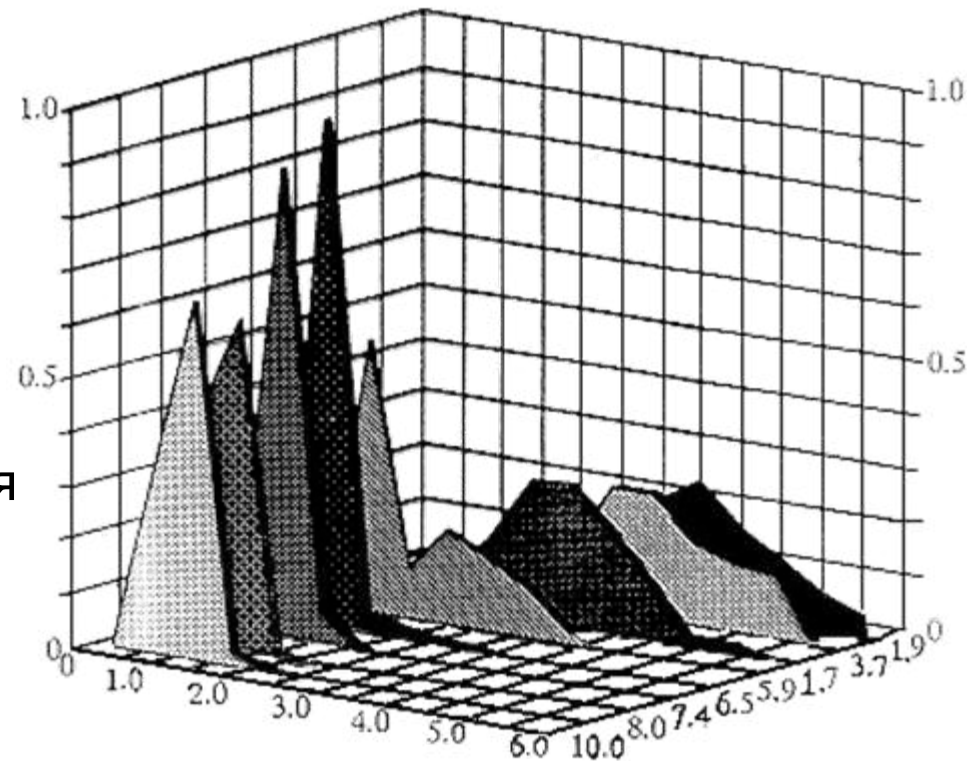


Заключительная стадия процесса коллапса молекулы Т4 ДНК в испаряющейся капле водного раствора полиэтиленгликоля (начальная концентрация 200 мг/мл)

Переход клубок-глобула в ДНК

- В экспериментах с ДНК наблюдается бимодальность распределения цепей по размерам, которая указывает на фазовый переход первого рода.
- Гистограмма распределения ДНК по размерам:

как функция концентрации полиэтиленоксида, агента, ухудшающего качество растворителя



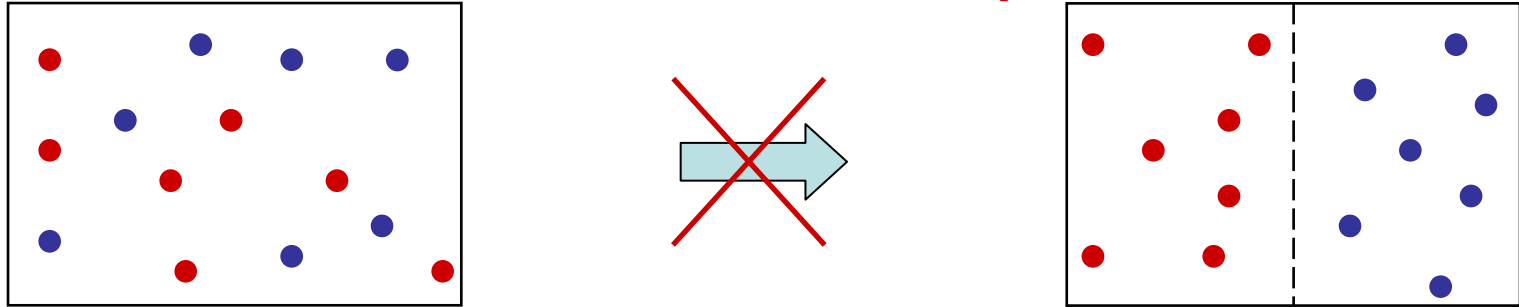
Фазовые переходы в конечных (наноразмерных) системах

Обычное определение **фазовых переходов** первого и второго рода: при переходах **первого рода** скачкообразно изменяются **первые производные** термодинамического потенциала (плотность, теплота перехода), а при переходах **второго рода** – **вторые производные** (теплоемкость).

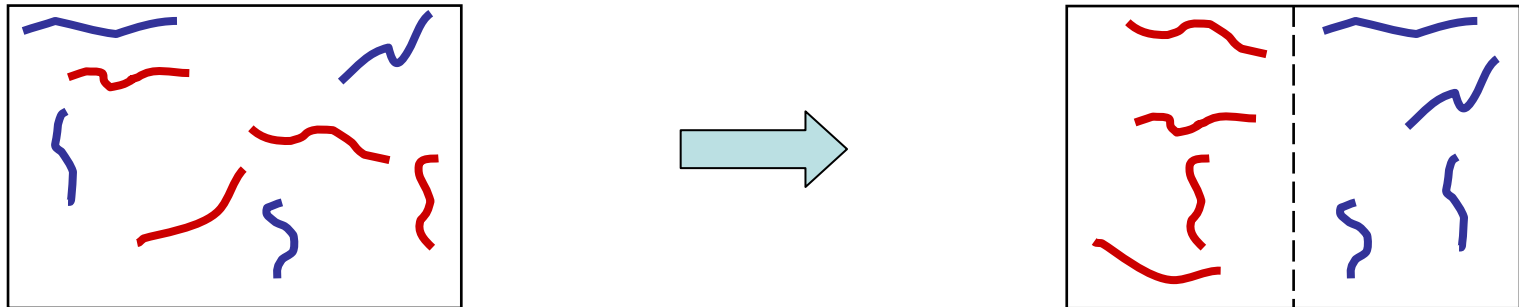
Для **конечных систем** это определение неприменимо, так как **скачки** в указанном смысле **невозможны**.

Тем не менее, род перехода всегда можно указать: при переходе **первого рода** имеется **бимодальность**, т.е. сосуществование двух различных состояний системы в области перехода, а при переходе **второго рода** в области перехода имеется **только одно состояние**.

Макроскопическое фазовое разделение в смесях полимеров



Слабое отталкивание низкомолекулярных частиц **A** и **B** не приводит к фазовому расслоению из-за **большой энтропии** смешения.



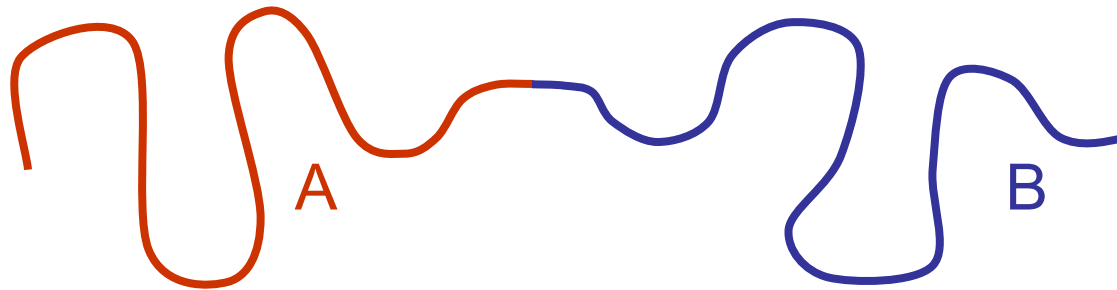
Для смеси полимеров **A** и **B** даже небольшая несовместимость компонентов **приводит к фазовому расслоению**, так как **энтропия** смешения **мала**.



Полимерные макромолекулы редко смешиваются друг с другом

Блок-сополимеры

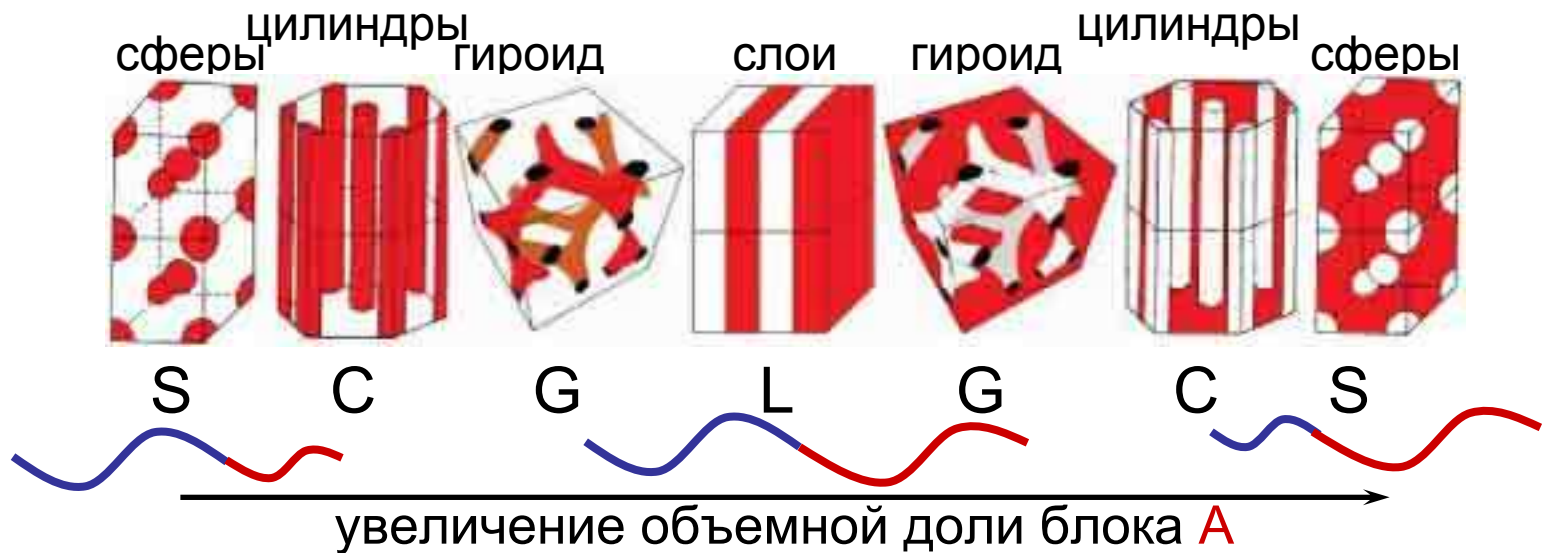
Блок-сополимер – макромолекула, состоящая из блоков двух (или более) сортов звеньев. Диблоксополимер:



В расплаве таких полимеров несовместимые блоки сортов **A** и **B** стремятся к расслоению, но макроскопическое фазовое расслоение невозможно из-за наличия ковалентных связей между блоками. Вместо макроскопического возникает так называемое **микрофазное расслоение**.

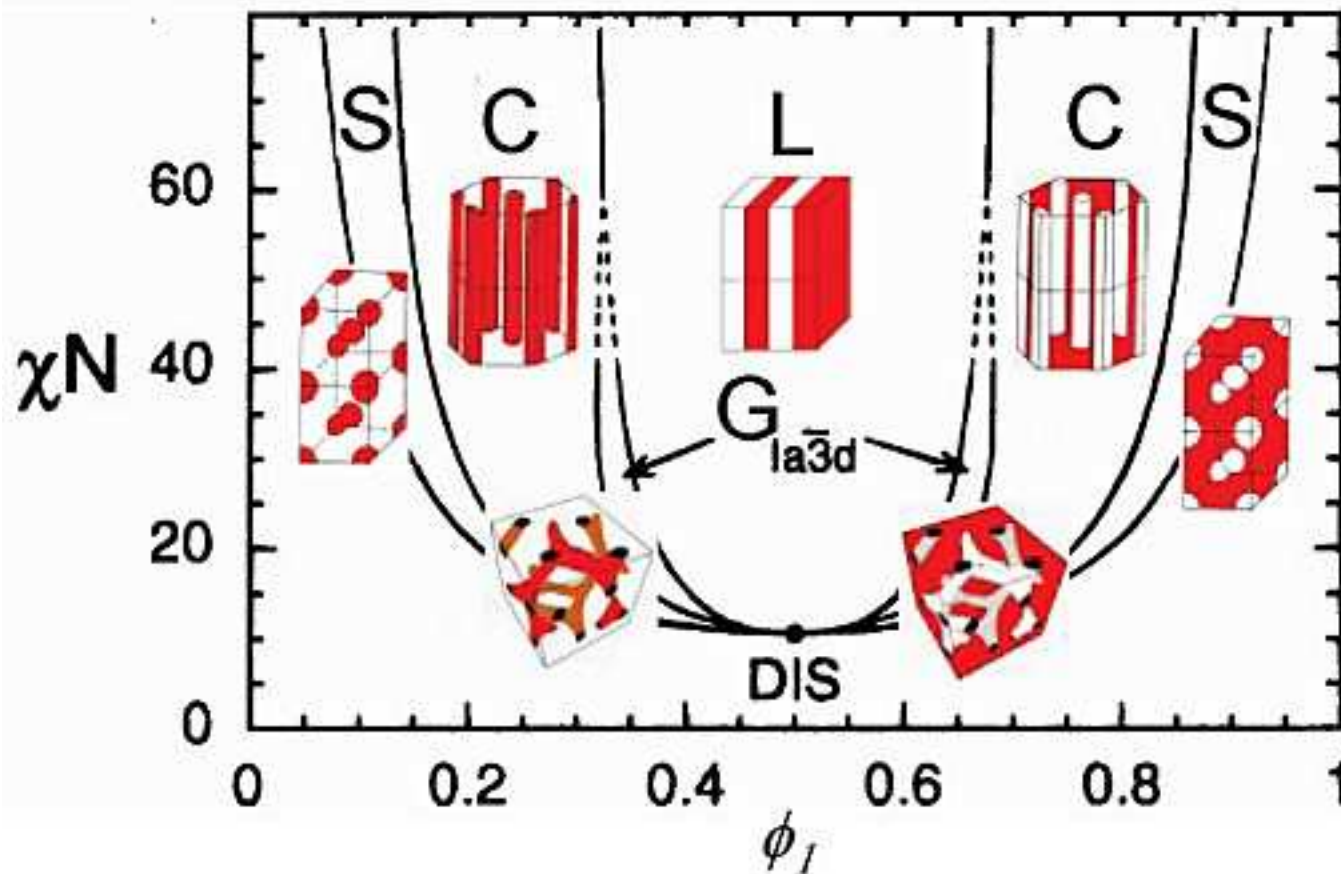
Микрофазное расслоение в блок-сополимерах

Конкуренция короткодействующего отталкивания звеньев сортов **A** и **B** и «дальнодействующих» упругих сил лежит в основе **самоорганизации** макромолекул блок-сополимеров.



В блок-сополимерах **макроскопического фазового разделения не происходит, возникает структура с микродоменами**, их размер сопоставим с размерами блоков – около 10 нм.

Микрофазное расслоение в блок-сополимерах



Matsen and Bates (1996)

χ – параметр взаимодействия

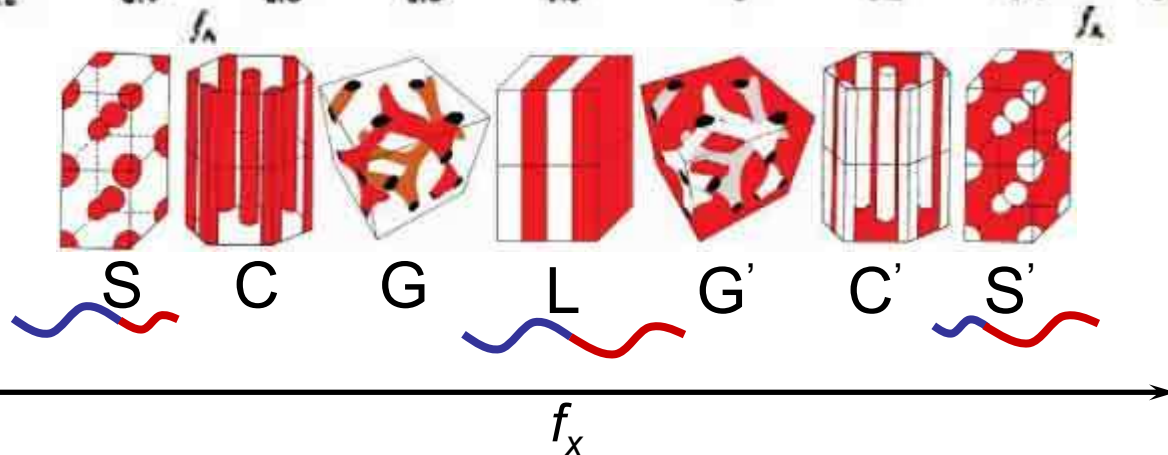
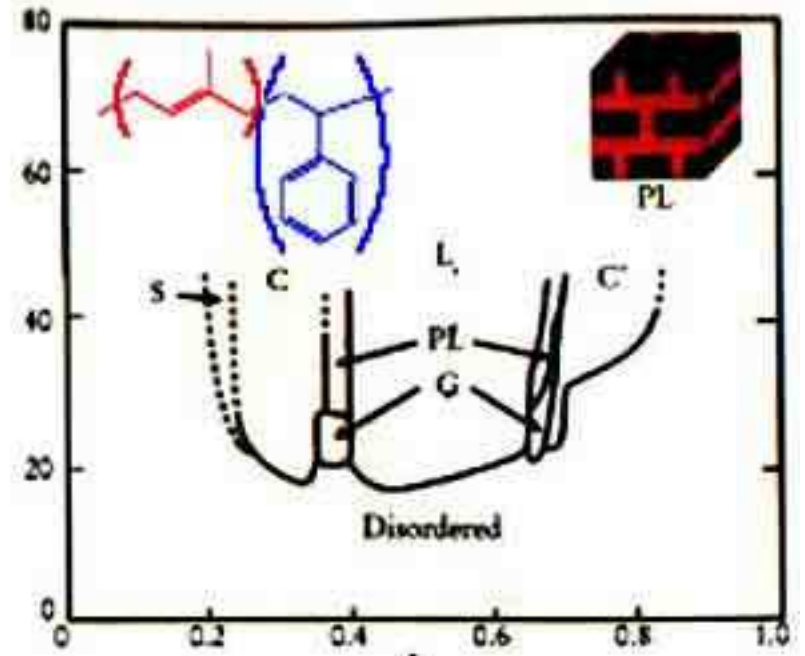
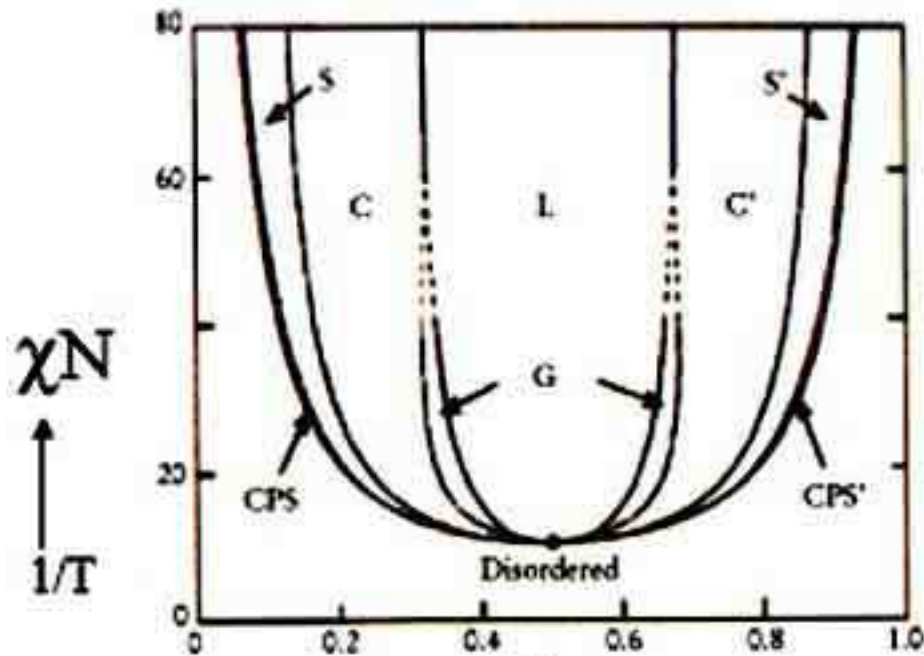
N – число звеньев в цепи

ϕ_1 – объемная доля блока **A**

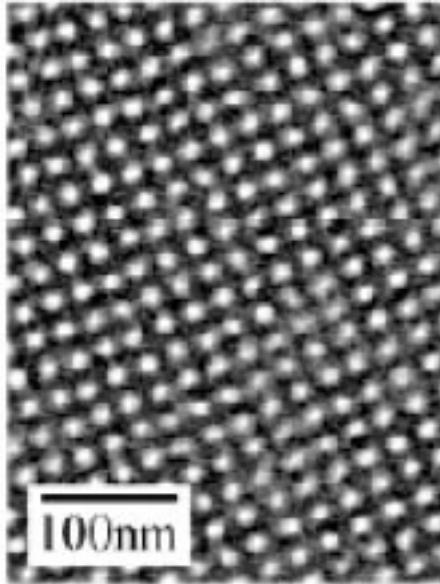
Теория и эксперимент

Matsen et al Macromolecules 1994,1996

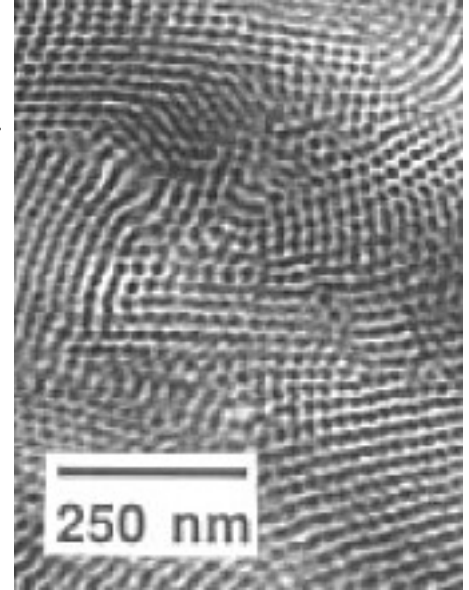
Khandpur et al Macromolecules 1995



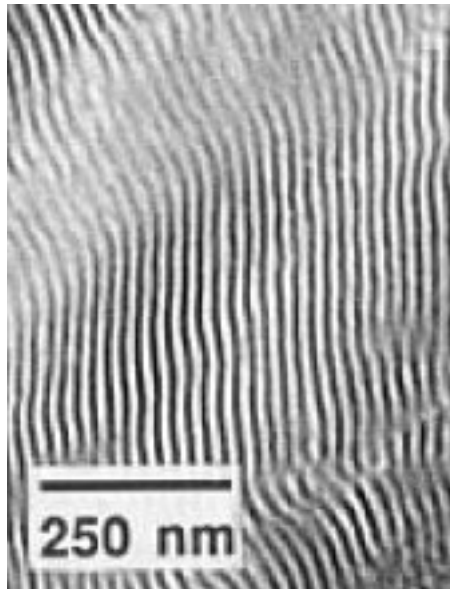
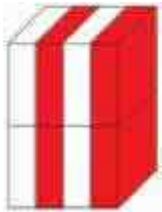
Микрофазное расслоение в блок-сополимерах



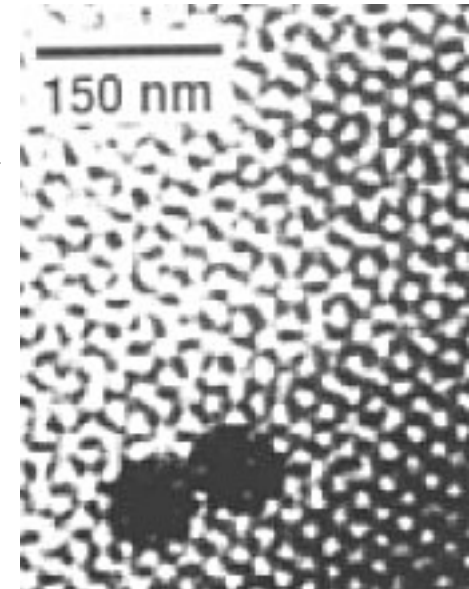
полистирол-
полиизопрен-
полистирол



полистирол-
сополимер
этилена и
бутилена



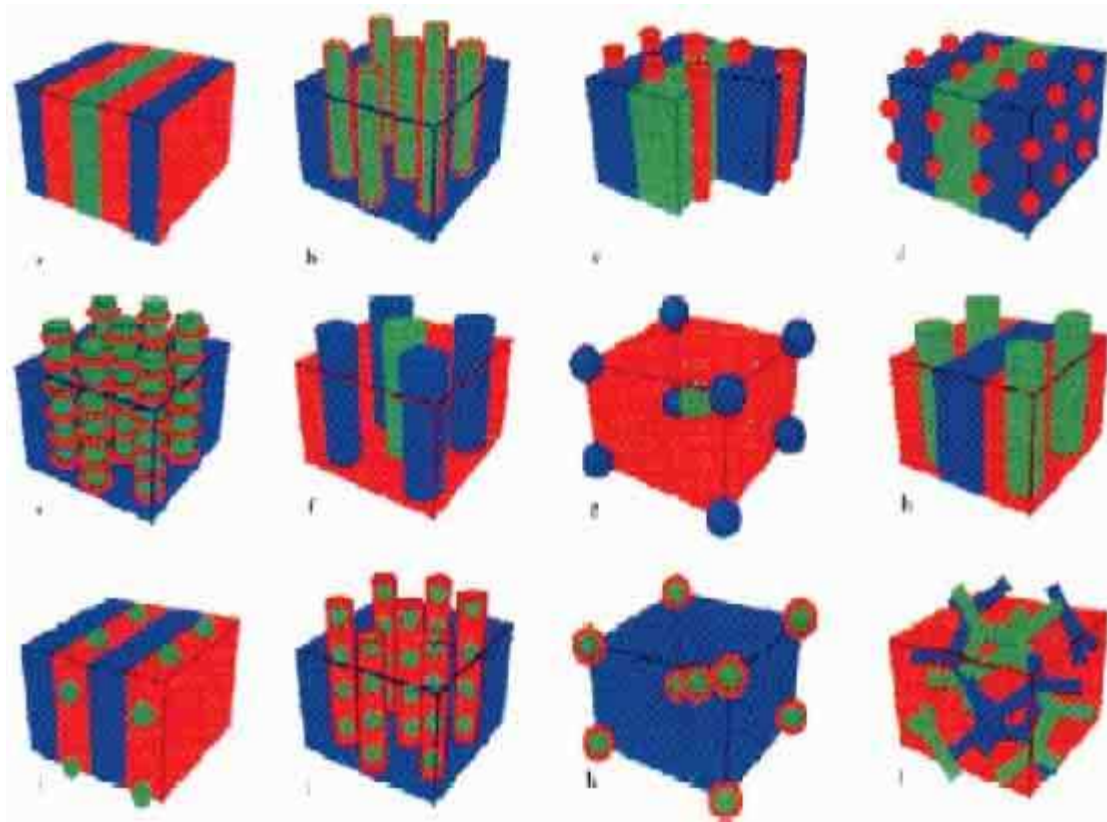
полистирол-
сополимер
этилена и
бутилена



полистирол-
полиизопрен

Микрофазное расслоение в блок-сополимерах

В случае триблок-сополимеров возникают более сложные морфологии:



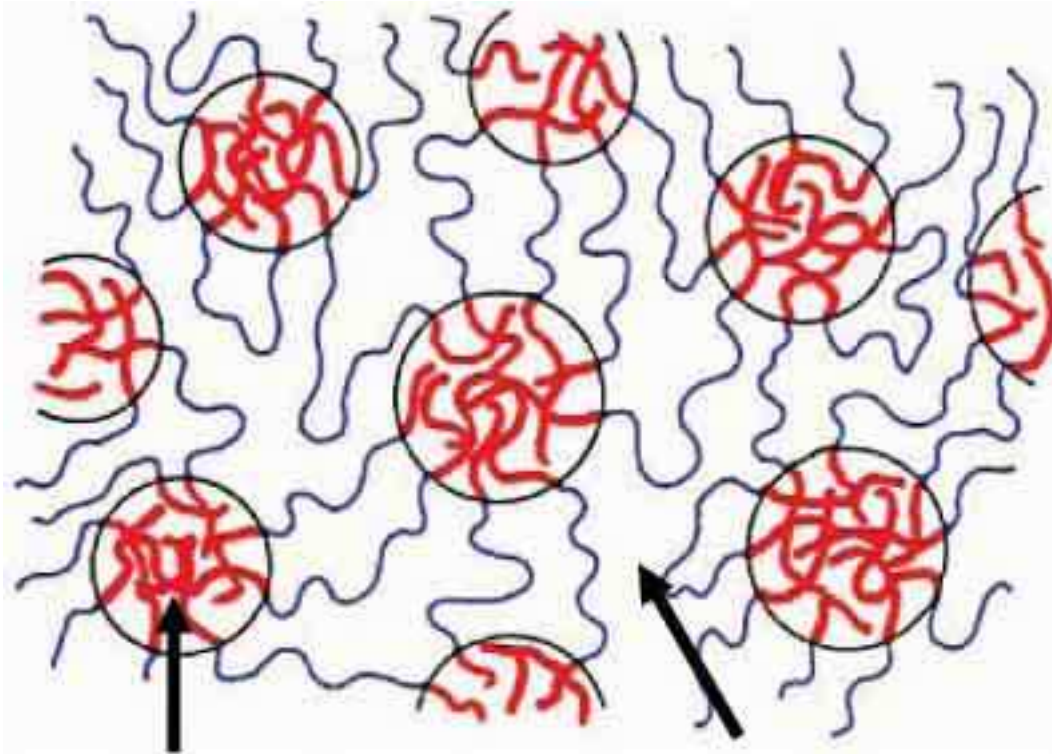
Bates and Fredrickson, *Physics Today*, February 1999

Применение блок-сополимеров

AB диблок



ABA триблок



блок A,
стеклообразные
области
(полистирол)

блок B,
высокоэластичная
матрица
(полибутадиен)

- термопластические эластомеры
- высокоплавкие адгезивы
- добавки для пластиков
- ПАВ, модификаторы реологических свойств
- уплотнители и покрытия

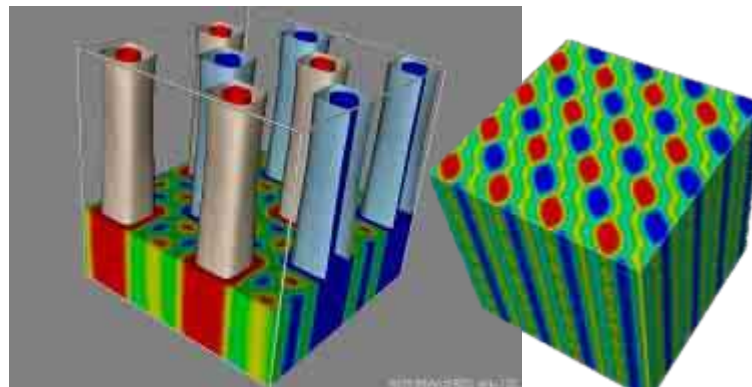
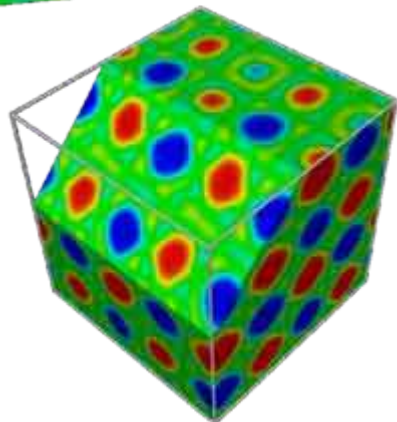
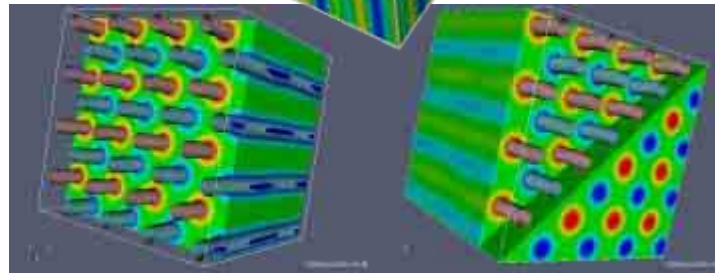
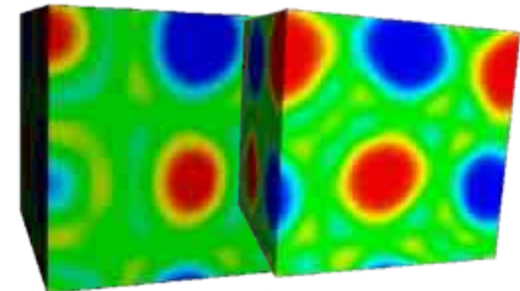
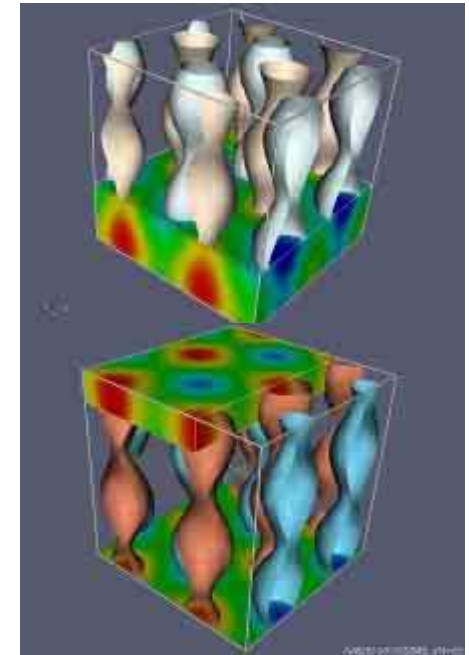
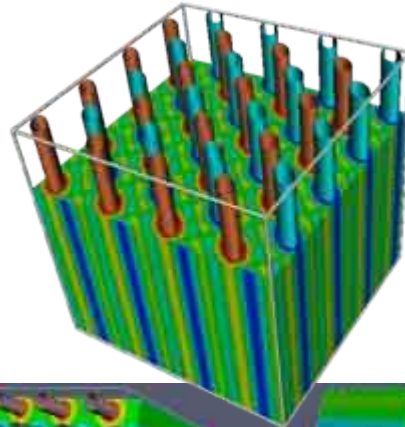
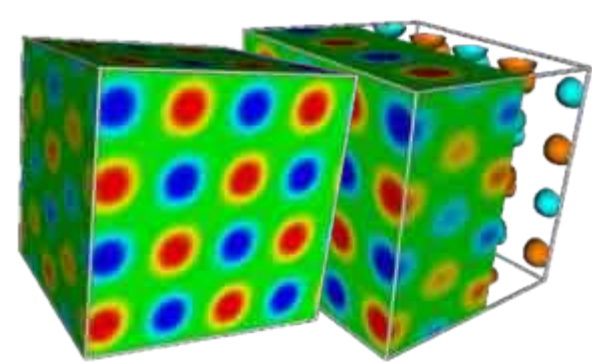
- наноструктурированные материалы

Самосборка полимерных наноструктур

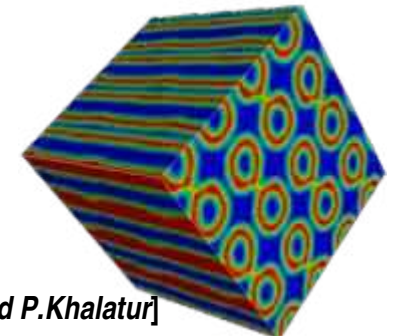
$$A_{15}(B_5A_5)_6B_{15}$$

$$A_{20}(B_6A_6)_5B_{20}$$

$$A_{48}(B_{16}A_{16})_5B_{48}$$



$$A_{30}(B_{10}A_{10})_3B_{10}$$



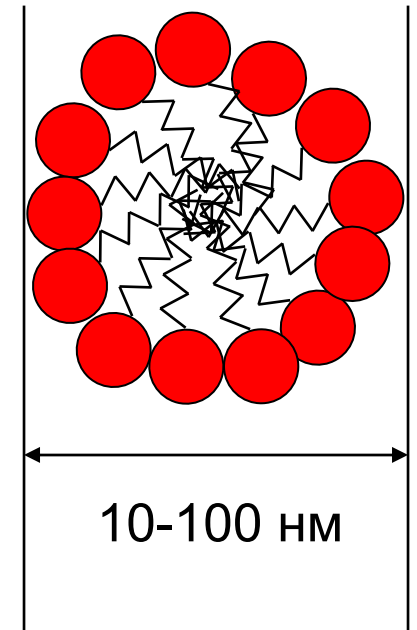
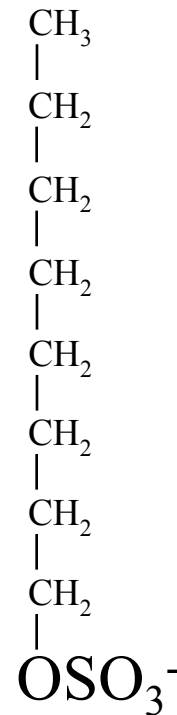
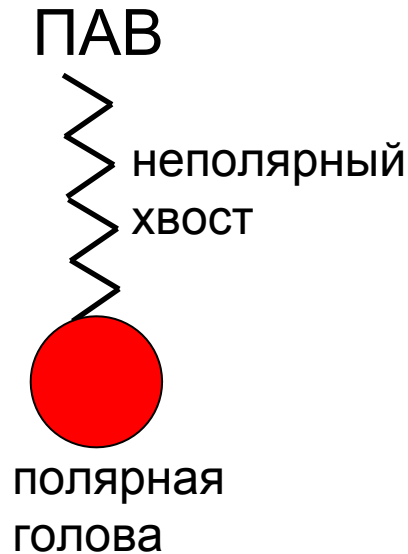
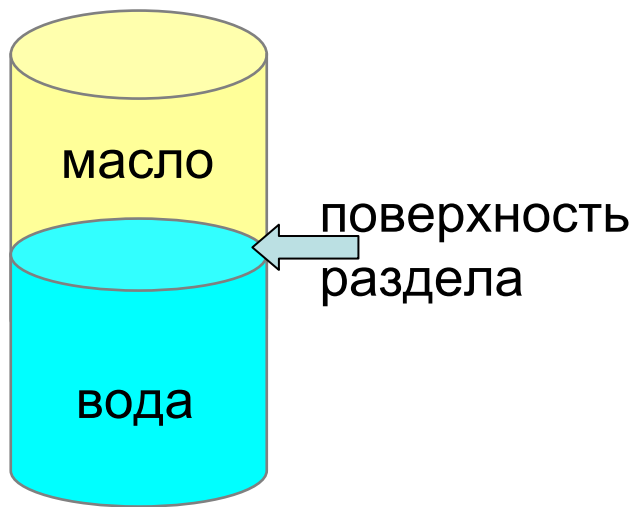
[I.Erukhimovich and P.Khalatur]

Гидрофобность и гидрофильность

- По отношению к воде все соединения делятся на **гидрофобные** (**нерастворимые в воде**) и **гидрофильные** (**растворяются в воде**).
- Как правило, **неполярные** (не обладающие собственным дипольным моментом) соединения являются **гидрофобными**, а многие **полярные** и **заряженные** соединения являются **гидрофильными**.
- **Гидрофобность** обусловлена иммобилизацией молекул воды вокруг погруженного в воду соединения, поэтому **она имеет энтропийную природу** и усиливается с ростом температуры.
- Многие **биополимеры** содержат как гидрофобные, так и гидрофильные звенья.

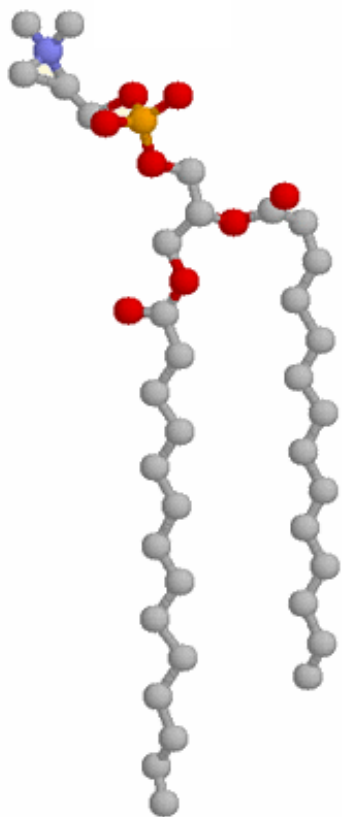
Самоорганизация в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ)

ПАВ – амфифильные соединения

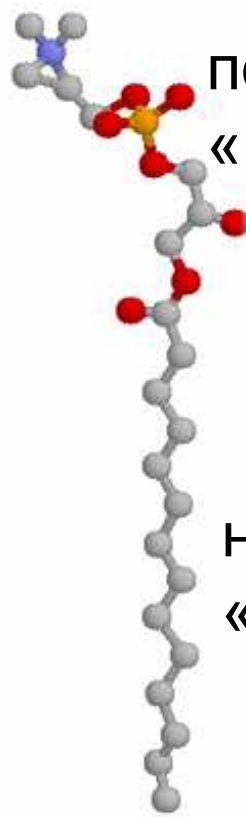


- ПАВ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей.
- ПАВ образуют монослои на границе масло-вода.
- Мицеллы как нанореакторы, доставка лекарств.

Амфифильные соединения



фосфатидил холин



лизо-фосфатидил
ХОЛИН

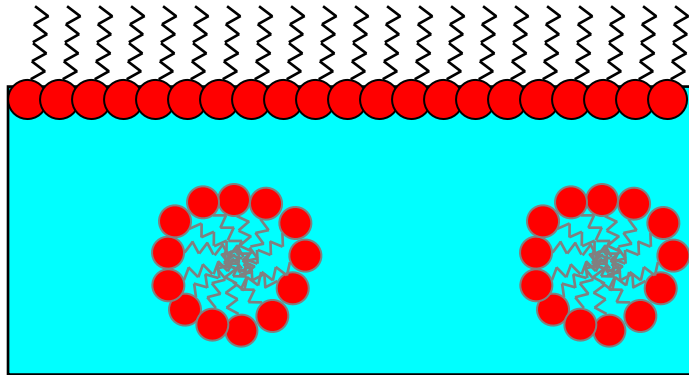
полярная
«голова»

неполярный
«ХВОСТ»

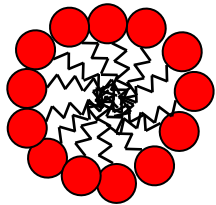


додecilсульфат

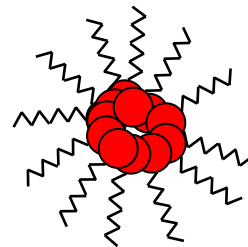
Монослои и мицеллы



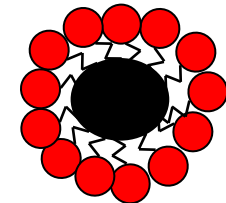
Адсорбция на поверхности раздела воздух-вода



мицелла в воде



обратная мицелла в масле

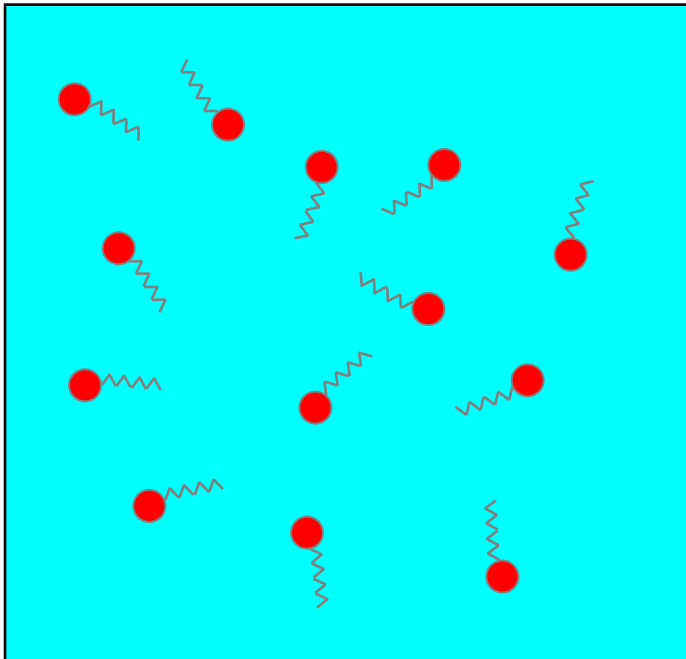


солубилизация, механизм действия моющих веществ

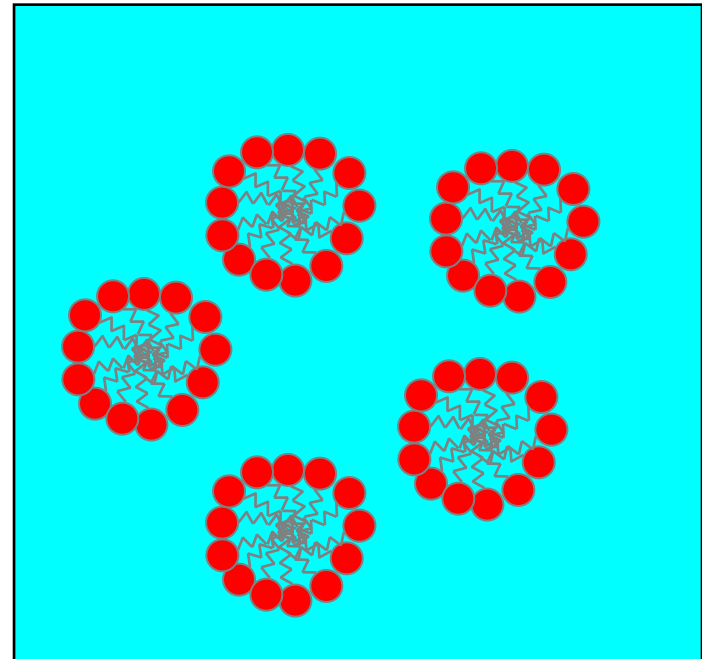
Мицеллы в растворе

Агрегация при критической концентрации мицеллообразования, сосуществование отдельных ПАВ и мицелл в узкой области перехода

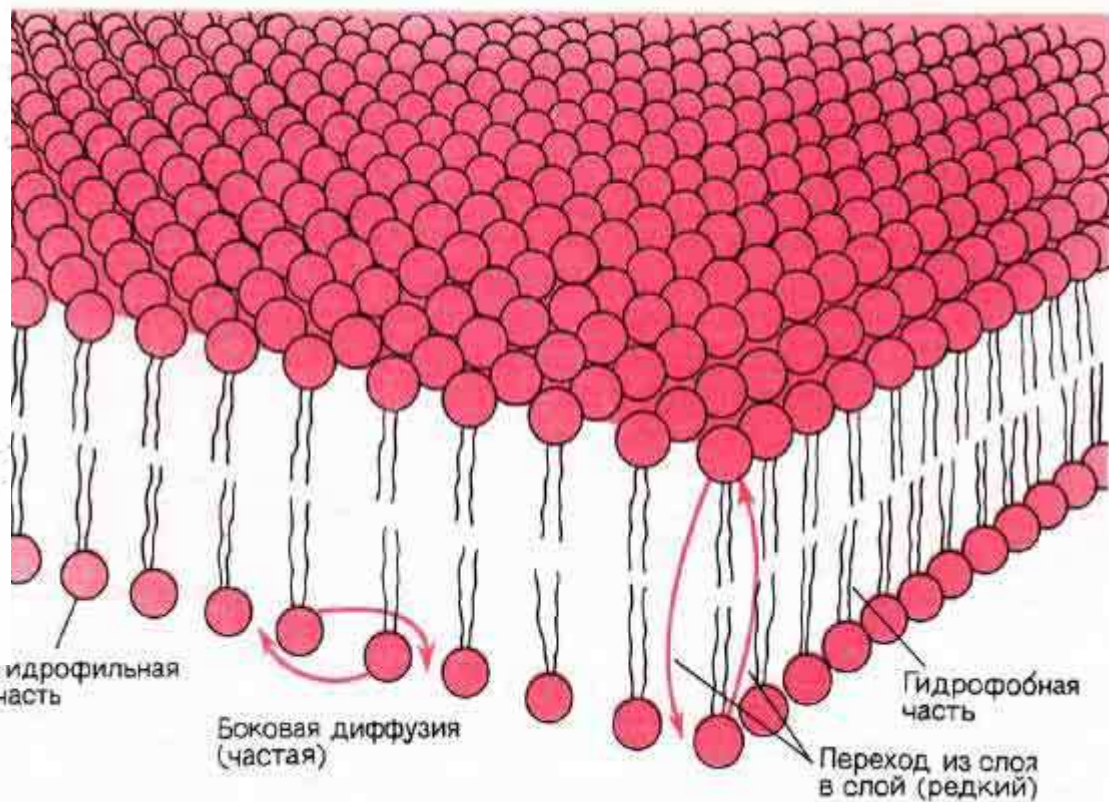
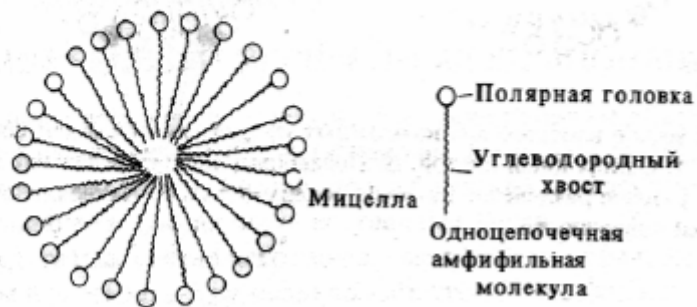
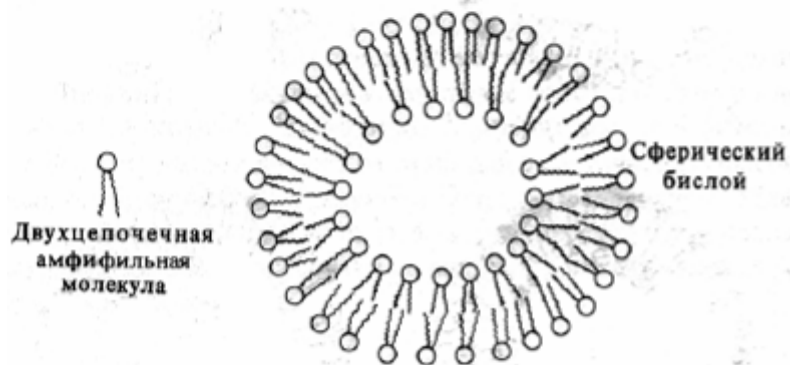
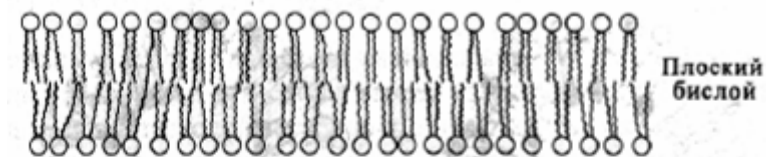
низкая концентрация



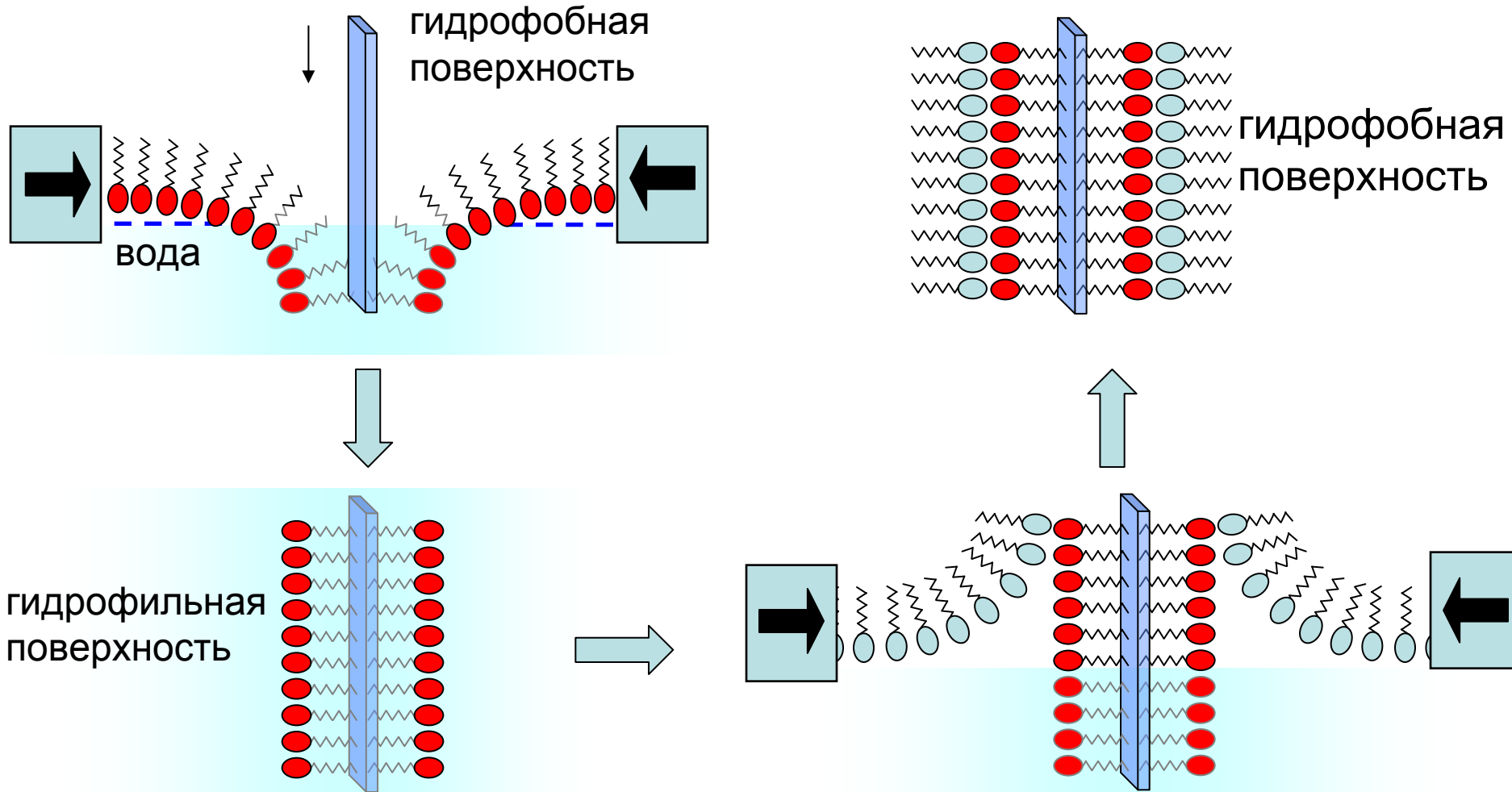
высокая концентрация



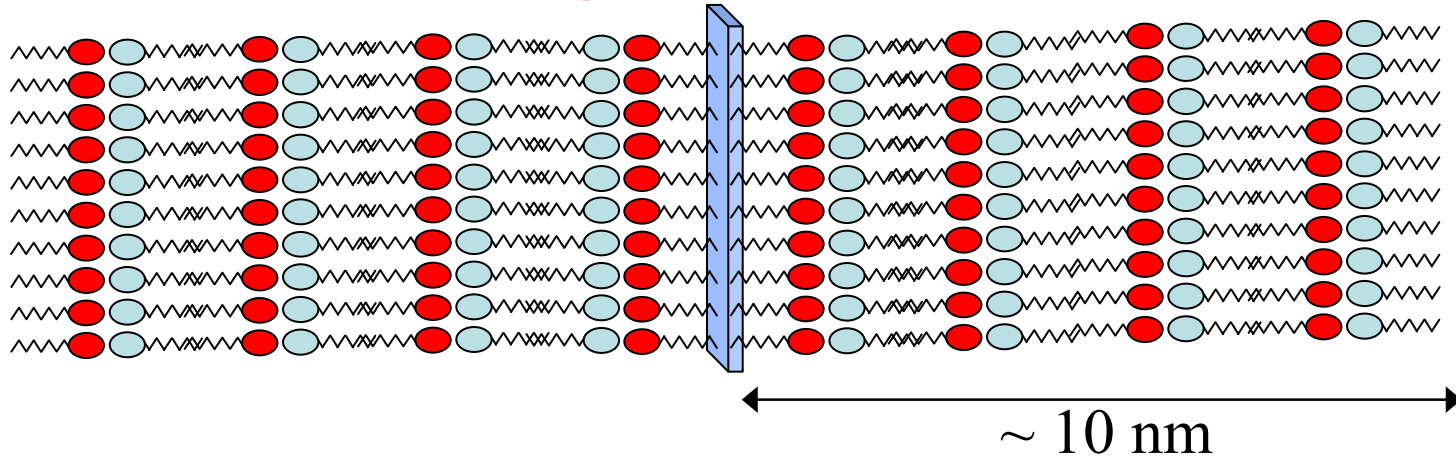
Липидные бислои и мембраны



Метод Ленгмюра-Блоджетт



Мультислой как пример супрамолекулярной организации



- **Супрамолекулярная организация молекул** – самоорганизация молекул в наноструктуры под воздействием **нековалентных, относительно слабых взаимодействий** (ван-дер-Ваальсовых, диполь-дипольных, водородных и координационных связей).

Характерные энергии взаимодействий

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия:	до 2 ккал/моль
-----------------------------------	----------------

Диполь-дипольные взаимодействия:	1-10 ккал/моль
----------------------------------	----------------

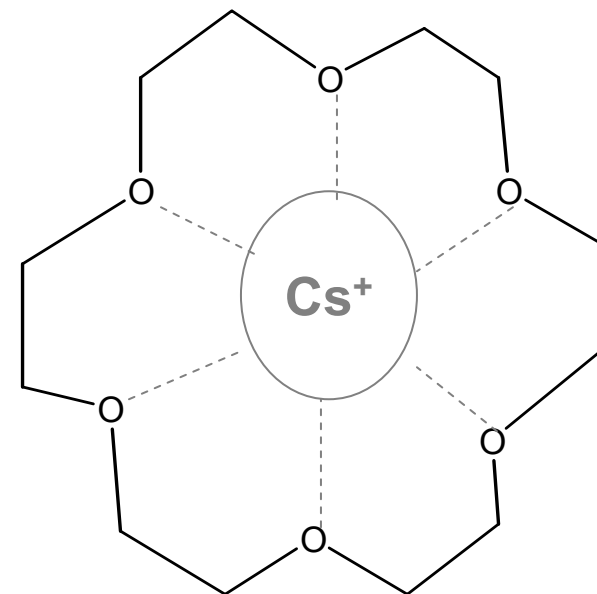
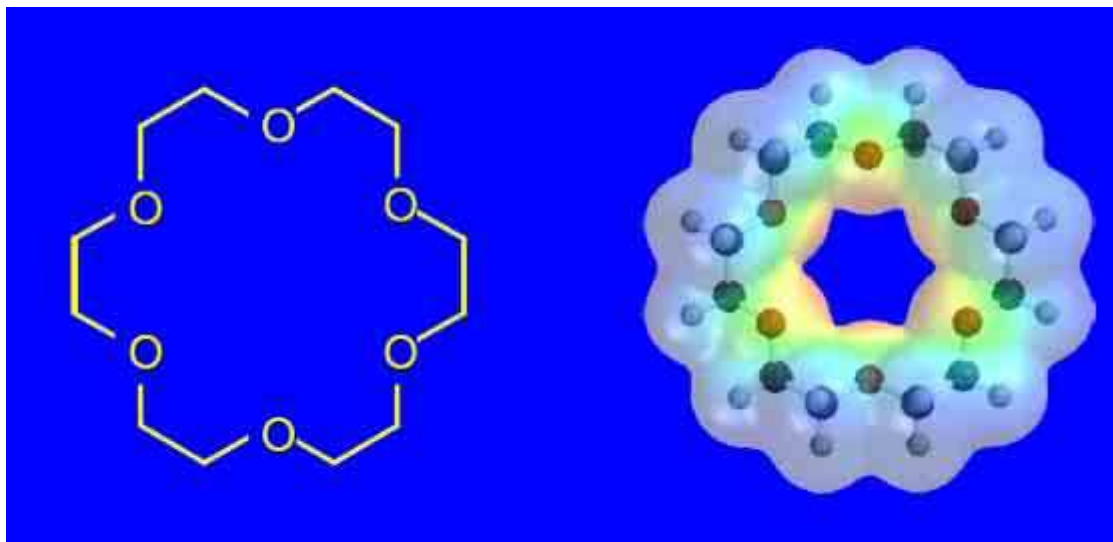
Водородные связи:	5-10 ккал/моль
-------------------	----------------

Координационные связи:	1-100 ккал/моль
------------------------	-----------------

Ковалентные связи:	100 ккал/моль
--------------------	---------------

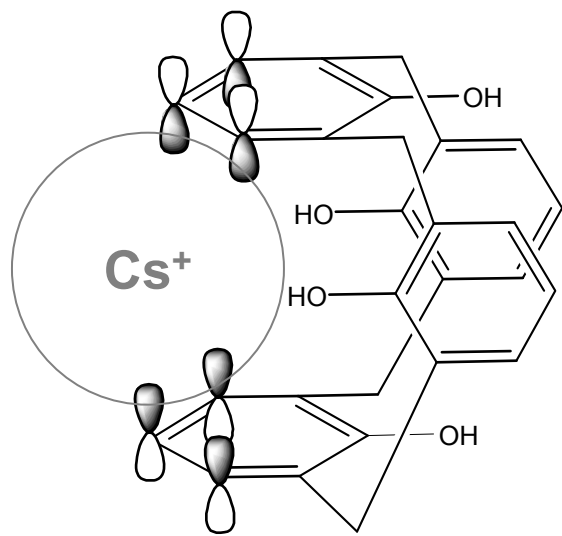
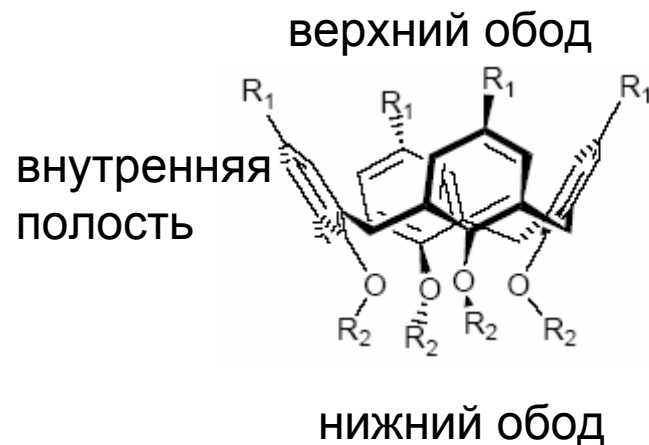
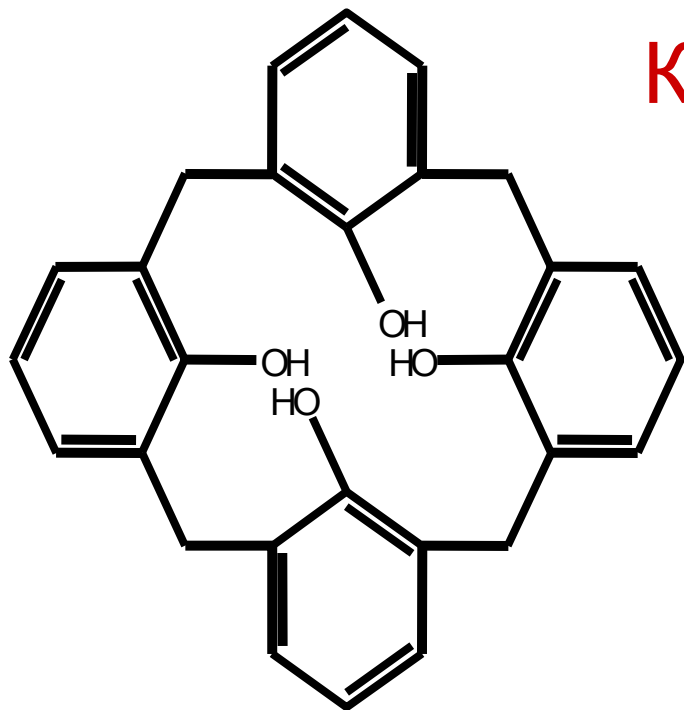
Характерная тепловая энергия при комнатной температуре:	0.6 ккал/моль
---------------------------------------------------------	---------------

Краун-эфиры: молекулярное узнавание



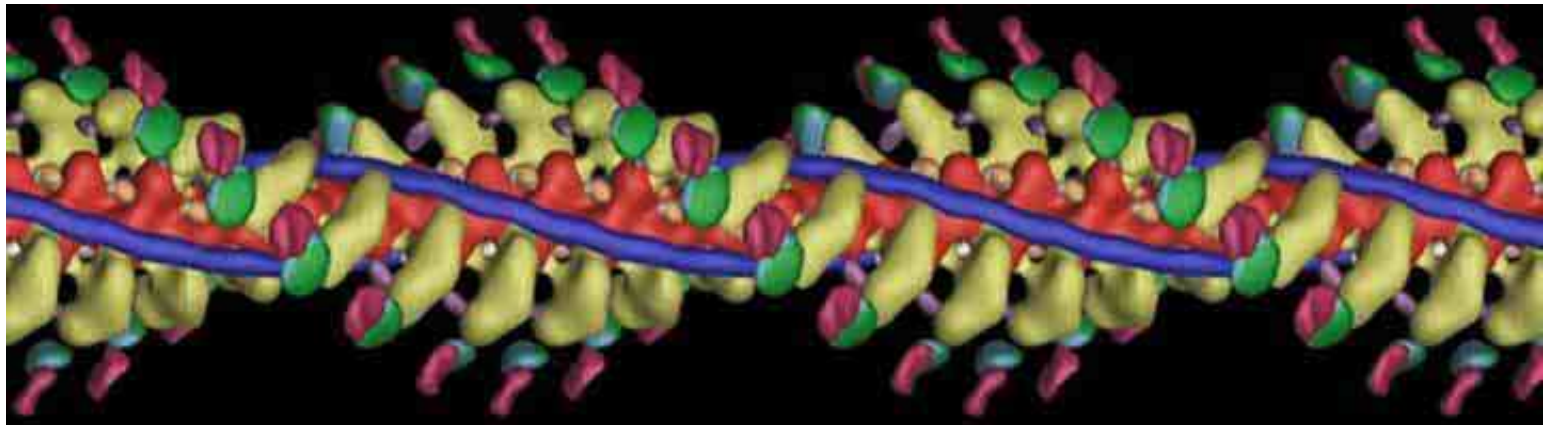
- В центре молекулы сконцентрирован **отрицательный заряд**.
- Молекула образует **координационный комплекс** с положительно-заряженным ионом «правильного» размера: **молекулярное узнавание**.

Каликсарены



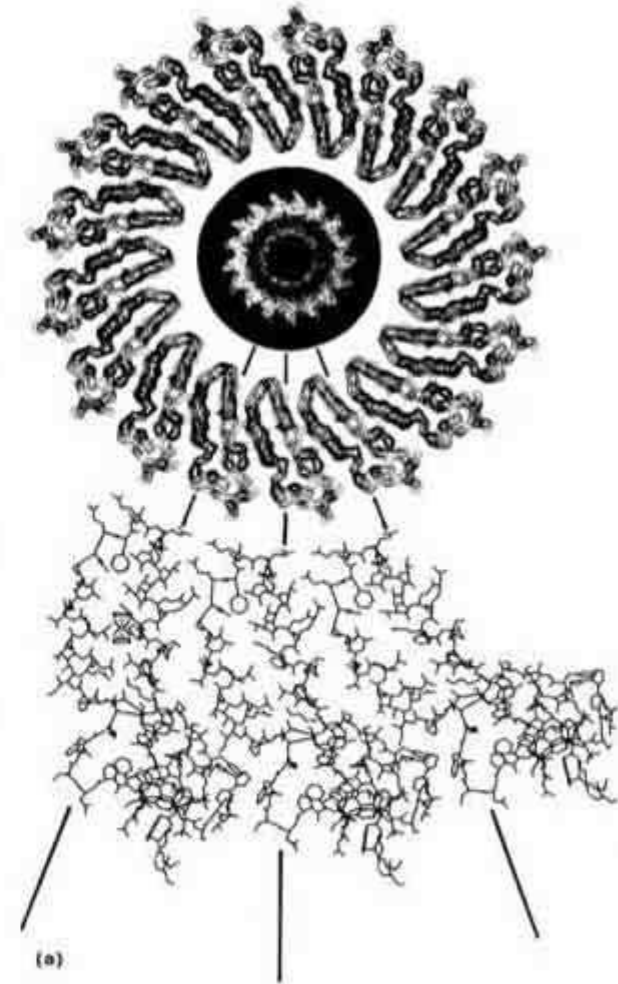
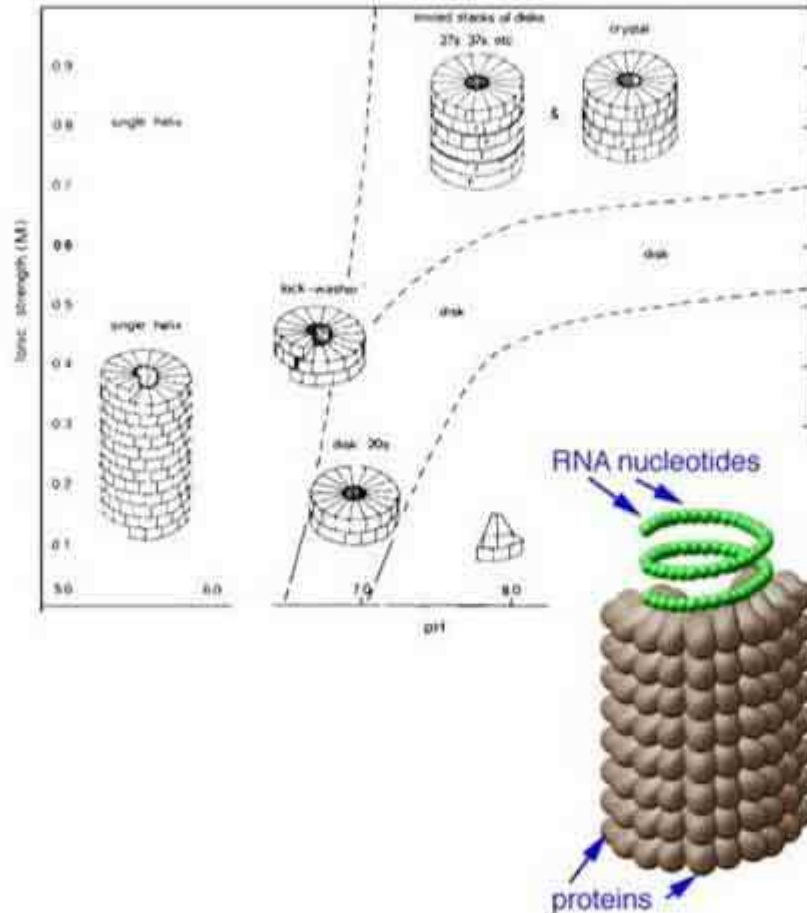
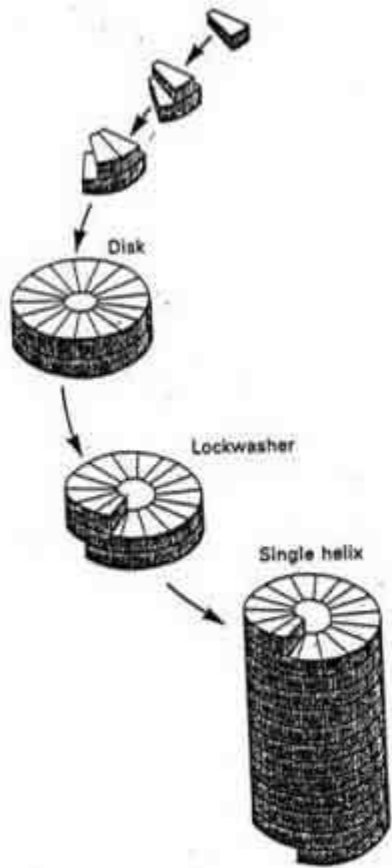
- Образуют комплексы с катионами щелочных металлов «подходящего» размера

Супрамолекулярная самоорганизация в биологических системах



Комплекс актин-миозин

Супрамолекулярная самоорганизация. Вирус Тобacco Mosaic

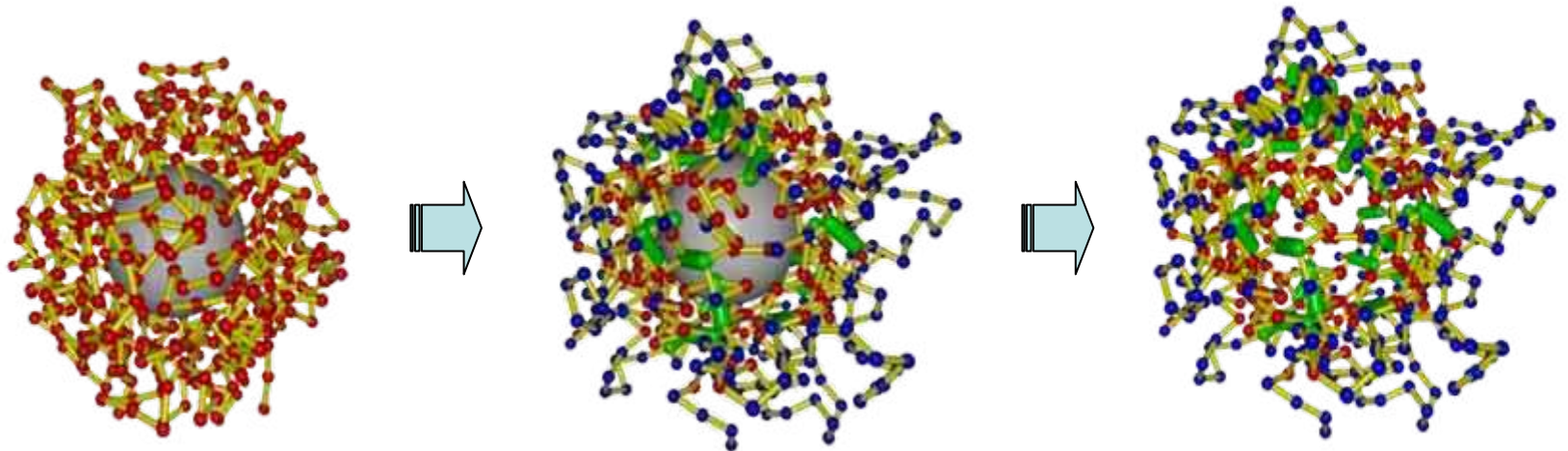


Состоит из 2130 белковых молекул и одной молекулы РНК.

Молекулярное распознавание: молекулярный дозатор

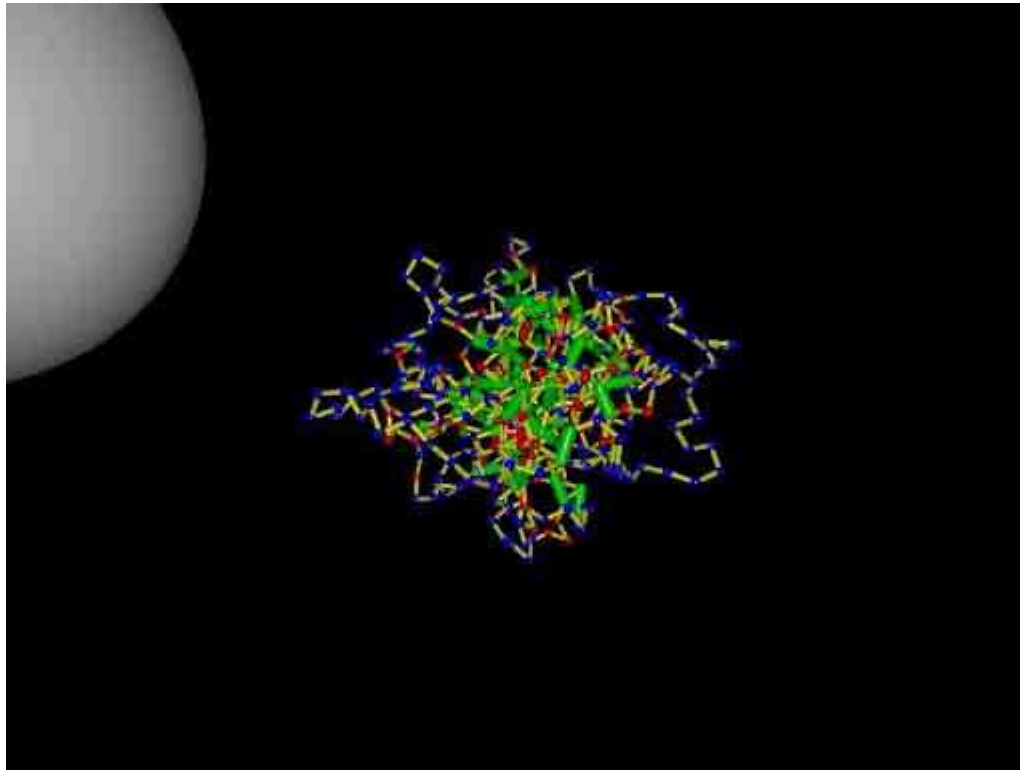
«Молекулярный дозатор» – АВ-сополимер, «настроенный» на адсорбцию на гидрофобную сферическую частицу определенного размера:

- Полимерная цепь адсорбируется на коллоидную частицу
- Цепь «раскрашивается»
- Внутренняя часть оболочки стабилизируется сшивками
- Частица удаляется



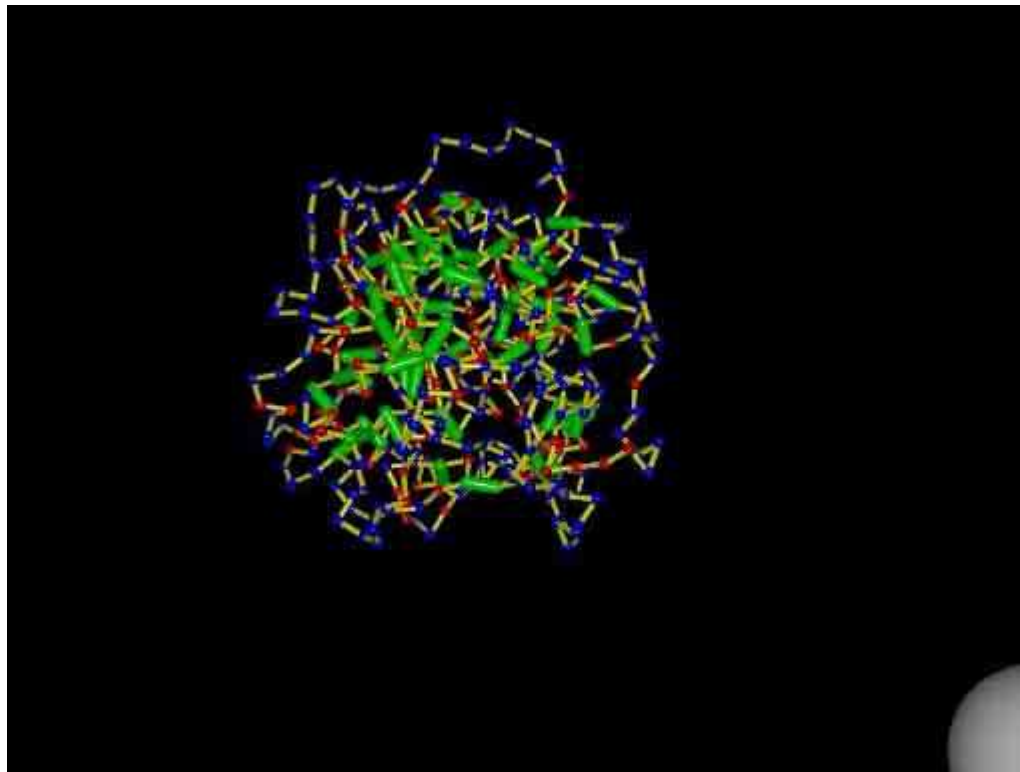
Молекулярный дозатор

Взаимодействие сополимера с наночастицей
(размер частицы = размеру «материнской» частицы)



Молекулярный дозатор

Взаимодействие сополимера с наночастицей
(размер частицы > размера «материнской» частицы)

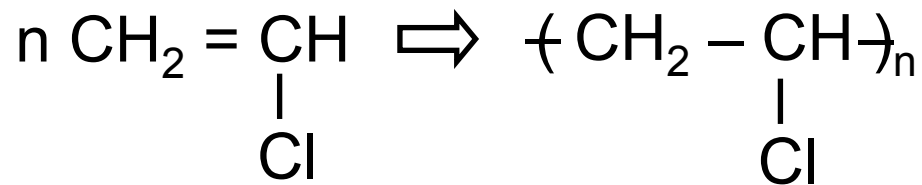


Получение полимеров: полимеризация

- 70% полимеров получают этим способом
- последовательное присоединение звеньев по одному:
 $M_i + M \rightarrow M_{i+1}$
- химический состав повторяющегося звена совпадает с химическим составом мономера

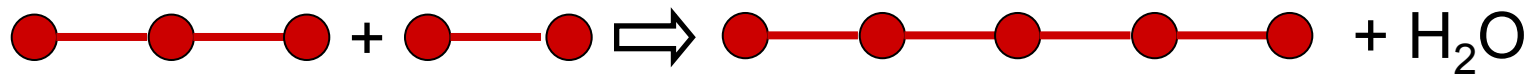


Например, поливинилхлорид:

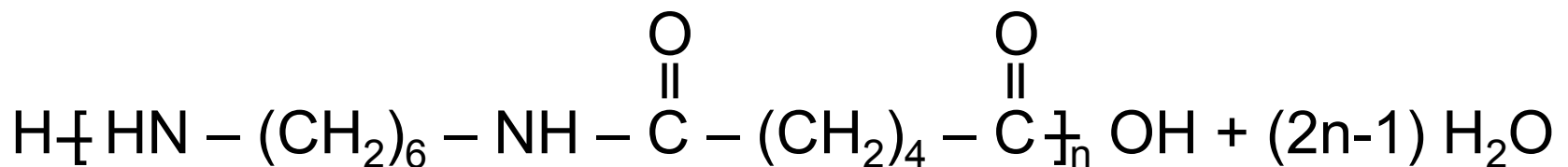


Получение полимеров: поликонденсация

- 30% полимеров
- присоединение молекул мономера друг к другу, к n-мерам, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул n-меров между собой: $M_i + M_j \rightarrow M_{i+j}$
- сопровождается выделением низкомолекулярных соединений



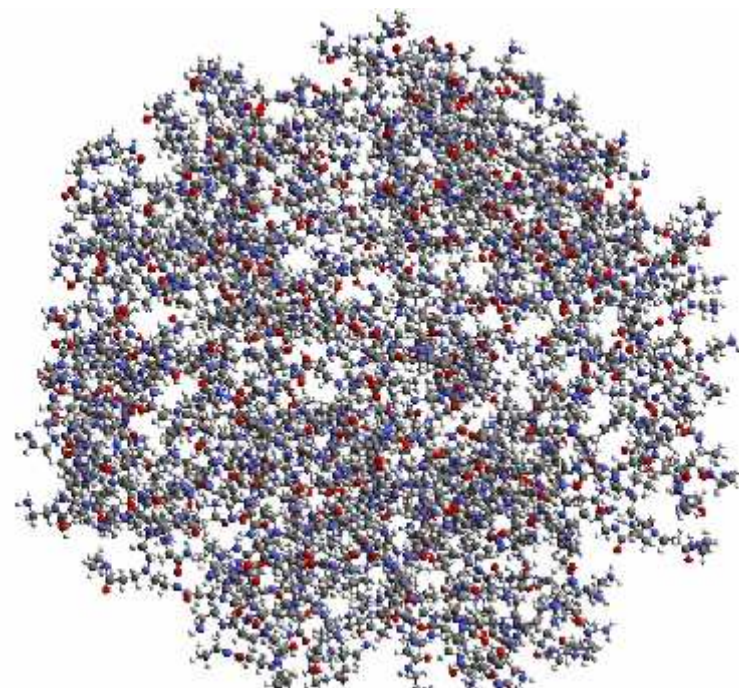
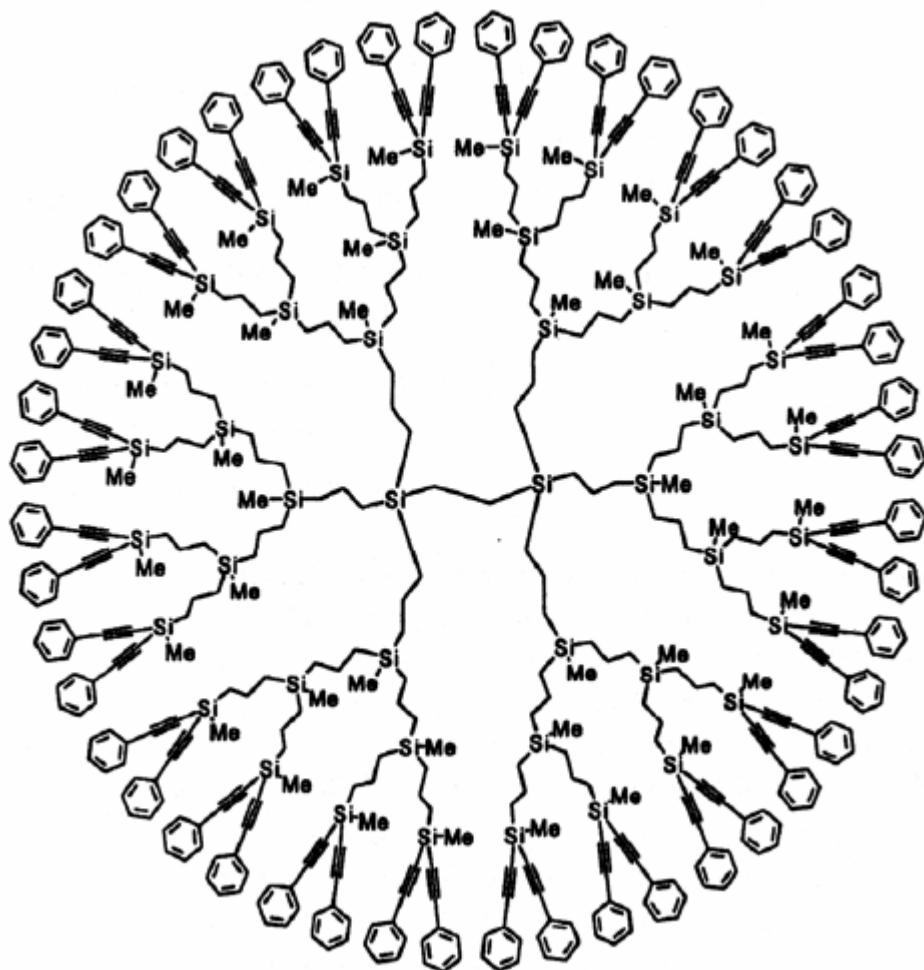
Например, найлон-6,6:



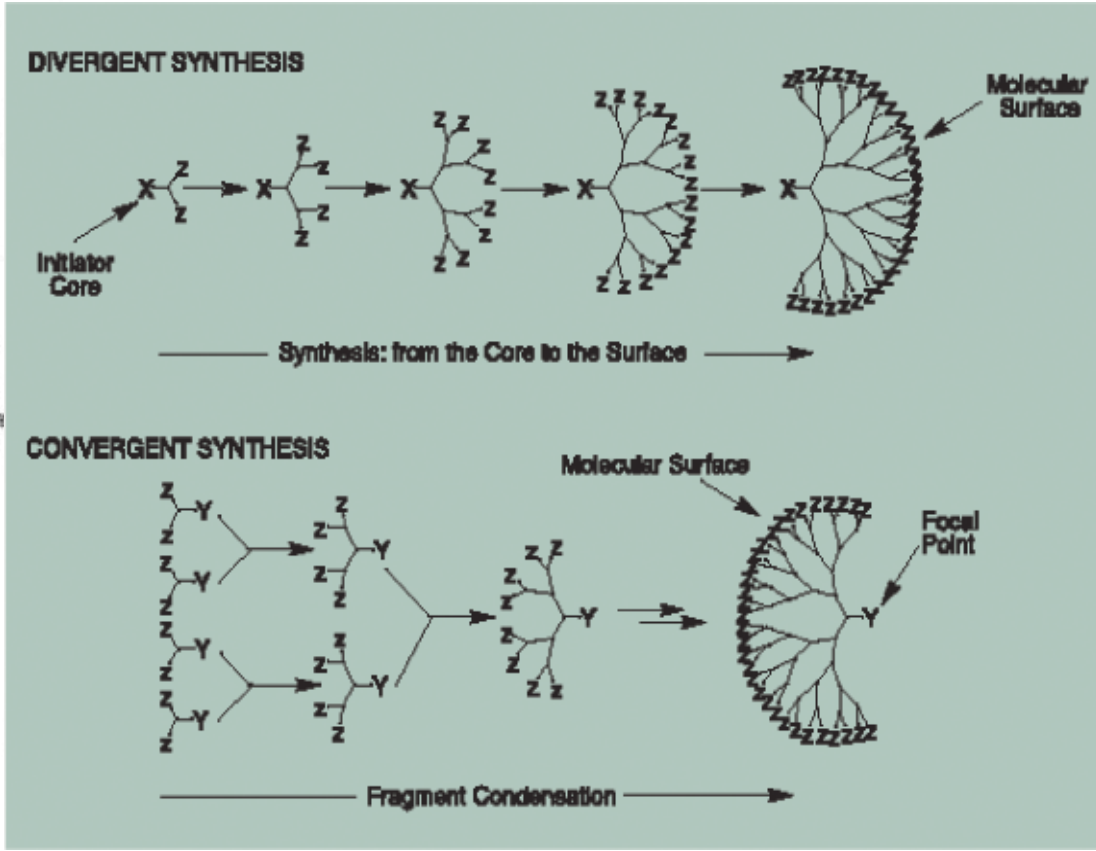
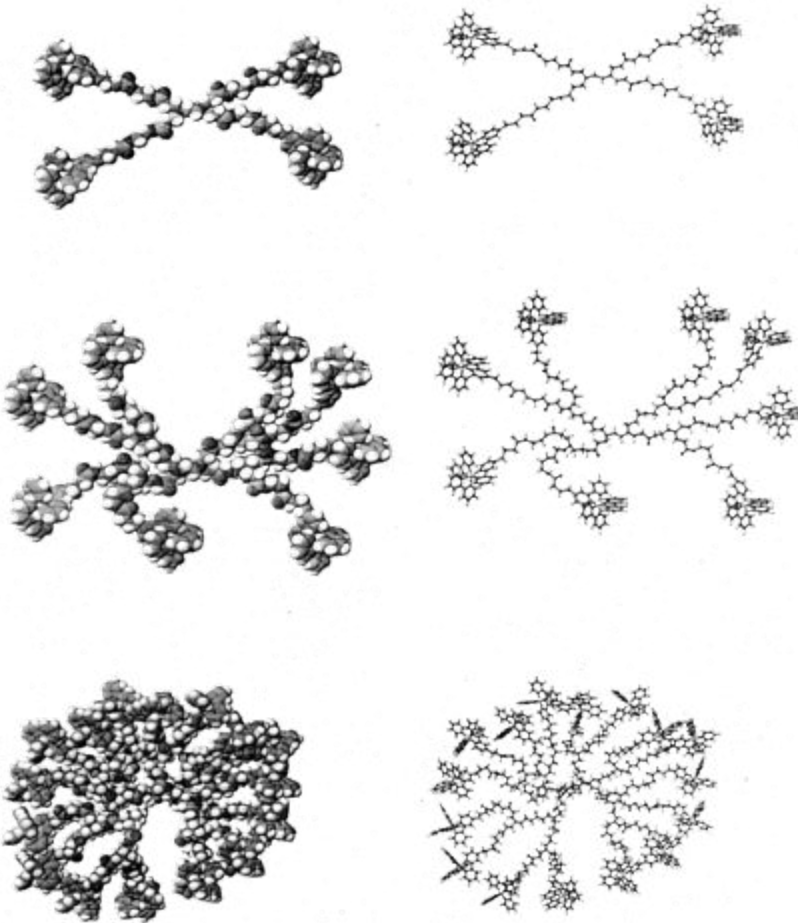
Полидисперсность синтетических полимеров и монодисперсность биополимеров

- Вне зависимости от способа получения (полимеризация или поликонденсация) **синтетические полимеры** имеют достаточно **широкое распределение по длинам (полидисперсность)**.
- В то же время, **биополимеры** (например, белки) абсолютно **монодисперсны**.
- Это обстоятельство накладывает ограничения на возможность получения **регулярных наноструктур** на основе синтетических полимеров

Дендримеры

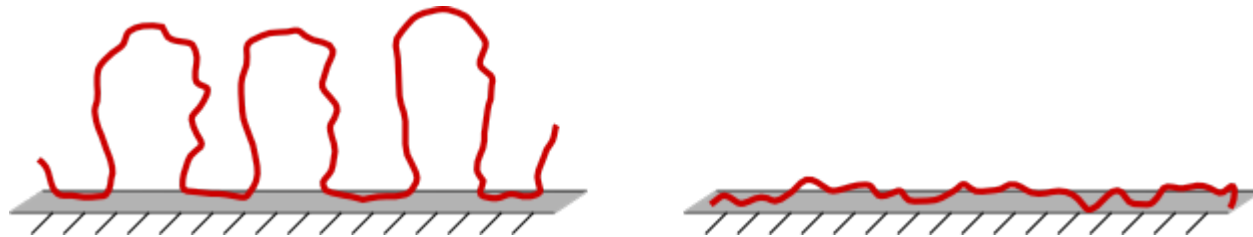


Дендримеры

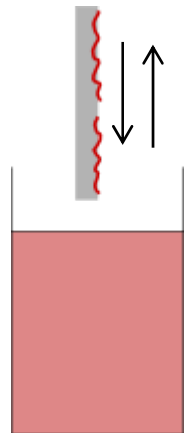


Адсорбция макромолекул на поверхности

- Если между поверхностью и звеньями цепи преобладают силы притяжения, цепь может адсорбироваться («прилипнуть») на поверхности. Если притяжение не слишком велико, то адсорбированная цепь имеет петли, а при сильной адсорбции практически все звенья контактируют с подложкой (двумерная конформация).



- Адсорбцию индивидуальных макромолекул, можно обнаружить посредством окунания (dip-coating) подложки в разбавленный раствор макромолекул.

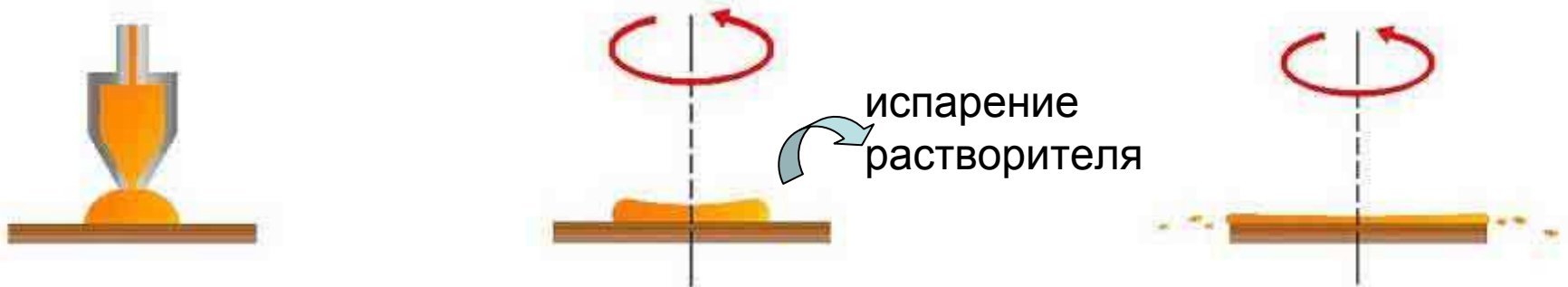


Адсорбция макромолекул на поверхности

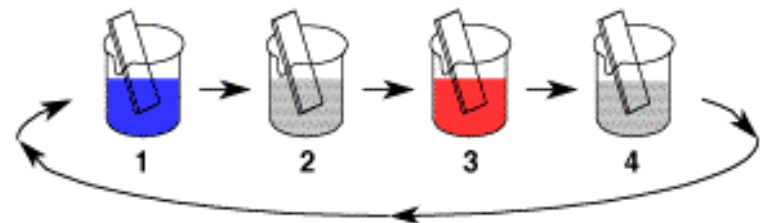
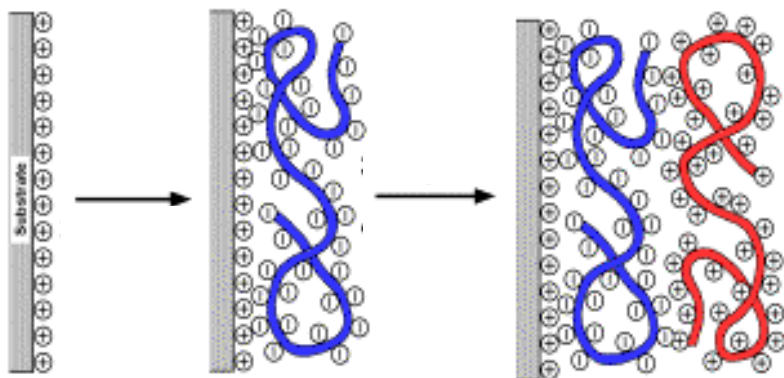
- Если адсорбция происходит из более концентрированного раствора, то возможно образование на подложке тонких полимерных пленок.



- Наиболее распространенным способом приготовления тонких полимерных пленок является нанесение полимерного раствора на вращающуюся подложку (spin-coating). Растекание полимера по подложке под действием центробежных сил и испарение растворителя позволяют приготовить «сухую» пленку. Толщина пленки контролируется как концентрацией полимера в растворе, так и угловой скоростью вращения подложки.



Послойная адсорбция поликатионов и полианионов на заряженную поверхность



Шаг 1: Положительно заряженную подложку окунают в разбавленный раствор полианиона. В растворе происходит адсорбция полианиона за счет электростатического притяжения.

Шаг 2: Подложку со слоем полианиона промывают, т.е. окунают в воду для удаления «лишних» молекул, которые налипают за счет более слабого притяжения.

Шаг 3: Подложку со слоем полианиона окунают в разбавленный раствор поликатиона. В растворе происходит адсорбция поликатиона за счет электростатического притяжения к полианиону.

Шаг 4: Подложку с бислоем полианиона и поликатиона промывают в воде.

Повторяя шаги 1-4 многократно, можно получить стабильный мультислой