

Mgr Wiktor Lewandowski

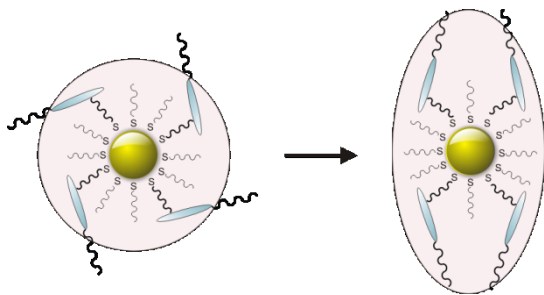
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

AUTOREFERAT rozprawy doktorskiej pt. „Synteza i właściwości fizykochemiczne stilbenowych ligandów ciekłokrystalicznych do modyfikacji powierzchni nanocząstek”.

W ciągu ostatnich dekad obserwujemy gwałtowny rozwój nanotechnologii, związany z unikatowymi właściwościami materii w skali „nano”. Nanocząstki (NPs) metali, takich jak srebro czy złoto wykazują tzw. powierzchniowy rezonans plazmonowy, zjawisko, które odpowiada m. in. za kolory wykazywane przez roztwory tych nanoklastrów. Co ciekawe, właściwości te zależą nie tylko od typu NPs, rozmiaru i kształtu ich rdzenia, ale także od odległości pomiędzy sąsiadującymi nanocząstkami. Powoduje to ogromne zainteresowanie daleko-zasięgowo uporządkowanymi agregatami – superpłaszczyznami (ang. *superlattice*). Charakterystyczne dla nich kolektywne właściwości odróżniają je od pojedynczych bloków budulcowych, a anizotropowe rozłożenia nanoelementów budulcowych powoduje możliwość wykorzystania ich jako optyczne i plazmonowe przewodniki fal elektromagnetycznych supersoczewki, pamięci masowe, przełączniki optyczne czy wreszcie metamateriały.

Jak wytworzyć takie struktury? Jest wiele metod opartych o techniki typu „top-down” („z góry na dół”), w których przeważa elektronolitografia, ale bardziej praktycznym podejściem wydaje się organizowanie pojedynczych nanocząstek w wyżej hierarchiczne struktury, czyli podejście „bottom-up” („z dołu do góry”). Wśród tych drugich wiele strategii wymaga użycia zewnętrznych matryc, bądź skomplikowanego sprzętu. To do czego obecnie się dąży to wykorzystanie obserwowanych w naturze procesów samoorganizacji.

Problemem jest jednak to, że symetria uzyskiwanych struktur jest w dużej mierze determinowana przez kształt użytych nanocząstek, a zatem np. sferyczne nanoklastry tworzą prawie wyłącznie agregaty typu *hcp*, *fcc* i *bcc*. Jednym z pomysłów na rozwiązanie tego problemu jest wprowadzenie na powierzchnię nanocząstek ligandów odpowiadających na bodźce zewnętrzne, którymi w przypadku mojej pracy są ligandy ciekłokrystaliczne. Ze względu na właściwości molekuł mezogenicznych, można spodziewać się iż wzajemne oddziaływania ligandów mogą doprowadzić do geometrycznej deformacji organicznej monowarstwy na powierzchni nanocząstek, a w rezultacie do powstania anizotropowych agregatów.



Ryc. 1. Reorganizacja ligandów ciekłokrystalicznych na powierzchni nanocząstek prowadząca do geometrycznej anizotropii.

W momencie rozpoczęcia przeze mnie badań opublikowano zaledwie kilka artykułów wykorzystujących opisaną strategię i uzasadnionym wydaje się stwierdzenie iż nadal podejście to obarczone jest kilkoma wadami, a których dwie najpoważniejsze to mała wiedza na temat wpływu czynników architektury hybrydowych nanocząstek na procesy samoorganizacji i aplikacja tej strategii praktycznie wyłącznie do nanocząstek złota. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań wymagana jest m. in. samoorganizacja nanocząstek srebra.

W swojej pracy podjąłem opisaną powyżej tematykę skupiając się na poszerzeniu wiedzy w zakresie wspomnianych aspektów. Można wyróżnić cztery podstawowe etapy badań:

- zaprojektowanie i synteza mezogenicznych lub pro-mezogenicznych ligandów powierzchniowych dla nanocząstek, które będą różnić się elementami budowy pozwalając śledzić ich wpływ na procesy samoorganizacji
- synteza hydrofobowych, sferycznych nanocząstek złota i srebra,
- częściowa wymiana ligandów kowalencyjnie związanych z powierzchnią nanocząstek na molekuly zsyntetyzowane przeze mnie w pierwszym etapie
- analiza fizykochemiczna uzyskiwanych układów.

Zaprojektowane przez mnie ligandy ciekłokrystaliczne to trójpierścieniowe, aromatyczne związki posiadające w swojej strukturze ugrupowanie merkaptanowe pozwalające kowalencyjnie przyłączyć ligandy do powierzchni nanocząstek. Ich architektura została zdefiniowana za pomocą jednostki (E)-stilbenowej, a zmieniane elementy to m. in. typ i długość terminalnego łańcucha alkoksylogowego, obecność lateralnego podstawnika w terminalnym pierścieniu aromatycznym, długość łańcucha alkilowego łączącego sztywny rdzeń molekuly z powierzchnią nanocząstki oraz różne podstawniki w trzecim pierścieniu aromatycznym. Otrzymane związki zostały podzielone na cztery serie w zależności od wprowadzonego zmiennego elementu architektury molekularnej. Uzyskałem 12 ligandów merkaptanowych (35 nowych wcześniej nieotrzymanych organicznych).

Do syntezy nanocząstek złota wykorzystałem metodę Brust'a-Schiffrin'a, co pozwoliło mi otrzymać trzy serie stabilnych nanocząstek, pokrytych alkilowymi tiolami o różnej długości i średniej wielkości ok. 2.2 nm (średnica metalicznego rdzenia). Z kolei do syntezy nanocząstek srebra wykorzystałem zmodyfikowaną metodę literaturową, w której otrzymałem nanocząstki o średnicy ok. 4.4 nm stabilizowanymi na powierzchni heksanotiolem.

Zgodnie z planem przeprowadziłem szereg reakcji wymiany ligandów uzyskując kilkadziesiąt nanocząstek hybrydowych, dla których określiłem zdolność i typ samoorganizacji. Dla większości zsyntetyzowanych układów hybrydowych nie zaobserwowałem tworzenia superpłaszczyzn. Związane to było z pewnymi strukturalnymi cechami. Wyniki te pozwoliły mi jednak na racjonalne zaplanowanie struktury kolejnych związków, które powodowały tworzenie przestrzennie zorganizowanych agregatów nanocząstek złota: 1D warstw smektycznych i 3D faz kolumnowych. Szczegółowa analiza fizykochemiczna (SAXS, SAXRD, XPS, TEM, POM, NMR) pozwoliła powiązać elementy budowy z właściwościami uzyskiwanych struktur. Okazało się, że za stopień organizacji odpowiada „giętkość” ligandów mezogenicznych, strukturalnie wyrażona przez długość łącznika pomiędzy powierzchnią nanocząstki a sztywnym rdzeniem molekuly. Po raz pierwszy opisano wpływ tego czynnika na samoorganizację nanocząstek.

Dalsze badania ukierunkowane były w szczególności na samoorganizację nanocząstek srebra. Odpowiednio zaprojektowany ligand (w oparciu o wcześniejsze doświadczenia i dane literaturowe) pozwolił uzyskać warstwowe uporządkowanie sferycznych nanocząstek. Warto podkreślić, że jest to pierwszy przykład samoorganizacji sferycznych nanocząstek srebra w struktury o symetrii innej niż hcp, fcc lub bcc, dla jakiegokolwiek metody samoorganizacji bez użycia zewnętrznej matrycy. Zbadałem i opisałem również optyczne właściwości tych agregatów, które wykazują zmienną pozycję pasma powierzchniowego rezonansu plazmonowego w zależności od polaryzacji padającego światła. Ten sam ligand posłużył do samoorganizacji nanocząstek złota, a zatem po raz pierwszy w obrębie tej strategii udało się za pomocą jednej molekuly indukować tworzenie dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek o różnym typie i rozmiarze.