

## Molekuły, złoto i warzywa, czyli kilka słów o samoorganizacji

Co mają wspólnego molekuły na powierzchni złota i warzywniaki w Twoim mieście?

Nanotechnologia jest nauką opisującą tajemniczy świat atomów i cząstek, świat rządzący się całkowicie innymi prawami niż ten, który widzimy rozglądając się dookoła. Nie ma w nim ludzi, zwierząt i budynków – są elektrony, atomy i bariery potencjału.



Rys. 1. Przedstawienie bariery potencjału jako góry, którą napotyka cząstka ze świata kwantowego (nanoświata) oraz cząstka ze świata makroskopowego. W pierwszym przypadku pokonanie góry (bariery) odbywa się poprzez tunelowanie – zjawisko czysto kwantowe, polegające na przeteleportowaniu cząstki z jednej strony bariery na drugą. W drugim przypadku natomiast jedynym sposobem znalezienia się po drugiej stronie góry jest włożenie takiej pracy (dostarczenie cząstce odpowiedniej energii), która pozwoli na przejście nad barierą. Rysunek pochodzi ze strony [www.autodafe.salon24.pl/416606,fizyka-zjawisk-aczasowych-i-pozza-przestrznych](http://www.autodafe.salon24.pl/416606,fizyka-zjawisk-aczasowych-i-pozza-przestrznych)

Wiele zjawisk zachodzących w nanoświecie jest kompletnie nieintuicyjnych i niewystępujących w rzeczywistości dostępnej naszym zmysłom – chociażby słynny kot Schrödingera, którego natura polega na tym, że jest jednocześnie martwy i żywy. Niemniej jednak istnieje bardzo silne połączenie między światem „nano” i „makro”, bowiem ta kraina atomów i cząsteczek, tak zaskakująca i enigmatyczna, kryje wiele odpowiedzi na skomplikowane pytania dotyczące właśnie naszego „dużego” świata. Studiując naukę o molekułach możemy dowiedzieć się, dlaczego w taki, a nie inny sposób zbudowana jest nasza rzeczywistość – możemy poznać rozwiązanie wielu problemów: od tworzenia nowych materiałów, przez ewolucję życia organizmów, po dynamikę grup społecznych. Co ciekawe, wszystkie wymienione zagadnienia, pozornie tak od siebie odmienne, łączy jeden wspólny proces zwany **samoorganizacją**. Samoorganizacja to jeden z fundamentalnych procesów, powszedni i wszechobecny, którego mechanizmy można poznać zagłębiając się w jedną z najmniej poznanych gałęzi nauki – nanotechnologię. Wybieramy się do nanoświata w celu zbadania najprostszych i najbardziej modelowych układów samoorganizujących się, których zrozumienie paradoksalnie umożliwi nam lepsze pojmowanie otaczającego nas makroświata.

## Samoorganizacja

Na początek wyjaśnijmy, czym jest samoorganizacja. Jest to proces, w którym nieuporządkowany układ spontanicznie (samorzutnie, bez ingerencji w układ sił i czynników zewnętrznych; sam z siebie) porządkuje się wskutek działania lokalnych oddziaływań. Innymi słowy: następuje globalny porządek poprzez lokalne oddziaływania. To tak, jak fakt kupowania owoców i jarzyn w warzywniaku koło domu powoduje tworzenie/rozzrastanie się miasta, w którym mieszkasz (jeśli się nad tym chwilę zastanowić, jest to dość niesamowite!). Możemy zadać sobie wiele pytań: dlaczego tutaj powstało to miasto, dlaczego akurat ci ludzie się osiedlili w tym miejscu i w tym czasie, co, jak i dlaczego na nich wpłynęło tworząc kulturę miejską, którą teraz widzimy? Jest to niezwykle złożony problem, z ogromną liczbą zmiennych oraz nałożonych na siebie lub przenikających przez siebie procesów, które uniemożliwiają uzyskanie czystego obrazu podstawowych elementów samoorganizacji. Jednakże istnieje wyjście z tej sytuacji – należy znaleźć układ dużo prostszy, bardziej modelowy, który podlega procesowi samoorganizacji, zbadać go dokładnie, a następnie poprzez pewne analogie zastosować zdobytą wiedzę do wyjaśnienia bardziej skomplikowanego zagadnienia. W przypadku samoorganizacji, takim modelem są samoorganizujące się monowarstwy molekularne, w skrócie SAM-y (ang. *Self-Assembled Monolayers*).

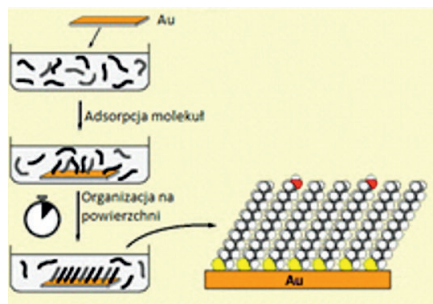
## Model

SAM-y to struktury zbudowane z molekuł organicznych o kształcie prętów lub dysków, które tworzą na odpowiednich powierzchniach warstwy o grubości pojedynczej molekuły stojącej prostopadle do podłoża. Aby lepiej zrozumieć jak zbudowane są SAM-y wyobraźmy sobie następującą sytuację. Mamy w ręce szkolny piórnik wypełniony kredkami. Bierzemy wszystkie te kredki do ręki i upuszczamy na podłogę. W efekcie pojawił się bałagan: niektóre kredki leżą na innych, niektóre wylądowały pod łóżkiem, być może kilka nawet wbiło się między deski podłogi. Z całą pewnością możemy stwierdzić, że taki układ jest nieuporządkowany. Teraz wyobraźmy sobie, że zamiast podłogi mamy powierzchnię złota (czystego metalu szlachetnego), zamiast kredek – specjalne

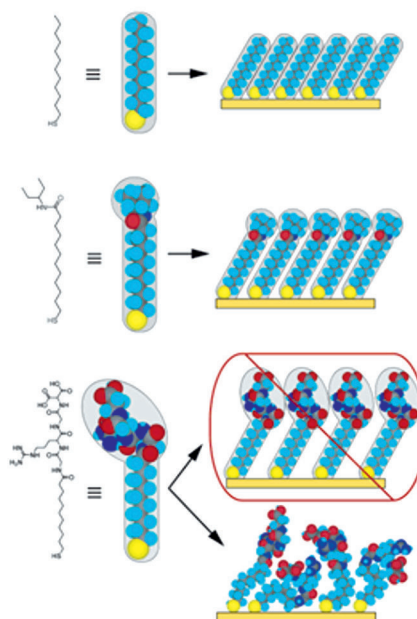


dobrane molekuly, a zamiast powietrza – rozpuszczalnik (np. alkohol etylowy – etanol). Po włożeniu złotego podłoża do roztworu wspomnianych molekuł w etanolu następuje samoorganizacja cząsteczek na powierzchni złota (Au) i w konsekwencji tworzą się SAM-y. W takiej strukturze molekuly przyłączone są do podłoża, np. tylko jednym atomem, odległość pomiędzy dwiema dowolnymi cząsteczkami w danym kierunku jest zawsze taka sama, wszystkie stoją pochylone pod tym samym kątem do powierzchni, a nawet są skręcone wokół własnej osi w ten sam sposób! SAM-y zbudowane są tylko z jednej warstwy molekuł, czyli to, co otrzymujemy, można wyobrazić sobie jako dywan (albo las) cząsteczek, które mają dobrze określony kierunek oraz kształt, a wszystko dzięki samoorganizacji.

Jak już wcześniej wspomniano, aby wytworzyć SAM-y należy wybrać odpowiednie molekuly. Muszą one być zbudowane z trzech kluczowych części, spośród których każda odpowiedzialna jest za inną funkcję. I tak: mamy grupę czołową, łańcuch molekularny oraz grupę powierzchniową. Część czołowa odpowiada za wiązanie molekuly do powierzchni – musi być dobrana tak, aby z łatwością tworzyła wiązanie chemiczne z podłożem (np. dla złota może to być grupa tiolowa -SH – zbudowana z atomu siarki związanego z atomem wodoru). Częścią molekuly odpowiedzialną za porządkowanie się warstwy po adsorpcji na powierzchni jest łańcuch molekularny. Z jednej strony, ze względu na lokalne oddziaływania sąsiedzi danej molekuly nie pozwalają zajmować jej dowolnie dużo miejsca, z drugiej jednak strony każda cząsteczka jakąś przestrzeń musi zajmować. Należy podkreślić, iż jest to spełnione dla każdej zaadsorbowanej (przyłączonej do podłoża) cząsteczki. W wyniku tego molekuly przyjmują strukturę optymalnie gęstego upakowania. Przepomina to trochę tłum tuż przed sceną podczas koncertu znanego zespołu, np. Coldplay



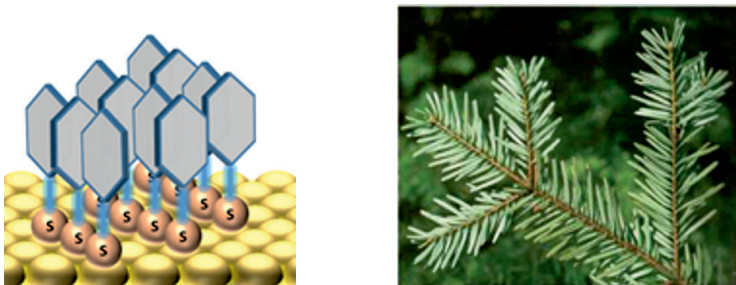
Rys. 2. Schemat przedstawiający powstawanie monowarstwy molekularnej na drodze samoorganizacji, czyli samorzutnego formowania się elementów składowych w strukturę o najniższej energii (w tym przypadku molekuly formują się w strukturę SAM). Rysunek pochodzi ze strony [www.ifm.liu.se/appl-phys/molphys/research/self/](http://www.ifm.liu.se/appl-phys/molphys/research/self/)



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie monowarstwy SAM. Należy zwrócić uwagę, że nie każda molekula jest zdolna na drodze samoorganizacji utworzyć dobrze uformowaną strukturę. W szczególności molekuly posiadające przestrzennie duże grupy funkcyjne na swoich końcach, nie będą w stanie się uporządkować, a więc nie można w takim przypadku mówić o SAM-ie. Rysunek pochodzi z pracy Love et al., Chem. Rev. 2005, 105, 1103

– nikt nie leży, nikt nie rozkłada koców na piknik, bo na to nie pozwalają mu sąsiedzi, a jednocześnie każdy ma dla siebie trochę niezbędnego miejsca. Można powiedzieć, że zarówno fani Coldplay, jak i cząsteczki w warstwie SAM, potrzebują minimum przestrzeni do życia, jakie w danych warunkach sąsiedzi im odpuszczają. Trzecią częścią molekuł budujących SAM-y jest grupa powierzchniowa. Jest to grupa, która po utworzeniu uporządkowanej warstwy jest najbardziej eksponowana na zewnątrz. Zapewnia ona dość dużą swobodę w modyfikacji własności powierzchni, np. odpowiednio dobierając grupę powierzchniową możemy sprawić, aby kropla wody odbijała się od powierzchni zupełnie jej nie mocząc, zamiast rozlać się na niej (tę koncepcję wykorzystuje się przy produkcji niebrudzących się ubrań). Dzięki szeroko rozbudowanej inżynierii chemicznej możemy syntezować bardzo różne molekuły typu SAM o wybranych własnościach zarówno fizycznych, jak i chemicznych.

Próby wyjaśnienia procesów samoorganizacji za pomocą SAM-ów polegają na zmianach poszczególnych fragmentów cząsteczek, obserwacji końcowego układu, a następnie wyciąganiu wniosków na temat powstawania warstwy monomolekularnej, czyli monowarstwy. I tak możemy zmieniać na przykład łańcuch cząsteczki z alifatycznego (samych grup  $\text{CH}_2$ ) na aromatyczny (same pierścienie benzenowe  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Tym prostym ruchem jesteśmy w stanie diametralnie przekształcić charakter warstwy SAM. Zmienia się sposób uporządkowania molekuł na powierzchni – patrząc z góry na układ widać pierścienie aromatyczne zorientowane prostopadle względem siebie, niczym igły na gałązce jodły (stąd też nazwa takiego uporządkowania „jodełkowe”, ang. *herringbone*).



Rys. 4. Schemat przedstawiający uporządkowanie molekuł w warstwie SAM, w taki sam sposób, jak igły na gałązce jodły

Molekuła staje się szersza więc zmieniają się oddziaływania między molekułami w warstwie (pierścienie orientują się względem siebie prostopadle, a nie równolegle). Do tego dochodzą również ograniczenia związane z podłożem, co możemy zauważyć po niedoskonałościach, czyli defektach w warstwie. Większość tych informacji możemy odczytać tylko z „fotografii” danej warstwy, zrobionej przy użyciu odpowiedniego mikroskopu. Istnieje jeszcze wiele innych technik, za pomocą których możemy badać strukturę i własności warstw SAM, jak również innych struktur w nanoskali. Jest to jednak niezwykle obszerny temat, wymagający osobnego artykułu.

Badanie SAM-ów, chociażby pod kątem procesów ich wytwarzania czy wpływu struktury molekuł tworzących warstwę na jej własności, jest zarazem trudnym, jak i niezwykle ciekawym zagadnieniem. Na tym jednak zainteresowania naukowców się nie kończą. Ze względu na fakt, iż można otrzymać wysoce

uporządkowany układ molekuł organicznych, właśnie w formie SAM-ów, możliwe jest zrozumienie bardzo podstawowych praw chemii. Jak białka przewodzą prąd elektryczny? Czy zamiana tylko jednego atomu w łańcuchu polimeru (w takim, który ma dziesiątki tysięcy atomów!) coś zmieni? Na te i inne pytania starają się znaleźć odpowiedź naukowcy z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badaczom udało się ostatnio dowieść, że zmiana charakteru i siły wiązania chemicznego w jednym miejscu łańcucha molekularnego ma wpływ nawet na siedem następnych wiązań chemicznych. Efekt ten rzuca zupełnie inne światło na syntezę chemiczną molekuł, gdyż nie tylko staje się możliwy wybór atomów w danym układzie, jak było do tej pory, lecz również takich subtelnych efektów, jak energia czy charakter jonowy wybranego wiązania chemicznego.

Fenomenem samoorganizacji jest to, że występuje na wielu płaszczyznach oraz w wielu skalach. Elementy samoorganizacji możemy zaobserwować w budowie systemów gwiazdnych, w życiu społeczeństw czy państw, jak i w funkcjonowaniu ekosystemów. Układy te są wysoce skomplikowane, a przy tym nadzwyczaj interesujące. Być może kiedyś ktoś dostrzeże kolejną analogię pomiędzy warstwą SAM-ów a innym samoorganizującym się układem. Kto wie, może nawet za takie odkrycie otrzyma Nagrodę Nobla, może ułatwi innym ludziom życie, a może po prostu rozwiąże ciekawy problem. To właśnie stanowi piękno badań nad podstawowymi prawami tego świata.



Tomasz Żaba, Jakub Ossowski,  
studenci Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ