

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Кафедра физики

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»
Часть 6.

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев

**РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ
НАНОТЕХНОЛОГИЙ –
ПРИНУДИТЕЛЬНАЯ СБОРКА
АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И САМОСБОРКА
НАНООБЪЕКТОВ**

Москва · 2008

УДК 622.276
Е15

Евдокимов И.Н., Лосев А.П.

Е 15 Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 6. Различные виды нанотехнологий – принудительная сборка атомных и молекулярных структур и самосборка нанообъектов: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 80 с.

Комплект учебных пособий предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлению 553600 «Нефтегазовое дело» и по программе «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений», а также для слушателей Учебно-исследовательского центра повышения квалификации.

В Часть 6 включено описание различных видов нанотехнологий.

УДК 622.276

Оглавление

Глава 1. ЧТО ТАКОЕ «НАНОТЕХНОЛОГИИ» И «НАНООБЪЕКТЫ»?	4
1.1. Возникновение и распространение механистических представлений о нанотехнологиях	6
1.2. Существующие классификации нанообъектов и наноматериалов	13
Глава 2. СОВРЕМЕННОЕ «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ» НАНОТЕХНОЛОГИЙ МЕХАНОСИНТЕЗА	16
Глава 3. «ДВЕ СУБКУЛЬТУРЫ» В РАЗРАБОТКЕ И ВНЕДРЕНИИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	34
3.1. Субкультура «принудительной сборки» (механосинтеза)	34
3.2. Субкультура «самосборки» (супрамолекулярного химического синтеза)	36
Глава 4. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ	43
4.1. Столетняя история супрамолекулярных нанотехнологий	44
4.2. О самосборке, самоассоциации и самоорганизации	49
4.3. О нековалентных взаимодействиях	54
4.4. Нековалентные взаимодействия в ассоциативных нанокolloидах природных нефтей	60
Глава 5. ЗАКОНОМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В МОДЕЛЬНЫХ АССОЦИАТИВНЫХ НАНОКОЛЛОИДАХ	62
5.1. Модель «сферических мицелл». Уникальная «критическая концентрация мицеллообразования»	63
5.2. Многообразие структурно различающихся нанofаз в макромолекулярных ассоциативных коллоидах блок-сополимеров	68
Литература	71

Глава 1. ЧТО ТАКОЕ «НАНОТЕХНОЛОГИИ» И «НАНООБЪЕКТЫ»?

Интерес к созданию структур имеющих размеры от единиц до нескольких сотен нанометров, проявился в 90-х годах прошлого столетия, прежде всего в связи с обнаружением в таких системах квантово-размерных эффектов (Герасименко и Апрелов, 2007). При переходе к наноразмерному диапазону весьма кардинально меняются и другие свойства веществ, приводя тем самым к появлению новых специфических функций у материалов на их основе (Лякишев и Алымов, 2006). Создание и исследование наноструктур и наноматериалов являются задачами новой области науки и техники, называемых нанотехнологиями (Ратнер и Ратнер, 2006).

Хотя нанотехнологии уже используются на практике, до сих пор не существует единого мнения относительно их определения. В недавно опубликованном докладе, составленном совместно Отделом разведывательной экономической информации и Институтом Нанотехнологии (США), даны материалы опроса примерно ста экспертов по нанотехнологиям и, как это следует из таблицы 1.1. (Pitkethy, 2003), их взгляды на этот вопрос существенно отличаются друг от друга.

Таблица 1.1. Результаты опроса экспертов, которых попросили дать определение нанотехнологии (Pitkethy, 2003)

Как бы Вы определили нанотехнологию?	% респондентов
Это технология, которая имеет дело с элементами размером до 100 нм	45
Это технология, которая имеет дело с элементами субмикронного уровня	17
Это технология, которая действует на основе новых законов физики	5
Это технология, которая используется на уровне атомов и молекул	23
Прочие/нет ответа	10

Отсутствие однозначного понимания термина крайне нежелательно, как показывают хорошо известные в методи-

ках анализа рисков утверждения (теоремы) в сжатой форме сформулированные известным ученым Стэном Капланом (Kaplan, 1997):

Теорема 1 – 50% проблем в мире возникают из-за людей, которые используют одинаковые слова для обозначения разных понятий.

Теорема 2 – Остальные 50% проблем возникают из-за людей, которые используют различные слова для обозначения одних и тех же понятий.

За рубежом уже осознали необходимость разработки некоторых общих нормативов классификации для устранения рисков, связанных с неправильным или односторонним пониманием и использованием термина «нанотехнологии». По заказу руководящих органов Евросоюза, Европейская Академия подготовила многостраничный документ на тему «Определения Нанотехнологии» (Schmidt et al., 2003). В данном исследовании констатируется, что в последние годы все шире распространяется мода на использование термина «нанотехнология» и в подобной ситуации возникают серьезные риски.

Во-первых, для привлечения внимания, этот термин широко используют по отношению к другим, действительно важным, разработкам (химии, биологии, инженерной деятельности), которые не посчитали бы достаточно «революционными», если бы к их наименованиям не добавили приставку «НАНО-». В результате, возникает риск размывания границ новой отрасли, потери ею своей идентичности и, как следствие, инвестиционной привлекательности.

Во-вторых существуют риски, связанные с сознательной подменой понятий при распределении финансирования научных исследований. При резко возрастающих объемах финансирования по тематике «Нанотехнологии» у работников других отраслей возникает соблазн увеличить денежные вливания в свои старые разработки под прикрытием термина «нано». Поэтому, без хорошего понимания управленцами и финансистами существа «нанотехнологий», невозможно справедливое и эффективное распределение потока финансов.

Наконец, в упомянутом документе отмечается, что понимание существа термина «нанотехнологии» важно и для самих исследователей в этой области, так как *необходимо хорошо определить объект исследования, прежде чем рассуждать о нем и делать какие-либо умозаключения.*

По отношению к «нефтегазовых нанотехнологий», нам представляется наиболее важным преодоление распространенных, но односторонних, механистических стереотипов о нанотехнологиях, как о лишь недавно разработанных операциях принудительного (силового) воздействия на атомно-молекулярные системы. К сожалению, часто забывают многолетнюю историю нанотехнологий, основанных на методах самоорганизации молекул, успешно разрабатываемых в рамках супрамолекулярной химии (см. главы 3–5). В связи с этим уместно напомнить, что Нобелевский лауреат Р. Хоффман в ответ на вопрос, что такое нанотехнология, остроумно заметил, что рад тому, что для химии люди нашли новое название.

1.1. Возникновение и распространение односторонних механистических представлений о нанотехнологиях

Сам термин «нанотехнология» в научную практику впервые ввел Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в 1974 году (Taniguchi, 1974). В его трактовке нанотехнология – это любая технология, в которой критическую роль играют размеры в диапазоне $0,1 \div 100$ нм (от диаметра атома водорода до длины волны ультрафиолетового света). При этом критический критерий Танигучи относит не только к величине отдельных ультрамалых «деталей» (наночастиц), но и к допускам обработки макроскопических объектов и материалов. По сути, в этой трактовке нанотехнологии сводятся к доведению до молекулярного совершенства существующих принципов механической обработки материалов.

Многие литературные источники, прежде всего англоязычные, первое упоминание механистических методов, которые впоследствии были названы молекулярными нанотехнологиями, связывают с лекцией Ричарда Фейнмана «*Там внизу много места*» (англ. «*There's Plenty of Room at the Bottom*»), прочитанной им в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества (Feynman, 1960; Фейнман, 2002). Ричард Фейнман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы, при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере, такой процесс не противоречил бы известным на сегодняшний день физическим законам.

Для получения подобного манипулятора Фейнман предложил следующий способ. Необходимо построить механизм, создающий свою копию, только на порядок меньшую. Созданный меньший механизм должен опять создать свою копию, опять на порядок меньшую и так до тех пор, пока размеры механизма не будут соизмеримы с атомными или молекулярными размерами. При этом необходимо все время вводить изменения в конструкцию манипуляторов, так как силы гравитации, действующие в макром мире, будут оказывать все меньшее влияние, а силы межмолекулярных взаимодействий и ван-дер-ваальсовы силы будут все больше влиять на работу механизма. Последний этап – полученный механизм соберёт свою копию из отдельных атомов. Принципиально число таких копий неограниченно, можно будет за короткое время создать любое число таких машин. Эти наноразмерные машины смогут таким же способом, сборкой атом за атомом, создавать макровещи, что позволит сделать продукты на порядок дешевле – наномеханизмам нужно будет дать только необходимое количество молекул и энергию, и написать программу для сборки необходимых предметов.

Первоначальные механистические идеи Фейнмана были конкретизированы в знаменитой книге Эрика Дрекслера «Машины создания или грядущая эра нанотехнологии», изданной в 1986 году (Drexler, 1986; Дрекслер, 2000). Автор раз-

вил научные идеи о создании и использовании программируемых механизмов или машин, имеющих наноразмеры. Первичный манипулятор Фейнмана у Дрекслера получил наименование «молекулярный ассемблер» (molecular assembler) – см. главу 3, а наноразмерные машины, нанороботы, были названы «наноботами» (nanobots).

Предполагается, что из комплекса молекулярных ассемблеров и нанороботов будет образована «нанофабрика», выпускающая массовую продукцию. Считается, что для изготовления нанодеталей наиболее подходит механосборка атомов углерода в кристаллическую структуру алмаза. Могут быть собраны «наноалмазные» детали любой формы и назначения – подшипники, разъемы, двигатели и т.п. (рисунок 1.1). Расчетные масштабы нано-производства сравнимы с производством обычных крупных предприятий при следующих параметрах «нанофабрики»:

- масса – менее 1 килограмма;
- объем – не более 50 литров;
- потребление сырья – 2,5 килограмма в час (жидкий ацетон и кислород из окружающего воздуха);
- потери тепла в окружающую среду – 1,3 киловатта (воздушное охлаждение);
- отходы производства – 1,5 килограмма в час (преимущественно вода);
- выход готовой продукции – 1 килограмм в час алмазов (в форме нанодеталей).

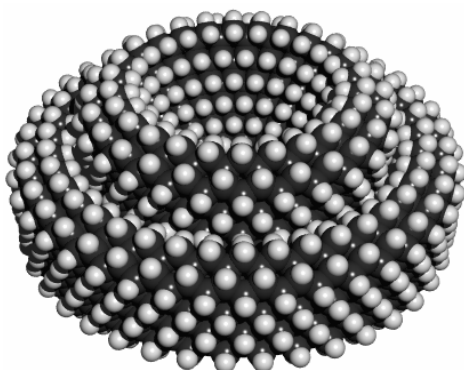


Рисунок 1.1. Наноалмазный подшипник – один из возможных продуктов массового производства «нанофабрики» Дрекслера.

Преимущественно механистические представления о нанотехнологиях быстро получили широкое распространение в обществе также благодаря выходу на экраны в 1966 году кино-триллера «Фантастическое путешествие» и первой публикации в том же году одноименного романа писателя-фантаста А. Азимова, основанного на сценарии этого фильма (Asimov, 1966; Азимов, 1993). В фильме содержатся красочные картины захватывающих приключений экипажа микроскопической (наноразмерной) подводной лодки, которую ввели в кровь больного ученого для того, чтобы разрушить тромб в одном из сосудов головного мозга.

До сих пор никто не смог опровергнуть принципиальную возможность построения манипуляторов-нанороботов, но и никому пока не удалось создать такие механизмы.

Еще в 1959 году, сразу после своей знаменитой лекции, Фейнман обещал выдать денежные премии по 1000 долларов из личных средств за реальные достижения в этом направлении. Первая из премий полагалась за создание работающего электромотора, ни один из размеров которого не превышал 1/64 дюйма, вторая – за воспроизведение печатного текста в масштабе 1/25000 (размер, достаточный для воспроизведения всей многотомной Британской Энциклопедии на булавочной головке). Как быстро выяснилось, оценки размеров микромира у физика-теоретика оказались неоправданно завышенными и далекими от реальных требований нанотехнологий. Премию за электродвигатель пришлось выдать уже в 1960 году инженеру, использовавшему стандартные технологии ювелирного производства. Вторая премия была выдана в 1985 году за печатный текст, изготовленный в стандартном электронно-пучковом устройстве.

Более реалистичные требования к характеристикам наномеханических устройств были сформулированы в условиях Большой Премии имени Фейнмана, предложенной в 1993 году американским Институтом Предвидения и Формирования Будущего (Foresigh Institute). Для получения Премии требуется выполнение двух задач:

- сконструировать, изготовить и продемонстрировать работу механической «руки» для манипулирования отдельными атомами и молекулами, которая в исходном состоянии размещается в кубе со стороной не более 100 нанометров;

- сконструировать, изготовить и продемонстрировать работу вычислительного устройства, которое может быть размещено в кубе со стороной не более 50 нанометров. Устройство должно быть способно осуществлять операции сложения любых двух 8-битовых двоичных чисел.

До настоящего времени, перечисленные задачи никогда не были выполнены и Большая Премия имени Фейнмана пока никем не востребована. Одна из разрабатывавшихся конструкций показана на рисунке 1.2 (Merkle, 1994). Для манипуляции атомами, нано-«рука» оборудована зондом сканирующего туннельного микроскопа (см. главу 2).

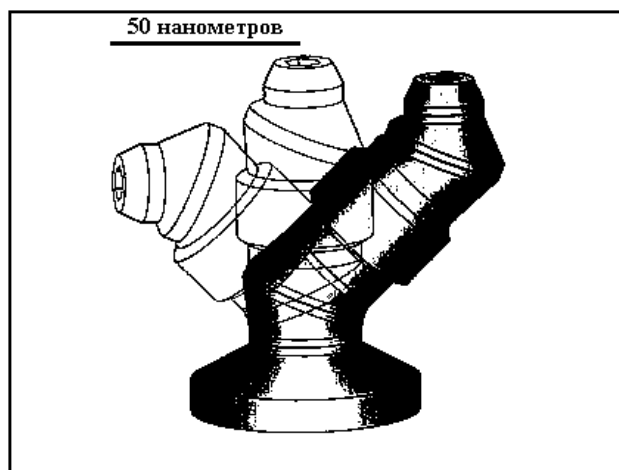


Рисунок 1.2. Вариант конструкции механической нано-«руки» - молекулярного манипулятора (Merkle, 1994).

Отметим, что изложенные Фейнманом в упомянутой лекции 1959 г. идеи о способах создания и применения наноманипуляторов практически текстуально совпадают с пророческими идеями из фантастического рассказа известного советского писателя Б.С. Житкова «Микроруки», опубликованным в 1931 (Житков, 1982).

«Нельзя ли движение моих рук, шевеление каждого из моих десяти пальцев передать в полной точности, но во сто раз меньшем виде?Я сделаю маленькие руки, точную ко-

нию моих - они будут в двадцать, тридцать раз меньше, на них будут гибкие пальцы, как мои, они будут сжиматься в кулак, разгибаться, становиться в те же положения, что и мои живые руки. И я их сделал. Мало того, яснабдил их механизмом, который двигал этими маленькими пальчиками в точности по моему приказу. Я всё это управление привёл к перчаткам, к особым перчаткам <...> Мне вдруг ударила в голову мысль: а ведь я могу сделать микроруки к моим маленьким рукам. Я могу для них сделать такие же перчатки, как я сделал для своих живых рук, такой же системой соединить их с ручками в десять раз меньше моих микрорук, и тогда... у меня будут настоящие микроруки, уже в двести раз они будут мельчить мои движения. Этими руками я ворвусь в такую мелкоту жизни, которую только видели, но где ещё никто не распоряжался своими руками <...> Я хотел сделать истинные микроруки, такие, которыми я мог бы хватать частицы вещества, из которых создана материя, те невообразимо мелкие частицы, которые видны только в ультрамикроскоп. Я хотел пробраться в ту область, где ум человеческий теряет всякое представление о размерах - кажется, что уж нет никаких размеров, до того все невообразимо мелко...»

В другом гораздо более известном произведении русского писателя Н. Лескова «Левша», опубликованном в ещё в 1881 году, есть любопытный фрагмент: «Если бы, - говорит, - был лучший мелкоскоп, который в пять миллионов увеличивает, так вы изволили бы, - говорит, - увидеть, что на каждой подковинке мастерово имя выставлено: какой русский мастер ту подковку делал».

Увеличение в 5000000 раз способны обеспечить только самые современные электронные и атомно-силовые микроскопы, считающиеся основными инструментами нанотехнологий (см. главу 2), таким образом, литературного героя Левшу можно считать первым в истории нанотехнологом (рисунок 1.3).

Механистические представления о том, что нанотехнологии обязательно связаны с использованием микроскопиче-

ских механизмов и нано-роботов, получили распространение и среди работников нефтегазовой промышленности. В популярных материалах Интернета можно встретить захватывающие описания того, как в скором времени нанороботы – нефтяники будут патрулировать поры и каналы нефтяных и газовых пластов, следить за потоками углеводородов и решать, как улучшить отдачу пласта (рисунок 1.4).



Рисунок 1.3. Российский приоритет в практическом применении нанотехнологий.

Находящиеся в разных частях пласта нанороботы будут обмениваться информацией. Они будут управлять друг другом, и решать, в каких зонах нужно усилить отбор нефти, а в каких форсировать заводнение. Более того, концепцию нанороботов отстаивали некоторые авторы и на научно-технических конференциях нефтегазового профиля (Sakhawat, 2004; Bhat and Singh, 2006).



Рисунок 1.1.4 «Нанонефтяник»
(рисунок с сайта [http:// www.thelensflare.com/gallery/p_nanobot_223.php](http://www.thelensflare.com/gallery/p_nanobot_223.php)).

В действительности же, наноразмерные роботы и механизмы в понимании Фейнмана, Дрекслера и Азимова по крайней мере на сегодняшний день, по-прежнему остаются фантастичными.

1.2. Существующие классификации нанобъектов и наноматериалов

К нанобъектам принято относить структуры с размерами от десятых долей до сотен нанометров ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м.}$, а приставка «нано-» произошла от греческого слова ΝΑΝΟΣ – «карлик»). Часто употребляемое определение нанотехнологии как комплекса методов работы с объектами размером менее 100 нанометров (Taniguchi, 1974; Белявский, 1998) недостаточно точно. С одной стороны, некоторые «нано-свойства» могут быть присущи индивидуальным частицам и с размерами вне указанного диапазона - до нескольких сотен нанометров (Тодуа, 2007), с другой стороны, объектом нанотехнологий могут быть и макроскопические материалы, структура которых контролируется создаётся с разрешением на уровне отдельных атомов и молекул.

Как в отечественной, так и в зарубежной литературе встречаются значительно отличающиеся друг от друга классификационные перечни нанобъектов и наноматериалов.

Так, в одном из учебных пособий (Андриевский и Рагуля, 2005) перечисляются следующие разновидности наноматериалов: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. К наиболее распространенным консолидированным наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий. Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов связаны прочными межзеренными прослойками. Широкий класс об-

разуют связанные нанопористые материалы с размерами пор, как правило, менее 100 нм. Наконец, супрамолекулярные структуры — это наноструктурированные материалы, получаемые в результате образования слабых нековалентных связей между молекулами и их ансамблями. В дополнение к наноматериалам, в особый класс выделяют наночастицы и нанопорошки (ультрадисперсные порошки) — малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Авторы классификации отмечают, что понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но следует иметь в виду возможный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок - это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в кластеры, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов (по разным данным, примерно до 2000 – 10000).

Согласно недавним рекомендациям 7-ой Международной конференции по наноструктурированным материалам (Висбаден, Германия, июнь 2004 г) выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

К «нанокластерам» относят частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов, в то время как «наночастицы» диаметром от 5 до 100 нм состоят из 10^3 - 10^6 атомов. Нитевидные и пластинчатые наночастицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих «критическую» величину 100 нм, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии.

Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В частности, к протяженным двумерным наноструктурам относят тонкие пленки, у которых доля поверхностных атомов или молекул сравнима или преобладает над долей атомов или молекул, принадлежащих объему (Марголин и Шишов, 2006).

Глава 2. СОВРЕМЕННОЕ «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ» НАНОТЕХНОЛОГИЙ МЕХАНОСИНТЕЗА

Первым «сборочным механизмом» нанотехнологий можно считать сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), который был сразу же воспринят как «глаза» и «руки», необходимые для активного управления атомными и молекулярными структурами. За СТМ последовала серия других зондовых микроскопов – атомно-силовых (АСМ), магнитных, оптических, позволяющих не только видеть одиночные атомы и наночастицы, но и целенаправленно перемещать их, манипулируя ими как блоками, выстраивая новые, не виданные до сих пор наноструктуры (Неволин, 1996; Миронов 2004; Bonnell, 2000).

Сканирующий туннельный микроскоп в 1981 году впервые продемонстрировали Герд Бинниг (Gerd Binnig) и Хайнрих Рёпер (Heinrich Rohrer) из лаборатории IBM в Цюрихе. С помощью этого устройства были получены поразившие всех изображения атомной структуры поверхности монокристалла кремния (Binnig and Rohrer, 1982; Binnig et al., 1983; Кудейт, 1988; Далидчик и Шуб, 2006) – рисунок 2.1. Создание СТМ стало возможным благодаря развитию технологий изготовления зондов, заостренных до единичного атома. На рисунке 2.2 показана первая манипуляция атомами, произведенная сотрудниками компании IBM в 1989 году (Eigler and Schweizer, 1990). На никелевой подложке с использованием СТМ авторам удалось выложить наноразмерный логотип компании, составленный их атомов ксенона.

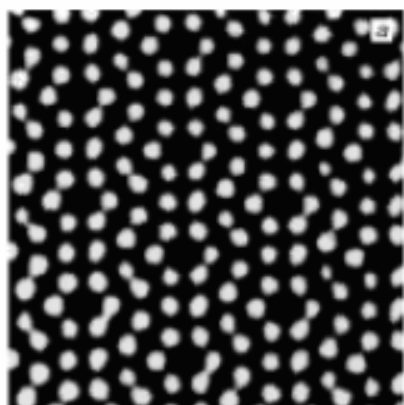


Рисунок 2.1. СТМ – изображение поверхности 7x7 атомных структур на поверхности кристалла Si(111) (Binnig and Rohrer, 1982).

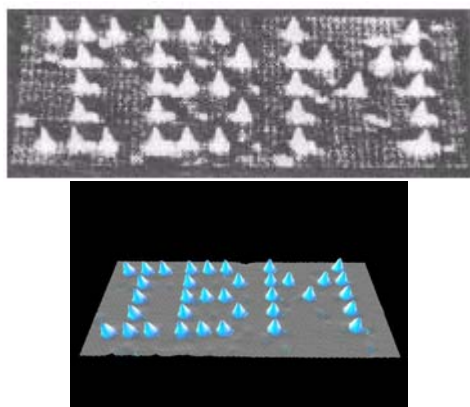


Рисунок 2.2. Атомы ксенона на никеле. Первый результат манипуляции отдельными атомами с использованием сканирующего туннельного микроскопа.

Развивая идеи, заложенные в СТМ, в 1986 году Герхард Бинниг, Калвин Куэйт и Кристофер Гербер создают атомно-силовой микроскоп (АСМ), благодаря которому были преодолены некоторые ограничения, присущие СТМ (Binnig et al., 1986; Арутюнов и Толстихина, 1999а, 1999б). В свою очередь АСМ стал родоначальником широкого семейства сканирующих зондовых устройств и использующих их технологий, которое продолжает увеличиваться и по сей день. В том же 1986 году Г. Бинниг и Х. Рёерер были удостоены Нобелевской премии в области физики за открытие принципа туннельной, атомно-силовой и световой сканирующей микроскопии (Бинниг и Рёерер, 1988; Binnig and Rohrer, 1987).



Рисунок 2.3. Два основных типа сканирующих зондовых микроскопов: *а* – одна из последних моделей атомно-силового микроскопа, *б* – одна из первых моделей отечественного сканирующего туннельного микроскопа STM-4 (1993 г.).

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) – таково общее название такого типа устройств (см. рисунок 2.3) – используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, вклю-

чающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности. Не менее эффективно применение СЗМ-технологий для построения трехмерных изображений – от атомов до микронных объектов.

Сканирующий зондовый микроскоп – это инструмент со множеством возможностей. С его помощью можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном, охватывающим традиционные «сферы деятельности» оптических и электронных микроскопов. Это также и профилометр с беспрецедентным разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп может измерять такие физические свойства, как, например, проводимость поверхности, распределение статических зарядов, магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др. Современные приложения СЗМ весьма разнообразны (Sarid, 1991; Howland and Benatar, 2000; Salmeron, 1993; Суслов и Чижик, 1997; Рыков, 2001).

Изображения, получаемые с помощью СЗМ, относятся к разряду создаваемых микроскопическими методами образов, которые достаточно легко интерпретировать. В случае электронного или оптического микроскопа принцип получения изображения базируется на сложных электромагнитных дифракционных эффектах. Поэтому иногда могут возникнуть затруднения при определении, является ли некоторый элемент микрорельефа поверхности выступом или впадиной. Напротив, СЗМ регистрирует истинно трехмерные параметры. На СЗМ-изображении выступ однозначно предстает выступом, а впадина ясно видна как впадина. На получаемых при помощи оптических или электронных микроскопов изображениях, например, плоского образца, состоящего из чередующихся отражающих и поглощающих участков, могут возникать искусственные изменения контрастности. СЗМ практически безразличен к изменениям оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности.

В настоящее время в мире в широком ассортименте выпускаются СЗМ и принадлежности к ним. Среди наиболее

известных фирм можно назвать Digital Instruments, Park Scientific Instruments, Omicron, Topometrix, Burleigh и др. Цены на СЗМ-устройства промышленного производства колеблются в широких пределах – от 8 тысяч долларов за простейший АСМ, до 100–200 тысяч долларов и выше, в зависимости от комплектации и спектра решаемых задач. Изготавливаются СЗМ также в России (фирмы Nanotechnology MDT, НТЕ, Завод ПРОТОН-МИЭТ) и Республике Беларусь (ИММС НАНБ).

Терминология, сложившаяся в сканирующей зондовой микроскопии, несет на себе отпечаток своего англоязычного происхождения. Для большинства терминов несложно найти русский эквивалент, однако достаточно часто можно слышать и читать, к примеру, не “острие”, а “тип”, не “консоль”, а “кантилевер”, появившиеся от непосредственного прочтения английских “tip” и “cantilever”. Некоторую неопределенность вносят в терминологию появляющиеся в последнее время новые методики. Так, фирма Digital Instruments, впервые реализовавшая в своих устройствах “режим обстукивания”, зарегистрировала само название этого режима как торговую марку – Tapping Mode®. В итоге сходные режимы в СЗМ других фирм, остающиеся по сути тем же процессом, называются иначе.

Все СЗМ содержат компоненты, схематично представленные на рисунке 2.4 (Howland and Benatar, 2000). В конструкции каждого конкретного сканирующего зондового микроскопа есть некоторые отличия. В комплекте прибора могут присутствовать дополнительные устройства, позволяющие модифицировать базовый блок для решения специальных задач. Однако общая структура СЗМ остается более или менее одинаковой. В состав СЗМ-комплекса обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные, производит на их основе построение СЗМ-изображения и, кроме того, позволяет обрабатывать полученное изображение, без чего подчас бывает трудно или вообще невозможно проанализировать наблюдаемую картину.

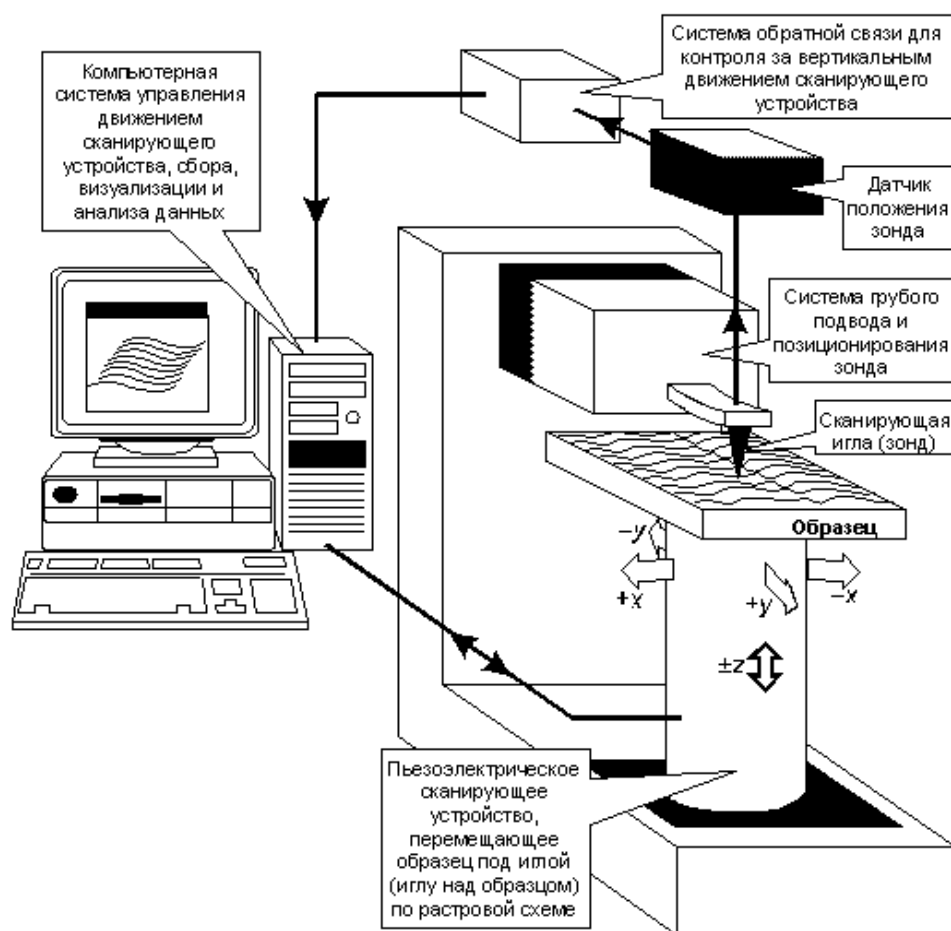


Рисунок 2.4. Общая схема сканирующего зондового микроскопа.

АСМ и СТМ являются на сегодня наиболее распространенными в практике СЗМ-технологиями. Тем не менее, большинство промышленно выпускаемых устройств обычно разработаны таким образом, что для добавления к прибору новых функций и возможностей достаточно переоснастить его основной блок, заменив отдельные небольшие части. Иногда единственным необходимым изменением является переключение из одного режима в другой непосредственно в обслуживающей компьютерной программе.

Сканирующий туннельный микроскоп

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. Как упомянуто выше, СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением.

Принцип действия СТМ довольно прост, но кардинально отличается от всех предшествующих методик, применявшихся в физике поверхности. Тонкое металлическое острие (рисунок 2.5, а), смонтированное на электромеханическом приводе (X, Y, Z-позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 2.5, б).

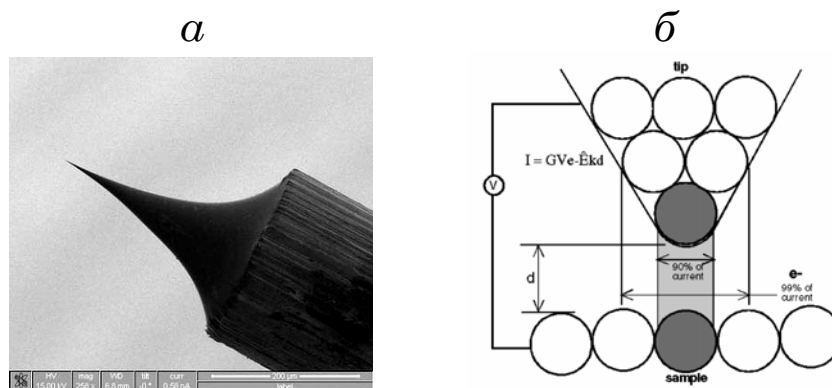


Рисунок 2.5. Игла-зонд силового туннельного микроскопа: а – микрофотография, увеличение 258х; б – схема взаимодействия с поверхностью образца.

Физический принцип, положенный в основу работы СТМ, относится к области явлений квантовой механики и заключается в возникновении туннельного тока между *крайним атомом зонда* и ближайшим атомом образца. Процесс туннелирования электронов происходит при перекрытии волновых функций крайнего атома острия сканирующей иглы и поверхности. Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние менее 1 нм, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В) напряжения смещения V_s через вакуумный промежуток δz начинает протекать туннельный ток I_t . Величина туннельного тока пропорциональна вероятности прохождения электроном, находящимся на уровне Ферми, потенциального барьера (рисунок 2.6, а):

$$I_t \sim V_s \exp(-2K\delta z), \quad (2.1)$$

где $K=(2m\Phi)/\hbar$; m – масса электрона проводимости; Φ – характерная работа выхода электрона; \hbar – постоянная Планка.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния придает СТМ очень высокую чувствительность. Малым изменениям расстояния от иглы до образца δz отвечают резкие (экспоненциальные) изменения туннельного тока I_t (предполагается, что напряжение V_s поддерживается постоянным). В силу этого чувствительность туннельного сенсора достаточна, чтобы зарегистрировать изменения высот менее 0,1 нм, и, следовательно, получить изображение атомов на поверхности твердого тела. Кроме того, высокую чувствительность СТМ определяет и сама конструкция зонда, взаимодействующего с исследуемым объектом через единичный атом, расположенный на острие.

Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на индивидуальных атомах, при сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z (рисунок 2.6, б) можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне.

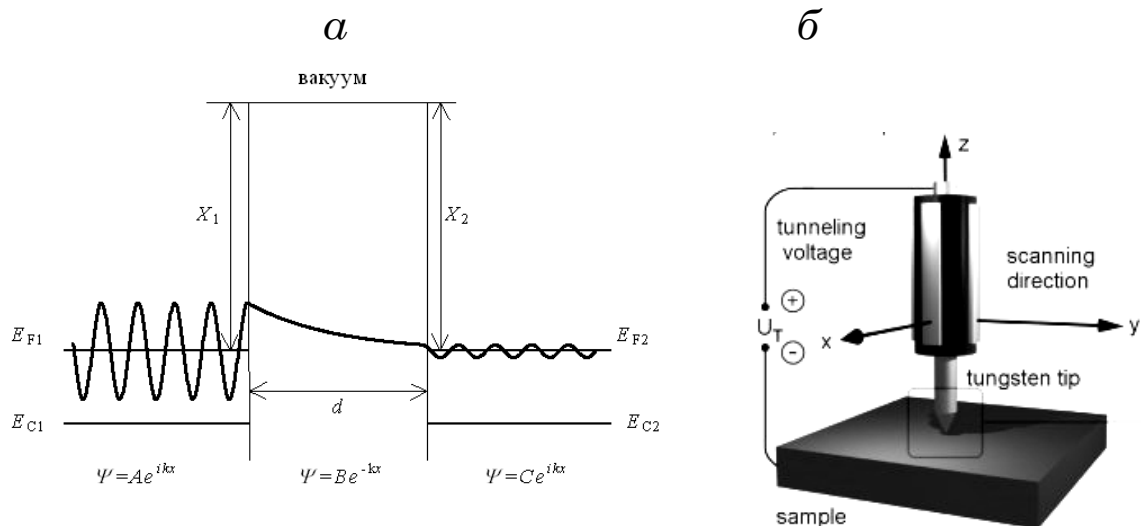


Рисунок 2.6. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа: *а* — зонная диаграмма туннельного контакта двух проводников и огибающие волновые функции электронов в металле и в барьере; *б* — макроскопическая схема работы СТМ.

Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений непроводящих материалов СТМ дать не может.

Основное приложение СТМ – это измерения топографии. Именно благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности СТМ способен формировать изображения поверхностей с субангстремной точностью по вертикали и атомным латеральным (т.е. в горизонтальном направлении) разрешением. На рисунке 2.7 представлены результаты СТМ-измерений различных поверхностей.

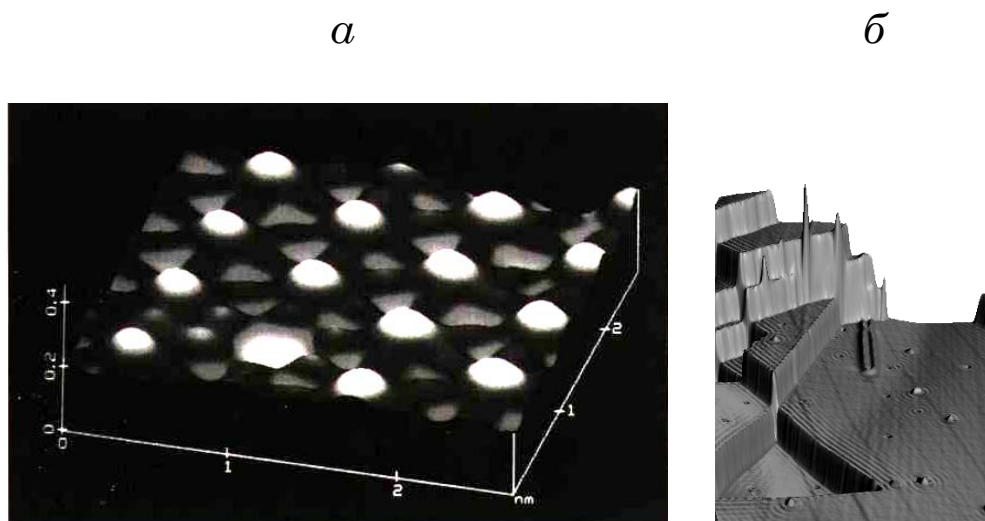


Рисунок 2.7. Результаты СТМ-измерений: *а* – атомы йода на поверхности платины, стрелкой указано отсутствие атома йода в одной из ячеек решетки; *б* – полированная поверхности медной детали.

Существуют два варианта конструкции СТМ с различными режимами сканирования образцов (Howland and Venatar, 2000). В режиме постоянной высоты острое иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется. Исходя из данных о величинах тока туннелирования, промеренных в каждой точке сканирования поверхности образца, строится образ топографии. В режиме постоянного тока визуализация топографии осуществляется на основании данных о величине вертикальных перемещений сканирующего устройства.

У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх и вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких поверхностей. В режиме по-

стоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) является, наряду с измерениями топографии, другой важной областью приложения СТМ. В первом приближении образ, составленный из значений тока туннелирования, отражает топографию поверхности образца. Если же говорить более точно, туннельный ток соответствует *электронной плотности состояний поверхности*. В действительности, СТМ регистрирует количество заполненных или незаполненных электронных состояний вблизи поверхности Ферми в диапазоне значений энергии, определяемом прикладываемым рабочим напряжением. Можно сказать, что СТМ измеряет скорее *не физическую топографию*, а поверхность постоянной *вероятности туннелирования* (Куейт, 1988; Howland and Benatar, 2000; Weisendanger, 1994). На рисунке 2.8 показан СТМ-отображение изменений плотности электронных состояний атомов железа, формирующих на кристалле меди-111 при температуре 4К «квантовый коралловый риф» диаметром 14,3 нм.

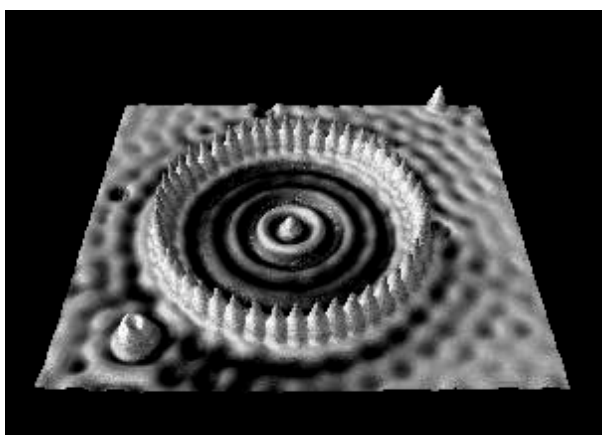


Рисунок 2.8. СТМ-отображение изменений плотности электронных состояний. Атомы *Fe* на кристалле *Cu(111)*, 4К.

Чувствительность СТМ к локальной электронной структуре может вызвать затруднения, если необходимо картографировать топографию (т.е. получить изображение рельефа поверхности). Например, если какой-то участок образца окислен, то, когда острое сканирующей иглы попадет на него, туннельный ток резко уменьшится. СТМ, работающий в ре-

жиме постоянного тока, даст команду острию приблизиться к поверхности, чтобы поддержать установленную величину тока туннелирования. В результате острие может углубиться в поверхность. В то же время, чувствительность СТМ к электронной структуре может быть огромным преимуществом. Более традиционные спектроскопические методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия или инверсная фотоэмиссионная спектроскопия, детектируют и усредняют данные, исходящие с относительно большой площади размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров в поперечнике. СТМ, наоборот, может получать спектры с площадей, сравнимых по размерам с отдельными атомами.

Электронная структура атома зависит от его сорта, а также от его местного химического окружения (сколько вокруг него атомов, какого они типа и как симметрично распределены). Исследование зависимости сигнала СТМ от местной электронной структуры поверхности известно как сканирующая туннельная спектроскопия.

СТС охватывает ряд методов: получение “топографических” (в режиме постоянного тока) изображений с использованием различных рабочих напряжений и сравнение их; получение “токовых изображений” (в режиме постоянной высоты) при различных зазорах; варьирование рабочего напряжения при позиционировании острия над интересующим элементом топографии с одновременной регистрацией тока туннелирования.

В последнем случае получают вольт-амперные характеристики электронной структуры в данной точке. Можно настроить СТМ для снятия вольт-амперных кривых в каждой точке сканирования, создавая, таким образом, трехмерную карту электронной структуры. Используя синхронизированный усилитель, можно непосредственно получать кривые зависимостей dI/dU (проводимость) или dI/dz (рабочая функция – изменение тока при изменении зазора) от напряжения U . Всё это методы зондирования местной электронной структуры поверхности с применением СТМ.

Атомно-силовой микроскоп

Атомно-силовые микроскопы (АСМ) появились как развитие СТМ-технологии, однако заложенные в них совершенно иные принципы позволяют исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, а также изоляторов, т.е. непроводящих электрический ток (Binnig et al., 1986; Howland and Benatar, 2000; Meyer, 1992; Арутюнов и Толстихина, 1999а, 1999б). АСМ зондируют поверхность образца острой иглой длиной 1–2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли (кантилевера) – см. рисунок 2.9, справа. Отклонения кантилевера регистрируются оптической системой с лазером.

В основу идеи АСМ положен принцип работы обычного механического профилометра с пружиной и отвесом (рисунок 2.9, слева). Повторяющий форму поверхности отвес позволяет зафиксировать высоту той или иной точки поверхности на вертикальной шкале.

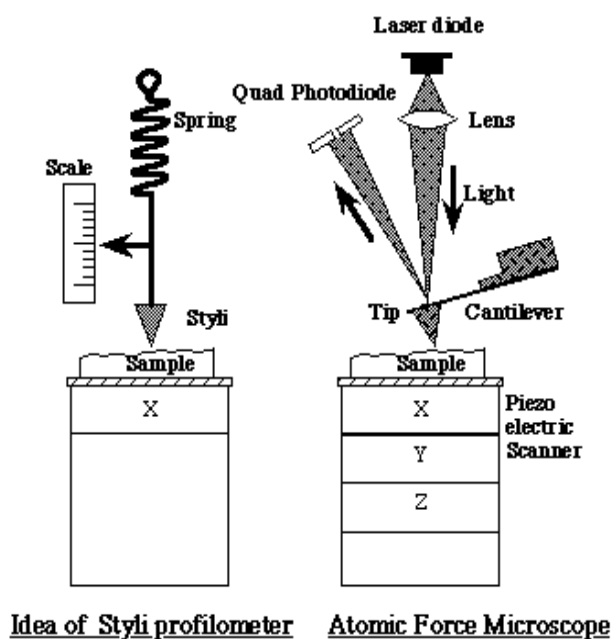


Рисунок 2.9. Принцип работы атомно-силового микроскопа (справа) и его прототипа – механического профилометра (слева).

Так же, как в механическом профилометре, в АСМ регистрируют силы (межатомные), действующие со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. На рисунке 2.10, а схематически представлена кривая зависимости по-

тенциальной энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между острием иглы и образцом.

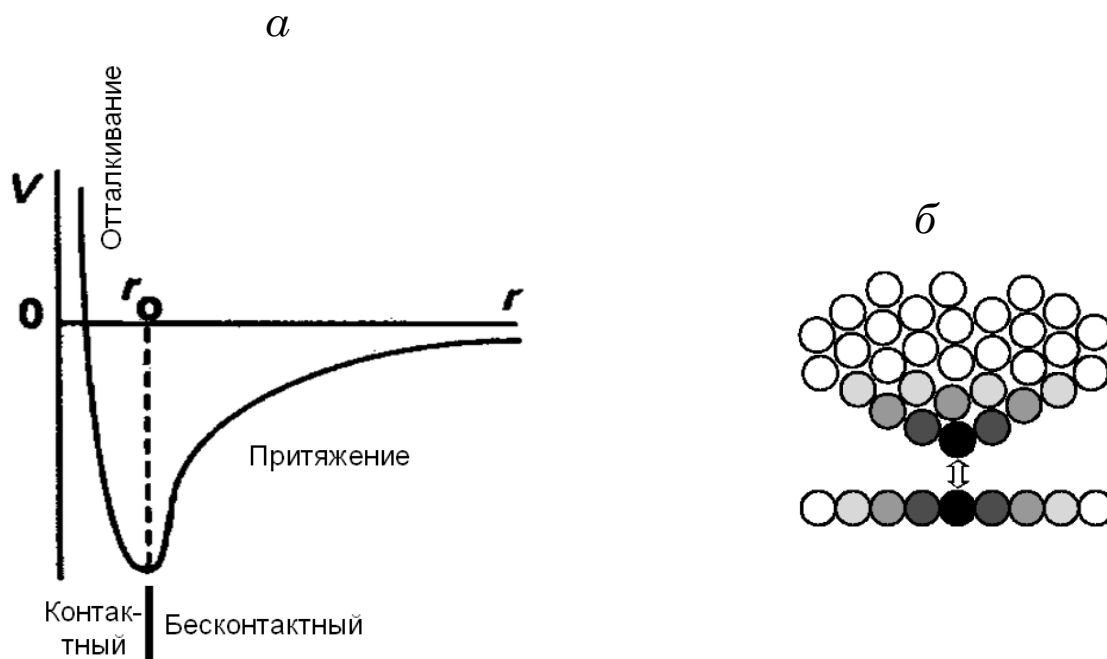


Рисунок 2.10. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов (а) и взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью в АСМ (б).

Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт. Соответственно, в АСМ используются контактный, бесконтактный режимы работы, а также их сочетание – т.н. режим “обстукивания” (Howland and Benatar, 2000; Spatz et al., 1995).

При контактном режиме, известном иначе как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий “физический контакт” с образцом. Измерительная консоль, на свободном конце которой расположена игла, обычно характеризуется низкой константой упругости, величина которой должна быть меньше, чем эффективная константа упругости, удерживающая атомы образца вместе.

Наклон кривой на графике потенциальной энергии взаимодействия в области отталкивания, или контакта, очень крутой (рисунок 2.10, *a*). Вследствие этого отталкивающая сила уравнивает практически любую силу, которая пытается сблизить атомы друг с другом. Для АСМ это означает, что если измерительная консоль прижимает острие иглы к поверхности, то консоль скорее изогнется, чем ей удастся приблизить острие к атомам образца. Даже если изготовить очень жесткую консоль, чтобы приложить огромную силу к образцу, межатомное расстояние между острием и атомами образца уменьшится ненамного - вероятнее всего деформируется поверхность образца.

Для контактного АСМ отталкивающая межатомная сила должна быть уравновешена другими усилиями. Это происходит благодаря наличию двух сил – капиллярной и консольной. Капиллярная сила – это воздействие на острие сканирующей иглы со стороны тонкого слоя влаги, обычно присутствующего на поверхностях, находящихся в обычной среде. Капиллярная сила возникает, когда происходит смачивание и адсорбированная на поверхности влага приподнимается вокруг острия. Воздействие со стороны самой измерительной консоли подобно усилию в сжатой пружине. Величина и знак (отталкивающая или притягивающая) “консольной” силы зависит от отклонения консоли и ее константы упругости. Сила, прилагаемая измерительной консолью контактного АСМ, в отличие от капиллярной является переменной. Общее усилие, прикладываемое со стороны острия сканирующей иглы к образцу, это сумма капиллярной и консольной сил. Величина суммарной силы варьируется от 10^{-8} Н (когда измерительная консоль отводится от образца почти с таким же усилием, как

вода притягивает острие к его поверхности) до более типичного рабочего диапазона в пределах $10^{-7} \dots 10^{-6}$ Н.

В бесконтактном режиме, также известном как режим притяжения, АСМ отслеживает притягивающие Ван-дер-Ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5–10 нм. На таком расстоянии электронные орбитали атомов острия сканирующей иглы начинают синхронизироваться с электронными орбиталями атомов образца. В результате возникает слабое притяжение, потому что в любой момент времени атомы острия и образца поляризованы в одном и том же направлении. В свободном пространстве эти атомы будут сближаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание, описанное выше, не станет преобладающим. Чаще всего, бесконтактные АСМ конструируются для работы в динамическом режиме.

В бесконтактном режиме работы АСМ суммарная сила между острием и образцом небольшая – обычно $\sim 10^{-12}$ Н. Эта малая сила является преимуществом при исследовании мягких и упругих образцов. Еще одно преимущество заключается в том, что такие образцы, как, например, кремниевые подложки не загрязняются при контакте с острием.

Бесконтактный режим АСМ позволяет работать с зондом, покрытым атомами, радикалами или молекулами заданного типа, что позволяет идентифицировать химические свойства поверхности образца. В качестве иллюстрации можно привести АСМ-исследования поверхности с адсорбированными на ней метил- и карбоновыми радикалами. Результаты измерений существенно зависят от характера взаимодействия молекул острия и образца (рисунок 2.11). Проведенные измерения показали кардинальное различие образов, полученных при помощи покрытого золотом зонда (А), химически обработанного и покрытого метил-группами зонда (Б) и покрытого карбоксильными группами зонда (В).

По возбуждению вынужденных колебаний консоли АСМ различают два режима – статический и динамический. Если в измерительной консоли АСМ модулируют колебания, то та-

кой режим называют динамическим, в противном случае – статическим.

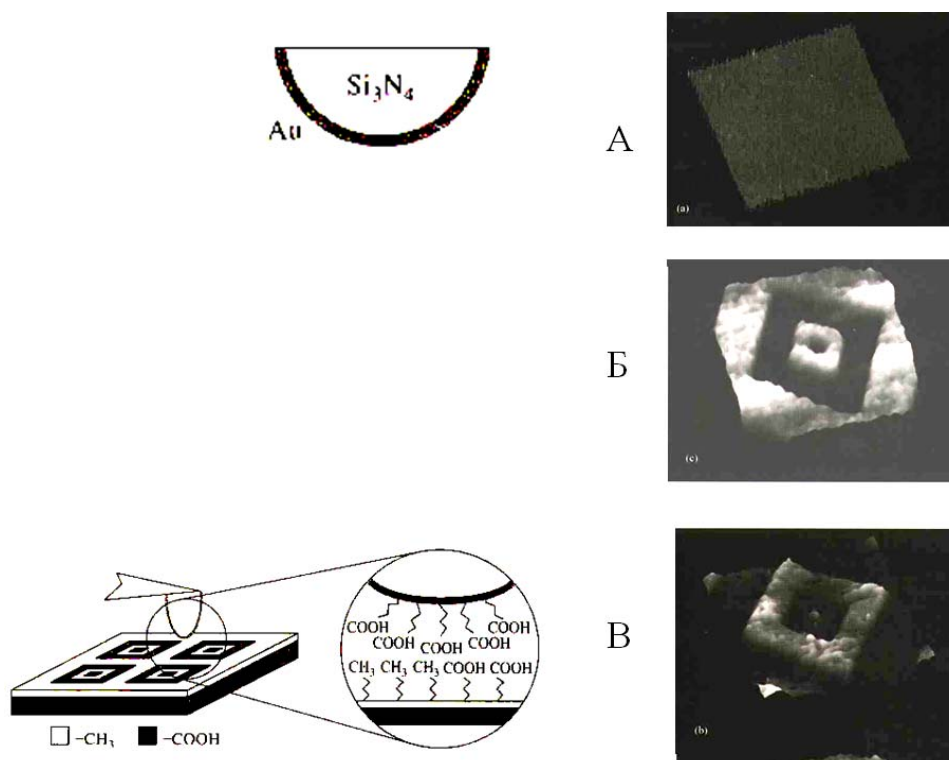


Рисунок 2.11. Чувствительность АСМ к типу взаимодействующих молекул.

В статическом режиме АСМ детектирует отклонения консоли, формируя набор данных о топографии одним из двух способов. В первом, называемом режимом постоянной высоты (его другое название – режим переменного отклонения), данные об изменениях положения консоли в пространстве могут быть непосредственно использованы для формирования образа топографии. Под постоянной высотой здесь подразумевается *неизменность расстояния* между зондирующим узлом и образцом. Режим постоянной высоты часто используется для получения изображений атомно плоских поверхностей в атомном масштабе, где отклонения консоли и, следовательно, изменения прикладываемой силы всегда будут малыми. В другом методе, который называют режимом постоянной силы, отклонение измерительной консоли используется в качестве входного параметра для системы обратной связи, которая поддерживает величину этого отклонения постоянной. В данном случае сканирующее устройство

передвигается вверх и вниз по высоте в соответствии с текущими условиями микрорельефа поверхности образца, и на основании данных об этих перемещениях формируется изображение топографии.

В динамическом режиме система АСМ модулирует механические колебания измерительной консоли на частоте, близкой к резонансной (типичные значения находятся в пределах от 30 до 300 кГц), с амплитудой в несколько нанометров. В процессе сканирования образца в динамическом режиме система обратной связи АСМ передвигает сканирующее устройство вверх и вниз, сохраняя либо амплитуду, либо резонансную частоту измерительной консоли постоянной, что позволяет поддерживать постоянным и среднее расстояние между острием и образцом. При таком методе измеряется и визуализируется поверхность постоянного градиента сил. Чувствительность схемы детектирования в динамическом режиме обеспечивает субангстремное (менее 10^{-10} м) вертикальное разрешение на изображениях.

Широкие функциональные возможности позволяют использовать АСМ для перемещения отдельных молекул и атомов, формируя на подложке новые и/или не встречающиеся в природе молекулы. Как пример, на рисунке 2.12 показана «молекула», собранная из 18 атомов цезия и 18 атомов йода. Механизм изготовления такой «молекулы» состоял в последовательном присоединении отдельных атомов к уже размещенным на подложке. Подобные методики сборки молекул часто называют «силовыми», «механомолекулярными».

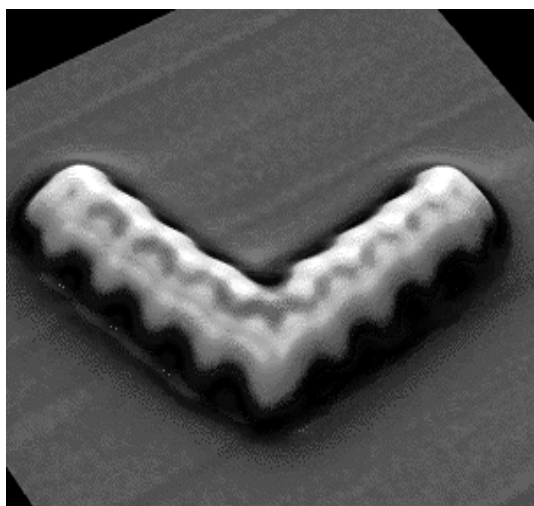


Рисунок 2.12. «Силовая сборка» молекулы с помощью АСМ.

С момента изобретения первого СЗМ-устройства было сделано и модифицировано еще несколько разновидностей СТМ и АСМ. Главным образом, отличия всех более поздних модификаций заключаются либо в специальном исполнении (для работы в специфических условиях или со специфическими объектами), либо в наличии дополнительного измерительного оборудования. В частности, в настоящее время выделяют: *латерально-силовые микроскопы* (ЛСМ), отображающие латеральные (т.е. боковые) отклонения измерительной консоли (закручивание), которые возникают в ней в плоскости параллельной поверхности образца; *магнитно-силовые микроскопы* (МСМ), отображающие пространственные вариации магнитных сил на поверхности образца; *электростатические силовые микроскопы* (ЭСМ), которые применяются для исследования распределения поверхностной плотности носителей заряда.

С помощью *сканирующей термальной микроскопии* (СТерМ) можно визуализировать локальные вариации теплофизических параметров поверхностей (Howland and Benatar, 2000). Данная методика реализуется за счет использования терморезистивного зонда, работающего в одном из двух режимов — постоянного тока или постоянной температуры.

Близкопольная сканирующая оптическая микроскопия (БСОМ) является особой разновидностью сканирующей зондовой технологии, в которой используется видимый свет (Howland and Benatar, 2000). Другое название этой методики — сканирующая световая микроскопия. Традиционно разрешение оптических микроскопов ограничено длиной волны света — примерно половиной микрона. БСОМ улучшает разрешение оптического микроскопа на порядок.

Одной из эффектных СЗМ-технологий реального производства является *наноитография*. Обычно СЗМ применяются для изучения поверхности без ее повреждения. Однако АСМ или СТМ могут быть использованы для направленной модификации поверхности путем приложения либо повышенной нагрузки в случае АСМ, либо повышенных pulsa-

ций тока в случае СТМ. Эта технология известна как нанолитография. Примеры поверхностей, которые были с помощью подобных методик модифицированы атом за атомом, появляются не только в научной литературе, но также в газетах и популярных журналах (Шермергор и Неволин, 1990). На рисунке 2.13 представлено полученное студентами изображение собаки размером 4 микрона.

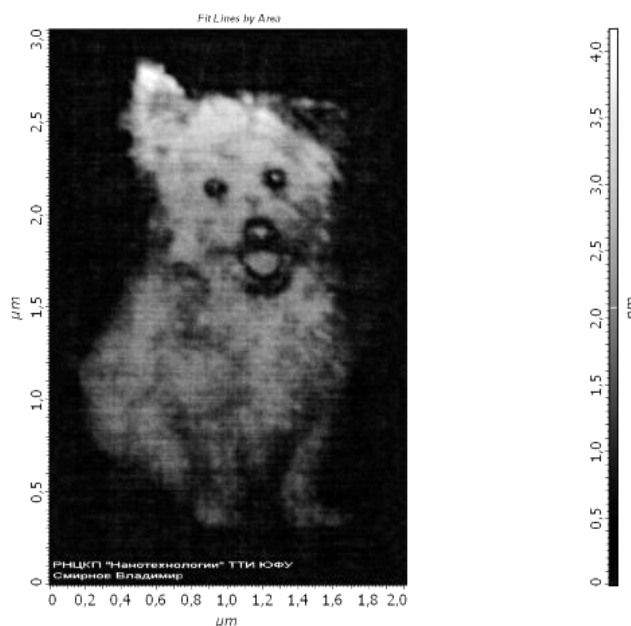


Рисунок 2.13. АСМ-изображение, полученное методом локального анодного окисления тонкой пленки титана на СЗМ. Показана возможность точного переноса изображения шаблона на поверхность подложки медом растрового локального анодного окисления.

Глава 3. «ДВЕ СУБКУЛЬТУРЫ» В РАЗРАБОТКЕ И ВНЕДРЕНИИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

3.1 Субкультура «принудительной сборки» (механосинтеза)

Первую «субкультуру» представляет Ким Эрик Дрекслер (Kim Eric Drexler), один из провидцев нанотехнологий. Важнейшим в его взглядах представляется убеждение о возможности создания «молекулярного ассемблера» (“molecular assembler”), который будет производить практически любые объекты с атомной точностью (Drexler, 1986, 1992; Дрекслер, 2000). По образованию и по опыту практической деятельности, Дрекслер - инженер, и с точки зрения инженера он трактует нанотехнологии, что объясняет специфические особенности его видения этой области.

Дрекслер, как инженер, использовал термин «молекулярные нанотехнологии», имея в виду, еще в своей самой первой публикации (Drexler, 1981), процессы массового промышленного производства. Его «молекулярный ассемблер» является, по сути, миниатюрной машиной, построенной по аналогии с роботами и сборочными линиями заводов по производству автомобилей. Некоторые авторы отмечают, что в нанотехнологических проектах Дрекслера использованы хорошо знакомые ему концепции техники и технологии современной обрабатывающей промышленности (Bensaude-Vincent, 2004).

Для Дрекслера даже в живых организмах очевидно «присутствие механических деталей и устройств», как следует из таблицы 3.1, приведенной впервые в публикации (Drexler, 1981).

Со всеми этими опорами, кабелями, крепежом, клеями, двигателями, подшипниками и т.п., живой организм в описании Дрекслера действительно подобен механизму, созданному из типовых деталей.

Таблица 3.1. Макроскопические детали и устройства и их молекулярные нано-аналоги (Drexler, 1981).

Детали, устройства	Функции	Молекулярные аналоги
Опоры, балки, оболочки	Направление усилий, сохранение положения	Мускульные волокна, целлюлоза, минеральные структуры
Кабели	Передача усилия	Коллаген
Крепеж, клеи	Соединение деталей	Межмолекулярные силы
Соленоиды, приводы	Передвижение объектов	Конформационно изменяющиеся протеины, актин/миозин
Моторы	Вращение валов	Жгутиковые двигатели бактерий
Приводы валов	Передача крутящего момента	Бактериальные жгутики
Подшипники	Поддержка движущихся деталей	Сигма - связи
Контейнеры	Сохранение жидкостей	Везикулы
Трубы	Транспортировка жидкостей	Различные трубчатые структуры
Насосы	Перемещение жидкостей	Флагеллы бактерий, мембранные белки
Транспортерные ленты	Перемещение деталей	Перемещение РНК на связанной рибосоме (частичный аналог)
Зажимы, тиски	Удержание заготовок	Центры связывания ферментов
Инструменты	Обработка заготовок	Металлокомплексы, функциональные группы
Производственные линии, конвейеры	Сборка устройств	Ферментные системы, рибосомы
Вычислительные системы управления	Сохранение и чтение программ	Системы генов

Дрекслер часто использовал метафору «молекулярных рук», манипулирующих нано-объектами и размещающих их там, где они должны выполнять требуемые функции. Весь процесс механических «молекулярных технологий», осуществ-

вляемых по жестким программам, описывался как «механосинтез» («mechanosynthesis»), то есть как «использование механического контроля для управляемого размещения молекул при создании сложных объектов» (Дрекслер 1995).

Дрекслер намеренно противопоставлял инженерно-ориентированный «механосинтез» наукоемкому химическому производству, утверждая, что обычные химические реакции чрезвычайно примитивные и «грязные» процессы:

«Химики сейчас производят сложные молекулярные структуры, беря молекулы меньшего размера, совмещая их, перемешивая, и надеясь, что соединятся правильным образом, образуя необходимый продукт. Представьте, что вы пытаетесь сделать автомобиль, отобрав нужные детали, сложив их коробку, хорошо перемешав, и надеясь, что они соединятся вместе, образуя работоспособную машину. Вам придется признать, что для успеха желательно использовать робота, механическую руку или что-то в этом роде» (Дрекслер, 1995).

3.2. Субкультура «самосборки» (супрамолекулярного химического синтеза)

Вторую «субкультуру» представляет Ричард Эрретт Смолли (Richard Errett Smalley), до своей кончины в 2005 году занимавший пост профессора химии, физики и астрономии Университета Райса в Хьюстоне, штат Техас, США. В 1996 году Р.Э. Смолли был удостоен Нобелевской премии по химии за открытие фуллеренов. Будучи ученым-исследователем в области химии и физики, Смолли подходил к обсуждению нанотехнологий с учетом того, что фактически может быть реализовано в контролируемых лабораторных условиях. Его подход основан не только на глубоких знаниях химических и физических теорий, но и на многолетнем опыте практических научных исследований.

Идеи Дрекслера о машинном «молекулярном нанопроизводстве» Смолли и его последователи считают старомодными и устаревшими моделями, которые должны быть заменены более современными идеями, часто заимствованными из живой

природы. Копирование машин человеческого масштаба является неадекватным и неэффективным с учетом ограничений, присущих наномасштабам. В отличие от этого, копирование молекулярных процессов живой природы представляется более перспективным.

Основным в разногласиях между Дрекслером и Смоли, как и между их последователями, является вопрос о принципиальной возможности создания «молекулярного ассемблера». Ответ Дрекслера - положительный. По его представлениям, «молекулярный ассемблер» должен быть неким механическим устройством, контролируемым компьютером (Дрекслер, 2003). Смоли не признает жизнеспособность подобных «наномашин», в принципе отрицая возможность механического управления созданием сложных атомно-молекулярных систем. В одном из своих открытых обращений к Дрекслеру (Смоли 2003b), он пишет (курсив – из публикации Bueno, 2004):

«Я вижу, вы уже покинули комнату, куда я привел Вас поговорить о *настоящей химии*, и вы снова вернулись в ваш *механический мир*. [...] Подобно тому, как вы не можете сделать юношу и девушку влюбленными, просто подталкивая их друг к другу, вы не можете создать желаемую *химически взаимодействующую структуру* из двух молекулярных объектов путем их *простого механического перемещения* с ограниченным числом степеней свободы в фиксированной системе «молекулярного ассемблера». Химия, как и любовь, требует более тонких подходов. Вы должны исполнять просто *роль гида* по отношению к молекулам реагентов, *координируя* их движение по желаемой траектории реакции, извивающейся в многомерном гиперпространстве. Я согласен, вы можете осуществить химическую реакцию, сближая молекулы «руками» робота-манипулятора, *но в подавляющем большинстве случаев это не будет та реакция, которая вам необходима*. [...] Имеется *слишком много атомов*, участвующих во взаимодействиях, чтобы обращаться с ними подобным неуклюжим способом».

Дополнительные критические замечания Смолли и Уайтсайdsa, касаются предложенной Дрекслером модели «молекулярных рук». Подобная модель вызвала скептицизм химиков, хорошо знакомых с ограничениями, накладываемыми реакционной способностью атомов и молекул. Двумя основными возражениями были (Smalley, 2001): «молекулярные пальцы», очевидно, 1) будут занимать слишком много места, препятствуя сближению, необходимому для осуществления реакций на наномасштабе (проблема «жирных пальцев», «fat fingers»), и 2) они будут «прилипать» к перемещаемым атомам и молекулам, делая невозможным отделение «строительных блоков» (проблема «клейких пальцев», «sticky fingers»).

Если чисто механический подход к молекулярной сборке не годится, то какова альтернатива? В открытом обращении к Дрекслеру (Смолли 2003b) Смолли настаивает на необходимости обращения к *химическим* концепциям сборки наноструктур:

«Для управления этими атомами необходимы некие «молекулярные наставники». Вам потребуется довольно большая группа других атомов, собранных в сложную пространственную структуру, для того чтобы активировать катализатор, удерживать молекулы реагентов и «массировать» их до тех пор, пока они не прореагируют именно желаемым способом. То есть, необходимо что-то вроде *фермента*».

Иными словами, чтобы осуществить реальное управление молекулами, крайне необходимо *химическое понимание* происходящих явлений и, вместо манипуляторов, конвейеров и компьютеров Дрекслера, *химическое умение* использования катализаторов, реагентов, и ферментов.

Джордж Уайтсайds (George Whitesides) часто использовал термин «искусство» в своих публикациях по нанотехнологиям, подчеркивая суть новых подходов. (Whitesides, 1998; Whitesides and Love, 2001). Любая подобная нанотехнология является «искусством», так как для ее осуществления требует-

ся изобретение интеллектуально-емких и нетрадиционных методов «сборки» нанообъектов. Для химиков, «рождение» нанотехнологий не явилось каким-то новым и абсолютно радикальным прорывом. Технологии «молекулярной архитектуры» в химии разрабатывали на протяжении многих веков до того как термин «нанотехнологии» стал модным. Одним из этапов на этом пути было создание (Лен, 1998; Lehn, 1995, 2004) новой отрасли науки – супрамолекулярной химии (см. главу 4).

Еще задолго до пришествия «нанотехнологий», химики знали, что свойства наночастиц значительно отличаются от свойств макроскопических объемов вещества. Например, в середине 19-го века Майкл Фарадей при исследовании коллоидов металлов в водной среде наблюдал явление, позднее названное «эффект Тиндалла» (Hedges, 1931). Взаимодействие света с взвешенными наночастицами (радиусом около 20 нм, намного меньше длины волны видимого света) определяет яркую окраску излучения, рассеянного нанокolloидами, чего не наблюдается в опытах с коллоидами макроскопических частиц. Уже на протяжении многих лет нанохимия коллоидов развивается с целью создания новых технологий химического производства (Evans and Wennerstrom, 1999).

Ученым-химикам представляется в принципе порочной сама идея Дрекслера о возможности осуществления химической реакции путем жестко программируемого механического размещения молекул реагентов в определенные положения (Whitesides, 2001). В основе их разработок – не силовой «механический ассемблер», а уже достаточно хорошо исследованные процессы *самоорганизации* (самосборки, самоассоциации) молекул (Whitesides, 1995; Zhang, 2003). «Искусство» их нанотехнологий состоит в подборе гетерогенных компонент таким образом, чтобы исходные молекулы *спонтанно* и в нужных местах образовывали необходимые наноагрегаты без какого-либо дополнительного вмешательства извне. Необходимость во внешнем силовом воздействии и программировании перемещения молекул отпадает, так как молекулы пере-

мещаются и взаимодействуют самостоятельно, а законы, описывающие поведение сложных молекулярных систем уже достаточно хорошо известны ученым.

Увлекательная перспектива описана в статье (Whitesides, 1995):

«В 21 веке, основываясь на явлениях «молекулярной самосборки», ученые предложат новую стратегию промышленного производства материалов, которые по сути будут делать себя сами. В процессах самосборки люди не принимают активного участия, в них атомы, молекулы, агрегаты молекул и другие компоненты самостоятельно организуют себя в упорядоченные, необходимым образом функционирующие объекты без вмешательства человека [...] Люди планируют процесс и они запускают его, но после этого он самостоятельно развивается по намеченному плану, либо по направлению к энергетически стабильному состоянию, либо к некоторой системе, форма и функции которой были заранее запрограммированы подбором ее частей».

Ярким примером того, что ученые уверенно овладевают искусством нанотехнологий самоорганизации, является недавно осуществленная самосборка «молекулярных колец Борромео». Кольца Борромео – с древности известная магическая фигура (рисунок 3.1, слева); в математике она является классическим топологическим объектом из трех кругов, объединенных в соединение Брунниана (Мантуров, 2001; Livingston, 1993).

Создание молекулярного агрегата, имеющего форму колец Борромео, представляет особую сложность, поскольку даже временное размыкание любого из трех колец мгновенно разрушает всю структуру. Однако, несмотря на все препятствия, процесс самосборки молекулярных колец Борромео был осуществлен несколько лет назад (Chichak et al., 2004). Исходными молекулярными «детальями» были шесть молекул тридентантного лиганда (2,6-diformylpyridine) шесть молекул бидентантного лиганда диамина и шесть ионов переходного металла Zn^{2+} (рисунок 3.1, справа). Прямая реакция лиган-

дов приводила бы лишь к смеси олигомерных продуктов, но в присутствии ионов цинка исходные компоненты координируются, создавая необходимое сочленение колец. При этом обратимость образования двойной связи $C=N$ позволяет системе не «застрять» на стадии образования олигомеров и достичь термодинамического минимума. Синтез колец Борромео несомненно представляет собой одну из вершин современной супрамолекулярной химии.

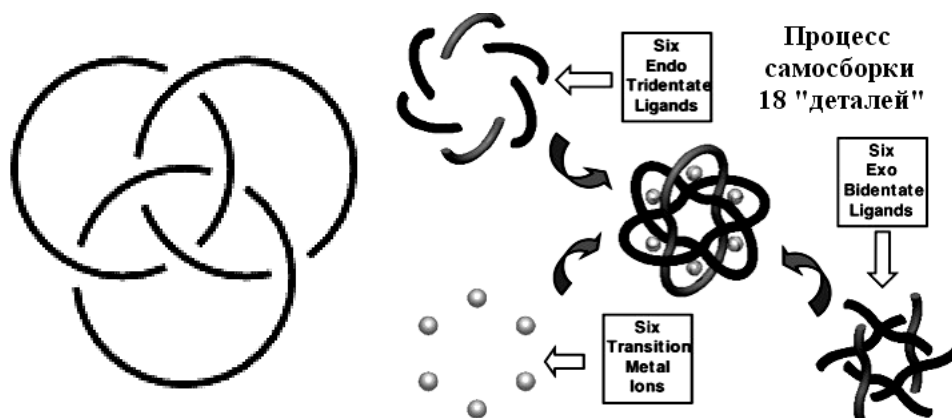


Рисунок 3.1. Слева – схема топологически сложного объекта - «кольца Борромео». Справа – самосборка агрегата подобной архитектуры из 18 молекулярных «деталей» трех различных типов (Chichak et al., 2004).

Молекулярная самосборка (самоорганизация, самоассоциация) предполагает, что «инструкции» по сборке изначально заданы наборами индивидуальных параметров молекулярных «деталей», либо содержатся в характеристиках их взаимодействий. Никакое вещество уже нельзя рассматривать как пассивный носитель, на котором информация о его характеристиках записывается лишь извне, так как самоассоциация определяется внутренними спонтанными молекулярными процессами в данном материале.

Подводя итог данной главы, отметим, что различия двух «субкультур» в области нанотехнологий не сводятся лишь к различиям в концепциях молекулярной сборки (химическая или механическая), и в практических методах ее реализации. Существенно отличаются также фундаментальные взгляды на *цели* нанотехнологических исследований. Цель Дрекслера

- атомная точность и абсолютный пространственный контроль над отдельными молекулярными реакциями. По сути, это *чисто инженерное* видение нанотехнологий. С другой стороны, целью Смолли является осуществление в сложных молекулярных системах химических процессов, управление которыми осуществляется благодаря хорошему пониманию общих особенностей межмолекулярных взаимодействий. Подобную точку зрения историки классифицируют как *научный* подход к разработке нанотехнологий (Bueno, 2004; Bensaude-Vincent, 2004).

ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Достижения супрамолекулярной химии за последние годы и перспективы ее развития обсуждались недавно на заседании Президиума Российской академии наук (Коновалов и Антипин, 2008). Было отмечено, что сейчас супрамолекулярную химию определяют как «химию за пределами молекул», изучающую ассоциацию двух и более молекул (молекулярных ансамблей), удерживаемых вместе межмолекулярными (нековалентными) силами. Одной из главных особенностей супрамолекулярных систем является способность к самоорганизации и самосборке – процессам, за счет которых существует и функционирует живая природа. Область приложения супрамолекулярной химии обширна и наиболее перспективное направление – самосборка наноразмерных частиц и устройств, имеющих большое значение для развития нанотехнологий. Методы супрамолекулярной химии - инструмент конструирования наночастиц и наноматериалов по технологии “снизу-вверх”. Среди важнейших преимуществ этих методов - самопроизвольная, практически безбарьерная самосборка и самоорганизация на принципах молекулярного распознавания; отсутствие катализаторов, экстремальных температур и давлений.

Как было отмечено в докладе по перспективам и проблемам нанотехнологий в России (Марголин и Шишов, 2006), практически все типы наноматериалов, получаемых с помощью других методов, в силу условий получения и особенностей структуры являются неравновесными. В самом общем виде удаление от равновесия и, соответственно, избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием поверхностей раздела, наличием неравновесных фаз и пограничных сегрегаций, остаточных напряжений и повышенного содержания дефектов кристаллического строения. Методы же супрамолекулярных нанотехнологий позволяют получать равновесные нанообъекты, лишённые упомянутых недостатков.

4.1 Столетняя история супрамолекулярных Нанотехнологий

Термин «супрамолекулярная химия» был введен французским ученым Ж.-М. Леном (Jean-Marie Lehn) в 1978 году (Lehn, 1978, 1995; Лен, 1998). В 1987 году Ж.-М. Лен вместе с американскими учеными - Ч.Дж. Педерсеном (Charles J. Pedersen) и Д.Дж. Крамом (Donald J. Cram), получил Нобелевскую премию по химии «за определяющий вклад в развитие химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа *хозяин – гость*».

Однако, в историческом контексте, исследования заложившие основы супрамолекулярной химии, проводились еще более ста лет назад. Так, уже в 1894 году будущий Нобелевский лауреат Герман Фишер (Hermann Emil Fischer) сформулировал (Fischer, 1984; Behr, 1994) свой знаменитый принцип самосборки молекул (молекулярного распознавания) - принцип «ключ – замок» («lock and key»), предполагающий, что в основе молекулярного распознавания лежит стерическое соответствие, геометрическая дополнительность молекул - рисунок 4.1. Некоторые другие понятия супрамолекулярной химии также давно известны. Даже термин «Übermoleküle», т.е. супер-, или сверхмолекула, был введен уже в конце 30-х годов прошлого столетия (Wolf et al., 1937) для описания более высокого уровня организации, возникающего из-за ассоциации координационно насыщенных молекул (например, при образовании димера уксусной кислоты).

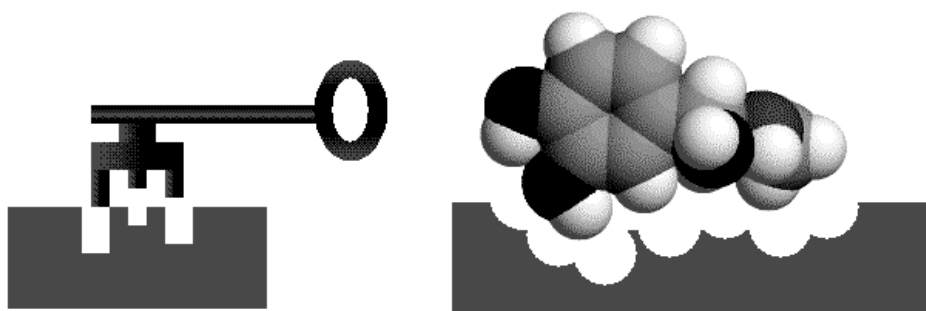


Рисунок 4.1. Самосборка «подходящих» молекул, распознающих друг друга по механизму «ключ – замок».

История исследований, впоследствии удостоенных Нобелевской премии, достаточно полно изложена в обзорах (Пожарский, 1997а; Зоркий и Лубнина, 1999; Солдатов и Терехова, 2005). Первые результаты были опубликованы в 1967 году тогда еще малоизвестным химиком Чарлзом Педерсеном (Pedersen, 1967; Педерсен, 1989). Был описан новый тип гетероциклических соединений, получивших наименование «краун-эфиры» (crown-ethers) (Хираока, 1986). Особенностью структуры этих молекул является «корона» (“crown”), содержащая несколько атомов кислорода, связанных мостиками CH_2CH_2 (рисунок 4.2). Во внутренней полости краун-эфиров, как в некоторой «емкости» способны удерживаться атомы и молекулы меньших размеров. Это свойство краун-эфиров стимулировало поиск новых соединений с лучше организованными внутренними «емкостями» для посторонних молекул — стала осуществляться идея того, что теперь называется «контейнерной химией» или химией «гость — хозяин» (Фегтле и Вебер, 1988).

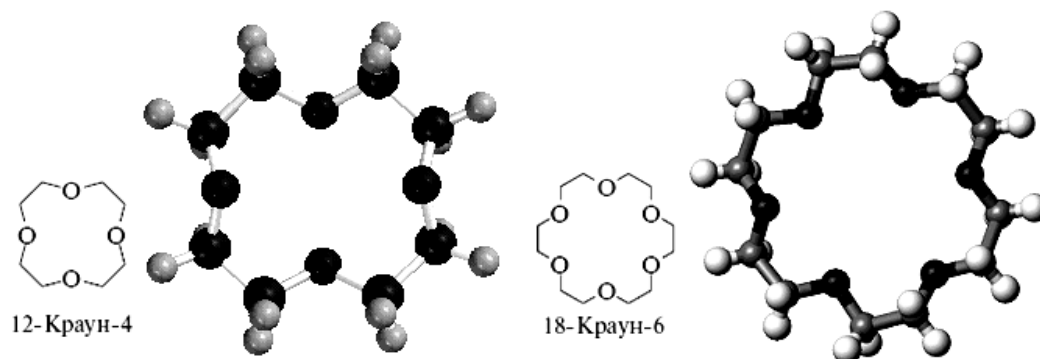


Рисунок 4.2. Структуры молекул двух краун-эфиров.

Другой лауреат Нобелевской премии, Жан-Мари Лен начал свои исследования в этой области с получения трехмерных аминоэфиров (Dietrich et al., 1969; Лен, 1998, 1999), которые были названы криптандами (cryptands). Внутренняя полость («крипта») у них защищена с трех сторон атомами кислорода, соединенными между собой и с мостиковыми азотами группами CH_2CH_2 . Больше других изучен так называемый [2.2.2]-криптанд (рисунок 4.3). Его полость хорошо подходит для размещения небольших катионов, в том числе про-

тона, ионов Na^+ и K^+ . Они удерживаются внутри полости как стенками, то есть пространственно, так и электростатическим притяжением электронных пар шести атомов кислорода и двух атомов азота. Неудивительно, что прочность соответствующих комплексов на 4-5 порядков выше, чем у комплексов краун-эфиров.

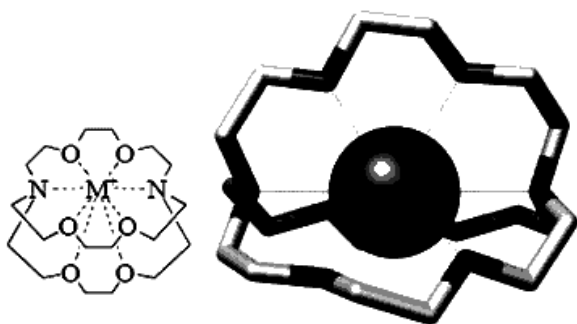


Рисунок 4.3. Структура молекулы [2.2.2]-криптанда, образующей комплекс «хозяин-гость» с ионом Na^+ .

Третий Нобелевский лауреат, Д. Крам обратил внимание на существенный недостаток краун-эфиров и криптантов – необходимость затраты энергии молекулой «гостем» на деформацию структуры молекулы «хозяина» при образовании комплекса. В результате сложных многостадийных синтезов Д. Крам получил молекулы-контейнеры, лишенные этого недостатка так называемые сферанды (рисунок 4.4) и кавитанды (от слова cavity – полость) (Cram et al., 1979; Крам, 1989). Сферанды и кавитанды – своего рода молекулярные чаши, стенки которых выложены ароматическими ядрами, а углубления, куда попадает частица-гость, – кислородными атомами. У этих чаш имеются даже ножки – метильные группы, связанные с фенилами.

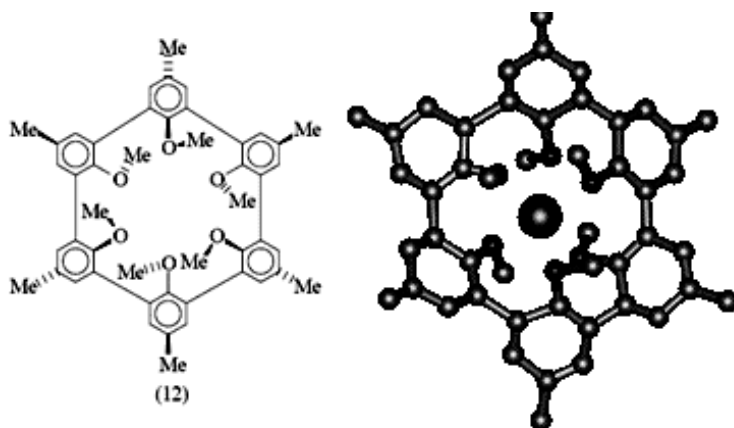


Рисунок 4.4. Структуры сферанда – молекулы «хозяина» (слева) и ее комплекса с «гостем» - ионом металла (справа).

Супрамолекулярная химия – все еще одна из самых бурно развивающихся областей химии. В связи с этим, пока не выработаны однозначные определения содержания этой дисциплины, ее основных идей и понятий (Зоркий и Лубнина, 1999).

Термин «супермолекула» появился в одной из первых статей Ж.-М. Лена (Lehn, 1973). «Супрамолекулярная химия» определялась им следующим образом: «Подобно тому, как существует область молекулярной химии, основанной на ковалентных связях, существует и область супрамолекулярной химии, химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей». Впоследствии это первое определение Ж.-М. Леном много раз редактировал – пример другого определения: «супрамолекулярная химия – это «химия за пределами молекулы», изучающая структуру и функции ассоциаций двух или более химических частиц, удерживаемых вместе межмолекулярными силами» (Lehn, 1978).

Для того чтобы писать химический объект, необходимо указать его элементы и типы связей между ними, а также пространственные (геометрические, топологические) характеристики. Объекты супрамолекулярной химии, супермолекулы, обладают такой же определенностью, как и составляющие их молекулы. Можно сказать, что «супермолекулы представляют собой по отношению к молекулам то же, что молекулы по отношению к атомам, причем роль ковалентных связей в супермолекулах играют межмолекулярные взаимодействия» (Lehn, 1985). Согласно Ж.-М. Лену, супрамолекулярную химию можно разбить на две широкие, частично перекрывающиеся, области (Лен, 1989):

химию супермолекул – олигомолекулярных частиц, возникающих в результате межмолекулярной ассоциации взаимодействующих компонентов (рецептора и субстратов) и строящихся по принципу молекулярного распознавания;

химию молекулярных ансамблей — полимолекулярных систем, которые формируются в результате спонтанной ассоциации неопределенного числа компонентов с образованием новой фазы, имеющей четко обозначенную микроскопическую

организацию и новые структурно-обусловленные характеристики (например, клатраты, мембраны, везикулы, мицеллы).

Супрамолекулярные образования могут быть охарактеризованы пространственным расположением компонентов, а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Супрамолекулярные ансамбли обладают вполне определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами, в них могут быть выделены различные типы нековалентных взаимодействий. В целом, межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы (Лен, 1998; Lehn, 1995).

Таким образом, супрамолекулярная химия позволяет рассмотреть с единых позиций все виды молекулярных ассоциатов, от наименьшего (димер) до наиболее крупных (организованных фаз) (Лен, 1998; Lehn, 1995). При этом всегда подчеркивается, что объекты супрамолекулярной химии обязательно содержат части (подсистемы), не связанные ковалентно.

Взаимосвязь молекулярной и супрамолекулярной химии Ж.-М. Лен иллюстрировал схемой (Lehn, 1978), показанной на рисунке 4.5.

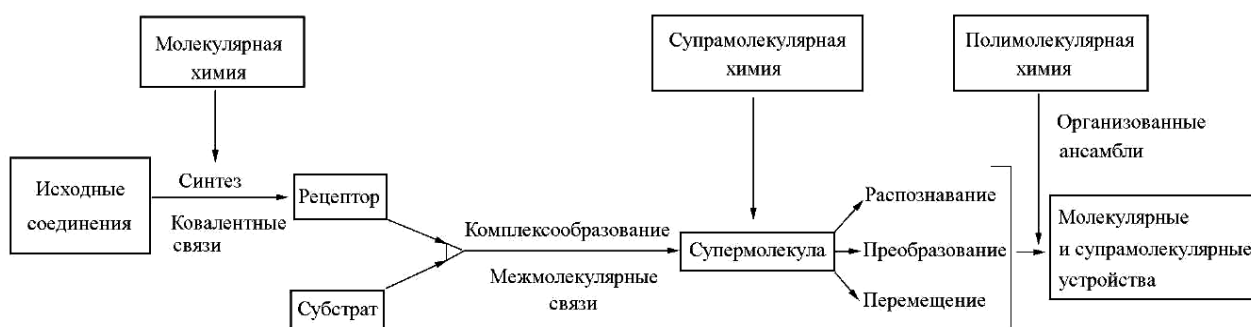


Рисунок 4.5. Схема взаимосвязи молекулярной и супрамолекулярной химии (Lehn, 1978).

С момента синтеза Ч.Дж. Педерсоном первого краун-эфира (1967 г.) и введением Ж.-М. Леном термина «супрамолекулярная химия» (1978 г.) сменилось не более двух-трех

поколений исследователей. За это время «химия за пределами молекулы» стремительно развилась в отдельную междисциплинарную отрасль науки с огромным числом исследователей и хорошо сформированными научными школами. Нет сомнений, что такая динамика сохранится в ближайшие годы, причем опережающими темпам развиваются направления, лежащие на пересечении супрамолекулярной химии с нанотехнологиями (Пул и Оуэнс, 2007). Последние достижения в супрамолекулярной химии и наиболее перспективные области ее развития связаны, прежде всего, с феноменами образования новых структур за счет так называемых «самопроцессов» - «самосборки», «самоассоциации» и «самоорганизации» (Lehn, 2002).

4.2. О самосборке, самоассоциации и самоорганизации

В широком смысле, самоорганизацию обычно понимают как любой процесс упорядочения в системе за счет внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия (Википедия, 2008).

Впервые, по-видимому, термин самоорганизация (self-organization) ввел в 1947 г. Уильям Росс Эшби (Ashby, 1947) и этот термин стали использовать в математической теории систем и в физике сложных систем. Традиционное понятие самоорганизации являлось ключевым в таких новых областях науки как «синергетика» и «неравновесная термодинамика». Основоположник синергетики Г. Хакен определил ее как математическое исследование «самоорганизующихся систем и устройств» (Хакен, 1985). С другой стороны, И. Пригожин разработал неравновесную термодинамику как метод изучения «самоорганизации в неравновесных системах (Николис и Пригожин, 1979; Гленсдорф и Пригожин, 1973) и «возникновения порядка из хаоса» (Пригожин и Стенгерс, 1986). До XXI века «синергетика» и «неравновесная термодинамика» казались монополистами на описание самоорганизации. Однако, в результате сотрудничества представителей различных на-

ук в развитии нанотехнологий выяснилось, что смысл термина «самоорганизация» в супрамолекулярной химии несколько иной, нежели в синергетике.

А. Диссипативная самоорганизация (синергетический подход).

Определение, данное Г. Хакеном в 1980-е гг. в рамках синергетики: состоит в следующем: «Самоорганизация — процесс упорядочения (пространственного, временного или пространственно-временного) в открытой системе, за счет согласованного взаимодействия множества элементов ее составляющих». При этом он перечисляет характерные свойства системы и процессов в ней: 1) система — открытая, с интенсивным обменом энергией/веществом с окружающей средой; 2) система содержит неограниченно большое число элементов; 3) имеется стационарный устойчивый режим системы, в котором элементы взаимодействуют хаотически (некогерентно); 4) макроскопическое поведение системы описывается небольшим количеством величин — параметром порядка и управляющими параметрами; 5) имеется некоторое критическое значение управляющего параметра, при котором система спонтанно переходит в новое упорядоченное (существенно неравновесное) состояние; 6) упорядоченное состояние существует только при непрерывном потоке энергии/вещества в систему.

Так как для возникновения упорядочения в подобных системах необходим приток энергии или отток энтропии, ее диссипация, И. Пригожин назвал эти системы диссипативными. По аналогии математического описания самоорганизующихся систем с теориями фазовых переходов диссипативная самоорганизация получила название фазового перехода в неравновесной системе.

Методы Г. Хакена и И. Пригожина использовались практически во всех научных дисциплинах: от физики и химии до социологии и филологии. Как отмечал Г. Хакен, принципы самоорганизации, изучаемые этой наукой, распространяются «от морфогенеза в биологии, некоторых аспектов функциони-

рования мозга до флаттера крыла самолета, от молекулярной физики до космических масштабов эволюции звезд, от мышечного сокращения до вспучивания конструкций». Как диссипативные структуры, описывали процессы градообразования и нейронные сети. Гипертрофированное использование понятий синергетики постепенно привело к тому, что любая система естественного происхождения, не принадлежащая компетенции равновесной термодинамики, стала рассматриваться как «самоорганизованная». В результате инфляции термина исчезло и в принципе необходимое использование разработанного Г. Хакеном и И. Пригожиным математического аппарата нелинейных уравнений – прикладные задачи стали анализировать лишь путем качественных, квази-философских утверждений. Характерным примером может служить «Применение принципов синергетики для описания нефтяных систем» в монографии (Туманян, 2000). Автор явно оправдывает отказ от математического аппарата неравновесной термодинамики, утверждая, что к природным нефтям неприменимо «общепринятое понятие энтропии системы, являющейся мерой упорядоченности структуры, ... вследствие чрезвычайной сложности нефтяной системы». В результате, после пространных общих рассуждений, конечный вывод о закономерностях изменения формы и размеров частиц в нефтяных коллоидах оказывается лишенным конкретного предсказательного содержания: «накопление («накачка») информации заканчивается в какой-то момент лавинообразным качественным, структурным изменением системы и переходом ее в новое устойчивое состояние для восприятия нового потока информации» ... «особенностью подобного перехода в нефтяной дисперсной системе является нарушение ... некоторых трансляционных симметрий системы».

Вероятно, именно размытие строгого смысла понятий «диссипативной самоорганизации» привело к тому, что синергетические подходы в последние годы перестали быть «модными» и все реже используются исследователями.

Б. Консервативная самоорганизация (супрамолекулярная химия)

Понятия самосборки (*self-assembly*) и самоорганизации (*self-organization*) были введены в супрамолекулярную химию Ж.-М. Леном в ходе изучения спонтанного образования неорганических комплексов, двойных геликатов (Lehn et al., 1987), т.е. для явлений упорядочения в системах высокомолекулярных соединений при *равновесных* условиях. Изучение образования сложных наноструктур без внешнего воздействия естественно потребовало описания этих явлений как процессов самоорганизации или «самопроцессов» (Зоркий и Лубнина, 1999; Пул Ч., Оуэнс Ф. 2007). Но, в отличие от синергетического подхода, эти явления происходят в условиях близких к термодинамическому равновесию (Лен, 1998; Пожарский, 1997б; Lehn, 1995; Lehn et al., 1987). Их движущей силой является минимизация свободной энергии в системе наночастиц.

Таким образом, и равновесные структурные превращения также оказались самоорганизацией. Для устранения путаницы, для обозначения феноменов упорядочения в равновесных условиях иногда используют термин «консервативная самоорганизация» (Майнцер, 1997; Третьяков, 2003; Новиков и Башмаков, 2005).

В супрамолекулярной химии (консервативная) самоорганизация означает спонтанную генерацию при заданных условиях хорошо определенной супрамолекулярной структуры из отдельных составных компонентов (Лен, 1998; Lehn, 1985; Lehn, 1995). Как утверждает Ж.-М. Лен в этих публикациях, самосборка и самоорганизация описывают два различных, но частично перекрывающихся класса явлений, причем самосборка – это более широкий термин, чем самоорганизация. Супрамолекулярная самосборка заключается в спонтанной ассоциации как минимум двух или более компонентов, приводящей к образованию или дискретных супермолекул, или протяженных полимолекулярных ансамблей (молекулярные слои, пленки и т.д.). При этом процесс ассоциации происходит за счет нековалентных взаимодействий (Lehn, 1973).

Самоорганизацию Ж.-М. Лен определяет (Lehn et al., 1987; Лен, 1998; Lehn, 1995) как упорядоченную самоассоциацию, которая:

1) включает системы, в которых возможно спонтанное возникновение порядка в пространстве и/или во времени, 2) охватывает пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок, 3) затрагивает только супрамолекулярный (нековалентный) уровень, 4) является многокомпонентной. Таким образом, самоорганизация включает взаимодействие и интеграцию, обуславливающие коллективное поведение.

Самоорганизация может происходить в растворе, в жидкокристаллической фазе или твердом состоянии, причем основными взаимодействиями между компонентами являются нековалентные - водородные связи, электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия, а также эффекты среды (сольвофобные взаимодействия).

В последние годы, взгляды Ж.-М. Лена на «самосборку» и «самоорганизацию» активно развивают и другие исследователи (Zhang, 2003; Zhang et al., 2002). В этих публикациях авторы также утверждают, что «самосборка» может быть определена как спонтанная организация отдельных компонентов в упорядоченную структуру без вмешательства человека. Отмечается, что «самосборка» чаще всего является многостадийным процессом, походящим с формированием разнообразных промежуточных структур, выявление свойств которых необходимо для управления характеристиками конечного продукта. Вновь подтверждаются выводы о том, что ключевые элементы молекулярной самосборки – 1) взаимодополняемость формы молекул компонентов (принцип «ключ-замок») и 2) наличие нековалентных взаимодействий – несмотря на «слабость» их коллективное действие может приводить к формированию очень прочных наноструктур.

4.3. О нековалентных взаимодействиях

Значительные успехи в понимании природы нековалентных взаимодействий, позволившие выяснить молекулярную структуру протеинов и ДНК, были достигнуты еще в начале 20-го века (Schalley, 2007). Краткое описание нековалентных взаимодействий можно найти в отечественных учебниках по физической и биологической химии (Кнорре и др., 1990; Кнорре и Мызина, 2002). Подробный обзор свойств важнейших нековалентных взаимодействий приведен во вводной части современной монографии по супрамолекулярной химии (Schalley, 2007).

Для сравнения, необходимо отметить, что энергии «сильных» внутримолекулярных ковалентных связей составляют несколько сотен кДж/моль, при характерных расстояниях 1,1-1,6 Å (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Типичные характеристики внутримолекулярных ковалентных взаимодействий.

Тип связи	Энергия, кДж/моль	Расстояние, Å
C-O	340	1,43
C-C	360	1,53
C-H	430	1,11
C=C	600	1,33
C=O	690	1,21

Энергии же «слабых» межмолекулярных нековалентных связей обычно варьируются в диапазоне от нескольких десятков до нескольких единиц кДж/моль (Таблица 4.2).

Соотношение энергий внутри- и межмолекулярных взаимодействий отражает часто цитируемый в публикациях по супрамолекулярной химии общий принцип иерархии сложных систем: «чем более сложна система, тем более слабые взаимодействия определяют ее поведение» (Platt, 1961, 1967).

Таблица 4.2. Типичные характеристики
межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

Типы взаимодействий	Энергии, кДж/моль
Электростатические	~5-100
Водородные связи	12-30
Катион - π	5-80
π - π стэкинг	<50
Ван-дер-Ваальс	0,4-4
Гидрофобные	<40

Принято различать несколько типов нековалентных связей. Наибольшую величину имеют электростатические взаимодействия (рисунок 4.6). Кулоновское притяжение и отталкивание характерно для атомов/молекул, обладающих электрическим зарядом. Ион – ионные взаимодействия являются самыми сильными, с энергиями связей до 100 кДж/моль и даже выше. Ион – дипольные взаимодействия несколько слабее (около 50-80 кДж/моль). Еще более слабыми (5-50 кДж/моль) являются взаимодействия между двумя диполями. Кроме того, в последнем случае важную роль играет относительная ориентация двух взаимодействующих диполей.

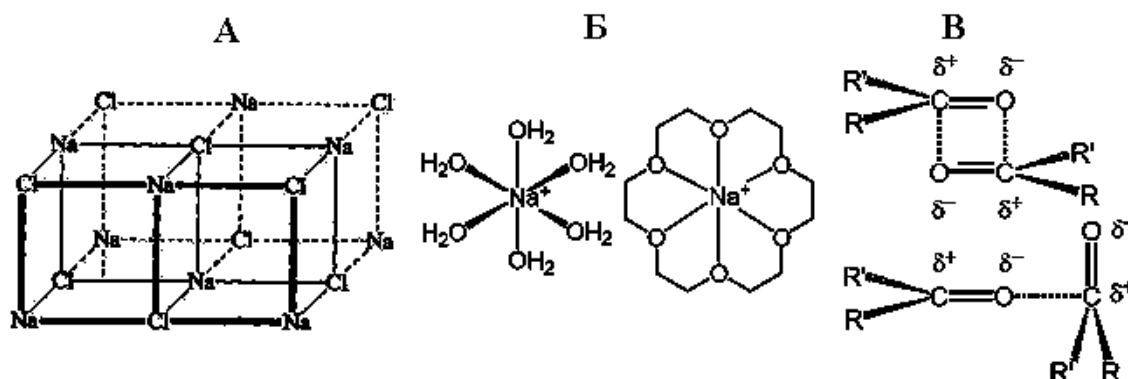


Рисунок 4.6. Разновидности электростатических нековалентных взаимодействий. А) Ион – ионные в ионном кристалле. Б) Ион – дипольные в молекулярном комплексе краун – эфира. В) Диполь – дипольные в карбонильных соединениях.

К нековалентным часто относят водородные связи (Jeffrey, 1997) имеющие решающее значение как в супрамо-

лекулярной биохимии (например, в формировании двойных спиралей ДНК) так и в формировании многих искусственных супрамолекулярных структур. Важной особенностью водородных связей является их направленный характер, который позволяет химикам контролировать геометрию молекулярных комплексов (рисунок 4.7). Различают несколько разновидностей водородных связей (Schalley, 2007). «Мощные» водородные связи (с некоторым ковалентным вкладом), имеют энергии 60-120 кДж/моль и характерные расстояния от 2,2 до 2,5 Å. Преимущественно электростатическую природу имеют «умеренные» водородные связи (15-60 кДж/моль; 2,5-3,2 Å), а также «слабейшие» водородные связи с энергиями менее 15 кДж/моль и значительными донор-акцепторными расстояниями, до 4 Å. Кроме того, диапазон углов между «мощными» связями мал (175°-180°), так что с их помощью осуществляется жесткое пространственное управление, в то время как более гибкими являются «умеренные» (130°-180°) и «слабейшие» (90°-150°) водородные связи.

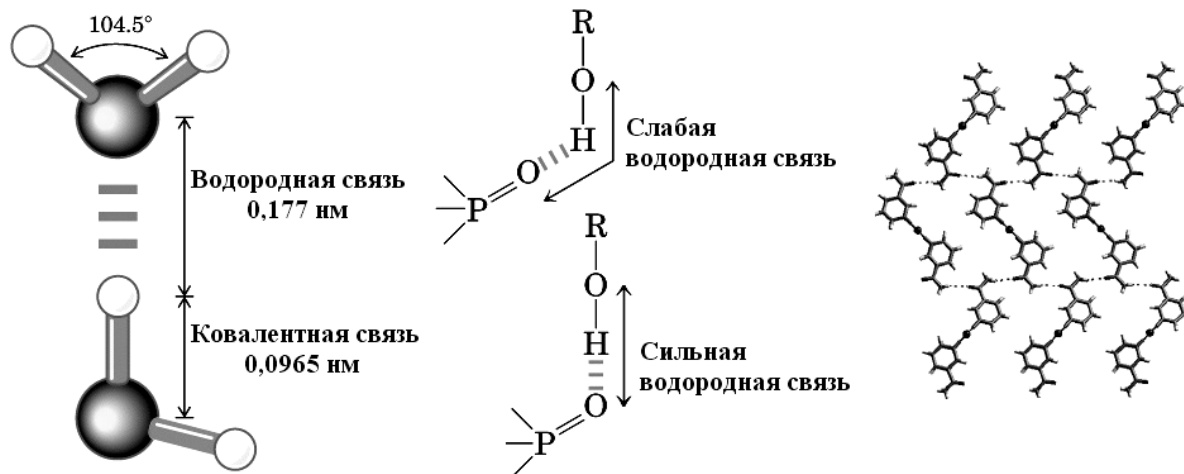


Рисунок 4.7. Слева – водородная связь между молекулами воды. В центре – ориентационная зависимость энергий водородных связей. Справа – упорядоченные надмолекулярные структуры, сформированные путем водородных связей.

Нековалентными являются также взаимодействия молекулярных π -систем с катионами или с другими π -системами. Катион- π взаимодействия (Ma and Dougherty, 1997) имеют энергии 5-80 кДж/моль и играют важную роль в биомолеку-

лах. Катионы щелочных металлов и других элементов испытывают значительные взаимодействия типа притяжения, когда они расположены над центром ароматического кольца (рисунок 4.8, А). В газовой фазе энергия связи K^+ катиона с бензолом составляет 80 кДж/моль.

Эффективно взаимодействовать π -системы могут также и с другими π -системами. Подобные взаимодействия (с энергиями 1-50 кДж/моль) обычно описывают, не переводя на русский язык англоязычный термин « π - π стэкинг» (π - π stacking). В результате π - π взаимодействий ароматические системы крупных молекул (например, порфиринов) ориентируются параллельно друг другу (face-to-face), причем наилучшая компенсация сил отталкивания достигается за счет бокового смещения центров молекул (рисунок 4.8, Б). Другим возможным случаем является взаимодействие боковых цепочек подобных молекул с ароматической системой при участии водородной связи (Levitt and Perutz, 1988; Jennings et al., 2001) – в результате формируются агрегаты типа «край к плоскости» (edge-to-face) – рисунок 4.8, В.

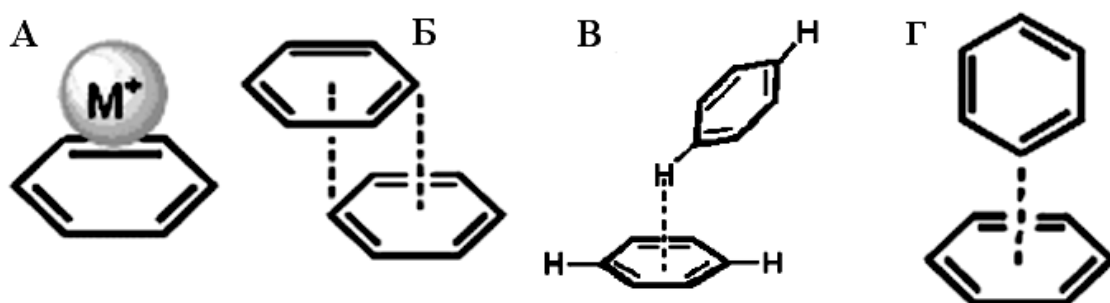


Рисунок 4.8. А – Катион- π взаимодействия. Б – π - π стэкинг типа «face-to-face». В – Формирование агрегатов типа «edge-to-face» с участием водородной связи. Г – π - π стэкинг типа «edge-to-face» в бензоле.

Из-за особенностей строения молекулярных орбиталей, молекулы с небольшими ароматическими системами (например, бензол) в результате π - π взаимодействий формируют преимущественно перпендикулярные «edge-to-face» агрегаты (Hunter and Sanders, 1990) – например, как молекулы бензола в кристаллах (рисунок 4.8, Г). Следует отметить, что при сближении ароматических молекул возможно и образование

хорошо связанных комплексов по механизму переноса заряда – подобные комплексы легко идентифицируются по характерным полосам оптического поглощения в УФ-видимом диапазоне (Ghosh and Ramakrishnan, 2004).

Среди слабейших нековалентных взаимодействий – «силы ван дер Ваальса» с энергиями не более 4-5 кДж/моль. Силы ван дер Ваальса являются суперпозицией дисперсионного притяжения (убывающего с расстоянием как r^{-6}) и обменного отталкивания (убывающего как r^{-12}) – рисунок 4.9.

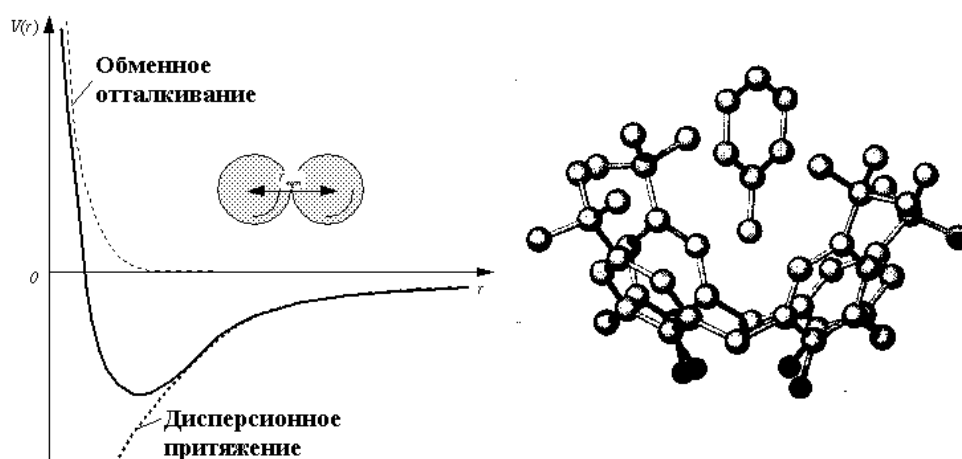


Рисунок 4.9. Слева – характерная зависимость энергии взаимодействий Ван дер Ваальса от расстояния между молекулами. Справа – молекулярный комплекс, сформированный за счет подобных нековалентных взаимодействий (Steed and Atwood, 2000).

Особый тип нековалентных «взаимодействий» составляют гидрофобные эффекты, обусловленные не индивидуальными взаимодействиями молекул друг с другом, а их коллективными взаимодействиями (минимизацией энергии) с молекулами окружающей среды (растворителя). Гидрофобные эффекты играют важную роль, например, при образовании комплексов «хозяин-гость» с циклодекстринами в водной среде (Schalley, 2007). Энтропийная природа гидрофобных эффектов состоит в том (Пчелин, 1976), что при внедрении неполярной молекулы совершается работа по разрушению пространственной сетки прочных водородных связей воды, т.е. повышается свободная энергия системы. В результате, неполярные молекулы в воде начинают притягиваться, поскольку при их сближении термодинамически невыгодный контакт с

водой минимизируется, и свободная энергия системы понижается. Вызываемые присутствием неполярной молекулы искажения в структуре воды имеют упорядоченный характер и сопровождаются уменьшением энтропии системы. Взаимодействия между неполярными частицами, по природе аналогичные гидрофобным, могут иметь место не только в воде, но и в других жидкостях, например, в формамиде и глицерине. В связи с этим, все подобные эффекты объединяют под общим наименованием – лиофобные взаимодействия (рисунок 4.10).

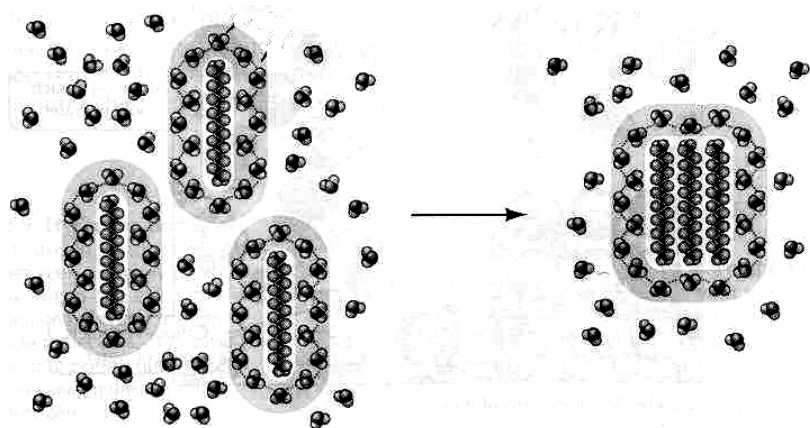


Рисунок 4.10. Механизм возникновения гидрофобных (лиофобных) «взаимодействий».

Помимо описанных выше, в научной литературе обсуждаются и другие виды нековалентных взаимодействий. Так, например, недавно было дано количественное описание взаимодействия мультиполей в супрамолекулярной химии (Paulini et al., 2005), а также выявлены слабые взаимодействия атомов кислорода и азота с атомами галогенов (Gonnade et al., 2007).

К дальнейшему изложению важное отношение имеет то, что еще с первых десятилетий 20-го века начали развиваться широкие исследования структур ассоциативных нанокolloидов, образующихся путем самосборки молекул при участии нековалентных взаимодействий, прежде всего, так называемых «мицелл» (Щукин и др., 1992; Волков, 2001; Robinson, 2003) – см главу 5. Ниже приведены некоторые сведения, показывающие важность учета характеристик нековалентных

взаимодействий для объяснения особенностей свойств природных нефтей.

4.4. Нековалентные взаимодействия в ассоциативных нанокolloидах природных нефтей

Более подробно, упоминаемые ниже исследования будут обсуждены в следующих частях Комплекта учебных пособий. В публикации (Evdokimov and Eliseev, 2006) описаны результаты изучения изменений вязкости и способности к образованию осадков нефтяных флюидов после их предварительной термообработки. Установлено резкое ухудшение исследуемых свойств после термообработки при «критических температурах» $\sim 27^\circ\text{C}$. Исследования выявили, что наблюдаемые изменения макроскопических свойств нефтей обусловлены изменениями размеров частиц нанокolloидов нефтяных асфальтенов (рисунок 4.11).

В свою очередь, ступенчатое возрастание размеров наночастиц после нагрева выше «критической температуры» было объяснено изменением характера нековалентных взаимодействий между агрегирующими молекулами асфальтенов, как показано на рисунке 4.12. А именно, до термообработки «рыхлая» структура наночастиц обусловлена формированием «edge-to-face» π - π структур с участием водородных связей. При температурах, превышающих «критическую», водородные связи разрушаются и формируются компактные «face-to-face» π - π структуры.

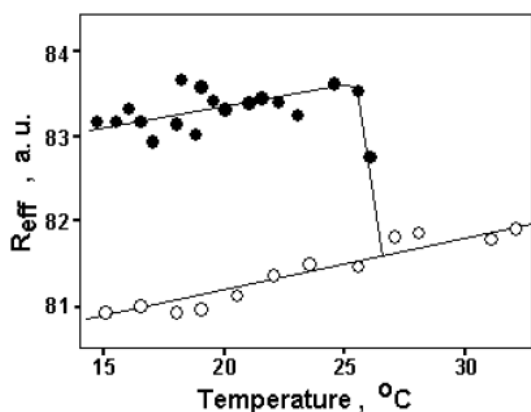


Рисунок 4.11. Температурные зависимости эффективного радиуса наночастиц нефтяных асфальтенов до (темные кружки) и после (светлые кружки) предварительной термообработки нефти при температурах, превышающих «критическую температуру» 27°C (Evdokimov and Eliseev, 2006).

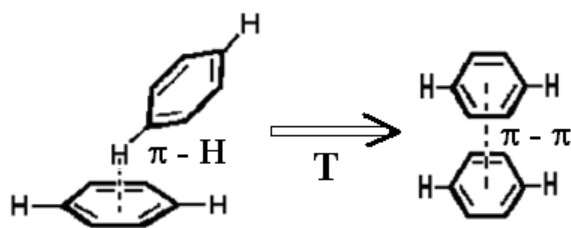


Рисунок 4.12. Схема предполагаемого изменения нековалентных взаимодействий молекул асфальтенов при повышении температуры нефти (Evdokimov and Eliseev, 2006).

В другой публикации (Evdokimov et al., 2006) приведены экспериментальные данные о резких изменениях вязкости растворов нефтей и асфальтенов при превышении «критической концентрации» асфальтенов ~100-150 мг/л (рисунок 4.13). Дополнительные исследования образцов методами оптического рассеяния и релаксометрии ядерного магнитного резонанса показали, что вблизи данной «критической концентрации» в растворах по-видимому происходит разделение фаз, контролируемое нековалентными лиофобными взаимодействиями наночастиц асфальтенов.

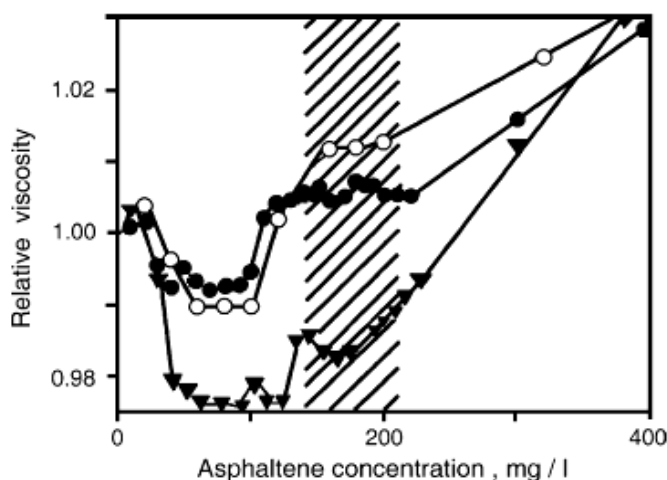


Рисунок 4.13. Изменения динамической вязкости растворов нефти и асфальтенов в толуоле в условиях (заштриховано) эффективного агрегирования наночастиц асфальтенов путем нековалентных лиофобных взаимодействий (Evdokimov et al., 2006).

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В МОДЕЛЬНЫХ АССОЦИАТИВНЫХ НАНОКОЛЛОИДАХ

По историческим причинам, в науке о коллоидах до сих пор существуют серьезные проблемы терминологии, зачастую приводящие к ошибкам в модельных описаниях и трактовках механизмов наблюдаемых явлений.

Так, широко используемые в коллоидной химии термины «мицелла» и «мицеллярный раствор» ввел К. Нэгели в 1858 году, а сам термин «коллоид», производный от греческого слова «колла» (κόλλα), обозначающего «клей», впервые использовал английский ученый Томас Грэм в 1861 году (Волков, 2001). В течение многих десятилетий эти термины были лишены современного молекулярного содержания, так как реальность существования молекул была экспериментально доказана шведским физико-химиком Теодором Сведбергом лишь в 1907 году. Развитие молекулярных представлений о механизмах формирования коллоидов потребовало еще несколько десятилетий и продолжается в настоящее время.

Устаревшие или равнозначные наименования ассоциативных коллоидов – «мицеллярные коллоиды», «лиофильные коллоиды», «полуколлоиды», «семиколлоиды». Термин «ассоциативные коллоиды» используют для описания веществ, способных образовывать термодинамически равновесные ультрамикрорегетерогенные (наноразмерные) дисперсные системы (Garidel and Hildebrand, 2005; Веденов и Левченко, 1983;). Наночастицы подобных коллоидов образуются путем самоассоциации (самосборки) молекул и, при неизменных внешних условиях, для них характерны равновесные (не изменяющиеся со временем) распределения частиц по размерам. Самопроизвольное образование ассоциативных коллоидных систем обусловлено тем, что прирост свободной поверхностной энергии при диспергировании макрофазы компенсируется выигрышем свободной энергии вследствие повышения энтропии за счет включения обособившихся частиц в броуновское движение (Myers, 1999; Фролов, 1988; Щукин и др., 1992).

Как правило, ассоциативные коллоиды образуются путем нековалентных взаимодействий в растворах так называемых ПАВ – поверхностно активных веществ (IUPAC, 1972), для молекул которых характерно амфифильное (дифильное) строение. Амфифильные молекулы способны формировать самоорганизующиеся наноструктуры за счет наличия в их цепи как гидрофобных (лиофобных), так и гидрофильных (лиофильных) фрагментов.

Как упомянуто в предыдущей главе, ассоциативные наноколлоиды являются одним из объектов супрамолекулярной химии (Виллемсон, 2005) и для них обычно характерно многообразие возможных структурных состояний (нанофаз). При этом структурные фазовые превращения являются закономерными, то есть происходят при вполне определенных «критических» значениях параметров системы (концентрации, температуры, давления) и могут быть описаны определенными фазовыми диаграммами.

5.1 Модель «сферических мицелл». Уникальная «критическая концентрация мицеллообразования»

Сразу отметим, что во многих справочниках (Энциклопедия, 1978; Словарь, 1982; Словарь, 1983; Словарь, 2005) и даже в некоторых учебниках и учебных пособиях (Щукин и др., 1992; Цыренова и Балдынова, 2004; Левченков, 2005) термин «мицеллы» все еще используют в устаревшем, слишком широком и потому плохо определенном смысле. А именно, «мицеллой» называют любую коллоидную частицу (кристаллической или аморфной структуры) совместно с окружающим ее адсорбционно-сольватным слоем молекул дисперсионной среды и стабилизатора. Как отмечено ниже, в современном нормативном понимании этот термин может использоваться лишь по отношению к некоторым ассоциативным (нано)коллоидам. Исследования ассоциативных наносистем развиваются уже на протяжении многих лет, но все еще далеки до завершения. Как заметил автор одного из учебников по

коллоидной химии (Фридрихсберг, 1995), на пути этих исследований существует ряд серьезных научных трудностей, к которым не стоит искусственно добавлять затруднения терминологического характера.

Исторически, свойства ассоциативных коллоидов начали изучать в растворах простейших по структуре дифильных молекул – с четко различающимися по строению полярными и неполярными группами (рисунок 5.1). Первые подобные исследования были проведены почти сто лет назад – в 1913 году английский ученый Джеймс Уильям МакБэйн (James William McBain) выдвинул гипотезу об спонтанном образовании молекулярных агрегатов («коллоидальных ионов», в терминологии МакБэйна) для объяснения данных по электрической проводимости растворов ПАВ (McBain, 1913). Впоследствии, подобные агрегаты стали обозначать заимствованным из биологии термином «мицеллы» (micelles). Широкое распространение этот термин получил после опубликования классической монографии Г.С. Хартли «Водные растворы солей парафиновых цепочек. Исследование формирования мицелл» (Hartley, 1936).

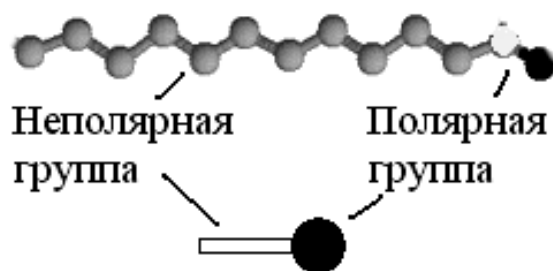


Рисунок 5.1. Вверху – атомная структура простой дифильной молекулы (додецилсульфат). Внизу – схематическое изображение дифильной структуры.

В соответствии с теоретическими представлениями, развитыми Хартли, при низких концентрациях дифильных ПАВ образуются истинные (молекулярные) растворы. При увеличении концентрации до некоторого порогового значения, называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), в растворе возникают мицеллы – термодинамически

устойчивые молекулярные агрегаты характерной сферической формы (рисунок 5.2).

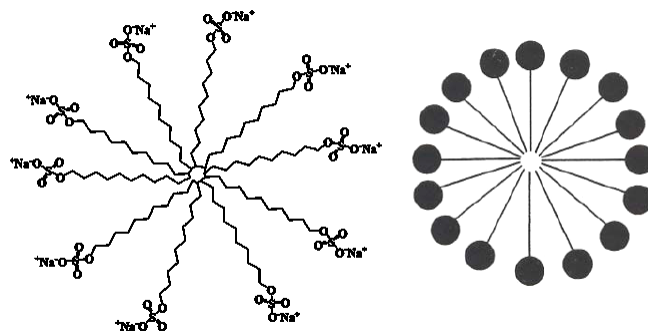


Рисунок 5.2. Структурные модели «сферических мицелл».

При концентрациях, превышающих ККМ, мицеллы в растворе существуют в равновесии с мономерами – неассоциированными молекулами ПАВ (IUPAC, 1972). При этом все добавляемое сверх ККМ вещество переходит в мицеллы, и концентрация мономеров остается постоянной. Величина ККМ существенно зависит от температуры. В растворах ионогенных ПАВ существует критическая температура, ниже которой образования мицелл не происходит – температура Крафта; в растворах неионогенных ПАВ критической является температура (точка) помутнения – верхний температурный предел мицеллообразования (Веденов и Левченко, 1983).

Определение ККМ может осуществляться при изучении практически любого свойства растворов в зависимости от изменения их концентрации. Примеры получающихся зависимостей для растворов додецилсульфата натрия (SDS) приведены на рисунке 5.3 (Веденов и Левченко, 1983). Критическую концентрацию мицеллообразования определяют по той точке, которая соответствует излому на экспериментальных кривых.

Согласно определению Международного Союза Фундаментальной и Прикладной химии (IUPAC), термины «мицеллы» и «мицеллообразование» относятся исключительно к самопроизвольно образующимся молекулярным агрегатам в ассоциативных (лиофильных) коллоидах, находящимся в равновесии с мономерами (IUPAC, 1972).

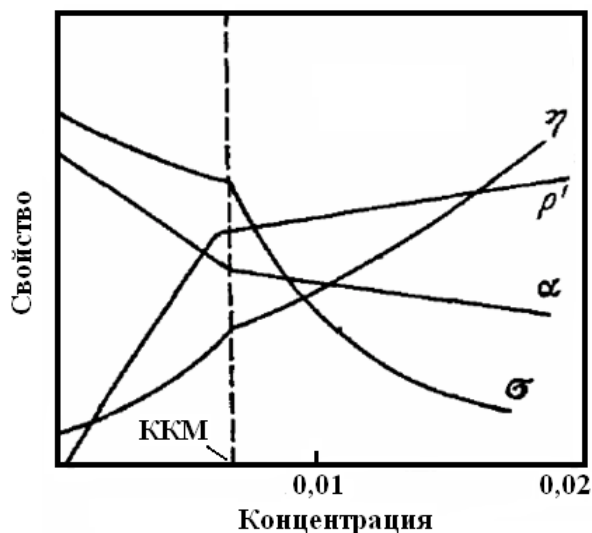


Рисунок 5.3. Изменение свойств водного раствора SDS вблизи ККМ= 8×10^{-3} М – осмотического давления (p'), коэффициентов вязкости (η), электропроводности (σ) и поверхностного натяжения (α) (Веденов и Левченко, 1983).

Подобное строгое использование термина характерно (за немногими исключениями) и для специализированной химической литературы (Миттел, 1980; Энциклопедия, 2003; Morigi, 1992). Дополнительно, нормативное описание мицеллообразования в упомянутых публикациях подразумевает, что образующиеся в растворе мицеллы находятся в равновесии с мономерами, а форма мицелл близка к идеально сферической. В теоретических моделях чаще всего рассматривают мицеллы как новую фазу, а процесс мицеллообразования в растворах ПАВ как фазовый переход второго рода. (Миттел, 1980; Волков, 2001; Энциклопедия, 2003). Поэтому, по определению, специфика нанокolloидов мицелл состоит в наличии единственной критической линии ККМ на фазовой диаграмме, разделяющий структурные состояния истинно молекулярного раствора мономеров и раствора мицелл в равновесии с мономерами (рисунок 5.4, адаптировано из Shinoda, 1974).

Еще одна, неспецифическая критическая линия связана с наличием характерного для любых растворов предела растворимости и выпадением конденсированной фазы. Для ионогенных ПАВ обе критические линии объединяются в точке Крафта.

В заключение данного раздела отметим, что неправильное использование терминологии мицеллообразования (и моделей фазовых преобразований с единственной критической линией ККМ) на протяжении многих лет доминировало в ис-

следованиях агрегирования молекул природных нефтей и нефтепродуктов (см. Часть 5, главу 2, раздел 2.3).



Рисунок 5.4. Простая Т-С фазовая диаграмма додецилсульфата натрия (SDS) в водных растворах. Отмечены критические линии мицеллообразования (ККМ) и предела растворимости (ПР), а также температура Крафта (ТК) (адаптировано из Shinoda, 1974).

Этому во многом способствовала детальная модель молекулярного агрегирования асфальтенов, предложенная Т.Ф. Йеном (Dickie and Yen, 1967). В данной модели термин «мицелла» был использован в устаревшем расширенном смысле — для обозначения сложных (и различных по структуре и размерам) коллоидных частиц с квазикристаллическим ядром асфальтенов и окружающим ядро слоем адсорбированных смол (рисунок 5.5).

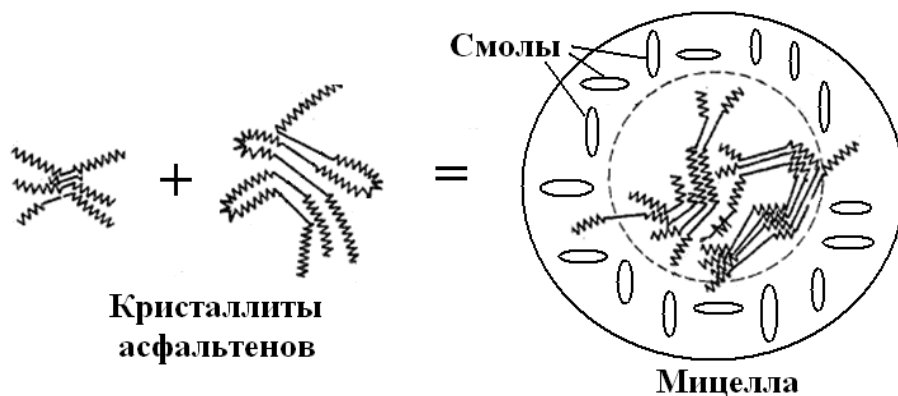


Рисунок 5.5. Ненормативное использование термина «мицелла» для описания сложной коллоидной структуры в природных нефтях (Dickie and Yen, 1967).

Как следствие неоправданного доминирования концепций мицеллообразования, оставались незамеченными или замалчивались свидетельства о более сложном фазовом поведении нанокolloидов нефти (с многочисленными критическими линиями на фазовой диаграмме). Наличие же разнообразия закономерно формирующихся структурных нанофаз делает нефтяные флюиды перспективными объектами нанотехнологий супрамолекулярной химии, наряду с другими ассоциативными нанокolloидами макромолекулярных веществ.

5.2 Многообразие структурно различающихся нанофаз в макромолекулярных ассоциативных коллоидах блок-сополимеров

При развитии исследований ассоциативных коллоидов быстро выяснилось, что формирование сферических мицелл с единственной критической концентрацией (ККМ) характерно лишь для некоторых «модельных» разбавленных растворов с небольшими по размерам и простыми по структуре дифильными молекулами. Многие же макромолекулы, содержащие атомные группы различной химической природы, способны самоорганизовываться в разнообразные сложные трехмерные ансамбли (фазы). Это создает перспективные пути для создания упорядоченных супрамолекулярных наноструктур с регулируемой морфологией и свойствами. Многообразие структурных (нано)фаз хорошо выражено у так называемых блок – сополимеров (Ношей и Мак-Грат, 1980; Халатур, 2001; Chu, 1995; Hamley, 1998; Loh, 2002).

Блок-сополимеры состоят из линейных макромолекул, содержащих чередующиеся блоки полимеров различного состава или строения, соединенные между собой химическими связями. Так, строение диблок-сополимера – высокомолекулярной дифильной молекулы (Бирштейн и др., 1991; Loh, 2002), может быть представлено схемой: $(A)_n-(B)_m$, где А, В – мономерные звенья; n , m – число этих звеньев в блоке. Некоторые из структурных фаз, образуемых ассоциативными нанокolloидами блок-сополимеров, показаны на рисунке 5.6

(Халатур, 2001), комплексная фазовая Т-С диаграмма с множеством критических линий для одного из блок-сополимеров приведена на рисунке 5.7 (Matsen and Bates, 1996).

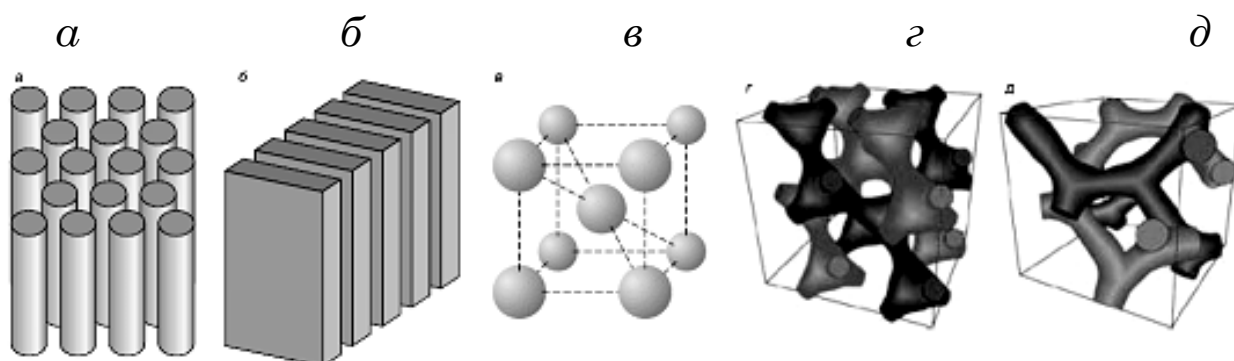


Рисунок 5.6. Многообразие структурных фаз ассоциативных коллоидов блок-сополимеров: *а* – гексагональная мезофаза, *б* – ламеллярная мезофаза, *в* – кубическая мезофаза, *г* – биконтинуальная двойная алмазная структура, *д* – биконтинуальная гироидная структура (Халатур, 2001).

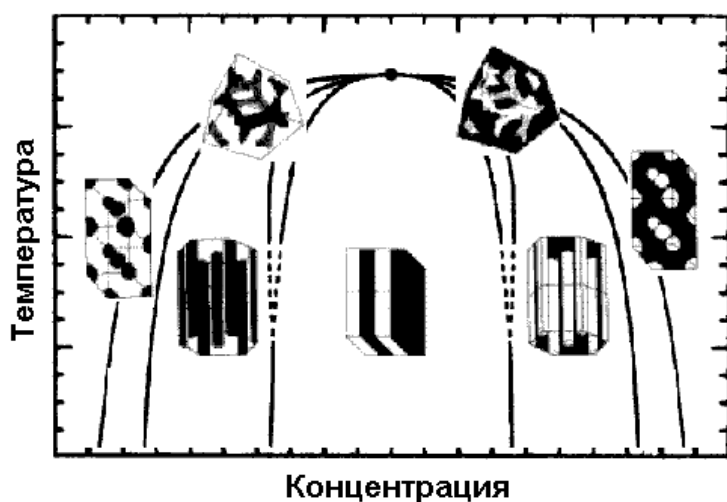


Рисунок 5.7. Комплексная фазовая диаграмма раствора диблок-сополимера в координатах Т-С: температура – концентрация (адаптировано из Matsen and Bates, 1996).

Все возрастающий интерес нанотехнологий к самоорганизующимся нанокolloидам макромолекул определяется их способностью, с одной стороны, образовывать устойчивые и весьма упорядоченные наноструктуры, а с другой – закономерно менять формы самоорганизации даже при небольших изменениях внешних параметров (Виллемсон, 2005). Наиболее перспективной областью практического использования является создание разного рода материалов с управляемыми свойствами. В качестве одного из примеров, имеющих непо-

средственное отношение к природному нефтегазовому сырью, можно отметить уже имеющийся опыт применения блок-сополимеров с сильно ассоциирующими группами (иономеров) в качестве регуляторов течения продуктов нефтепереработки - топлив, масел (Халатур, 2001). Даже очень малые добавки таких полимеров могут радикально влиять на реологические свойства жидкости. Это обусловлено способностью высокомолекулярных иономеров формировать в разбавленном растворе путем самоорганизации термообратимую ассоциативную сетку. При изменении температуры в узком интервале подобная сетка может возникать, приводя тем самым к загустеванию системы, или разрушаться, что возвращает системе текучесть. Имеются предложения о регулировании течения и самого углеводородного сырья путем добавок подобных полимеров (Бондалетов и др., 2004; Фахретдинов и др., 2007).

В дальнейших разделах данной книги мы постараемся показать, что для приложения подобных нанотехнологий самоорганизации коллоидных структур к природным нефтям, нет необходимости в добавлении посторонних веществ, ухудшающих качество продукта. Ассоциативные нанокolloиды, чутко откликающиеся даже на малые изменения технологических параметров, уже присутствуют в нефтях любого происхождения. По структуре и по закономерностям самоорганизации, к диблок-сополимерам наиболее близки молекулы нефтяных асфальтенов (Евдокимов и др., 2006a; Evdokimov and Eliseev, 2006).

ЛИТЕРАТУРА

Азимов А. 1993. *Фантастическое путешествие*. Омск: Изд. ЛОЭР. - 464 стр.

Андриевский Р.А., Рагуля А.В. 2005. *Наноструктурные материалы*. М.: Изд. центр «Академия». – 192 с.

Арутюнов П.А., Толстихина А.Л.. 1999а. «Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и наноэлектроники. Часть I». *Микроэлектроника* 28(6): 405-414.

Арутюнов П.А., Толстихина А.Л.. 1999б. «Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и наноэлектроники. Часть II». *Микроэлектроника* 29(1): 13-22.

Белявский В.И. 1998. «Физические основы полупроводниковой нанотехнологии». *Соросовский Образовательный Журнал* № 10: 92-98.

Бинниг Г., Рорер Х. 1988. «Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности. Нобелевские лекции по физике». *Успехи Физических Наук* 154(2): 261-278.

Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В. 1991. «Диблок-сополимеры - высокомолекулярные дифильные молекулы». *Известия Академии Наук СССР, серия физическая* 55: 566-571.

Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Прозорова И.В., Антонов И.Г., Приходько С.И. 2004. «Синтез и исследование темных нефтеполимерных смол в качестве регуляторов реологических свойств среднепарафинистых нефтей». *Известия ВУЗов, Химия и химическая технология* 47(8): 110-114.

Веденов А.А., Левченко Е.Б. 1983. «Надмолекулярные жидкокристаллические структуры в растворах амфифильных молекул». *Успехи Физических Наук* 141(1): 3-53.

Википедия. 2008. *Самоорганизация*. Статья на Интернет-сайте: «Википедия. Свободная энциклопедия». (Текст от 25.03.08).

Виллемсон А.Л. 2005. *Наносистемы на основе амфифильных полимеров для доставки биологически активных веществ*. Диссертация канд. хим. наук. 02.00.15, 03.00.23. М: Химический факультет МГУ. – 153 с.

Волков В.А. 2001. *Коллоидная химия*. М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина. – 640 с.

Герасименко Н.Н, Апрелов С.А. 2007. «Фрактальные методы анализа степени упорядоченности наноструктур». *Российские нанотехнологии* 2(1-2): 136-139.

Гленсдорф П., Пригожин И. 1973. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*. М.: Мир. – 280 с.

Далидчик Ф.И., Шуб Б.Р. 2006. «Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия несовершенных и взаимодействующих

наночастиц (оксиды металлов и наноуглерод)». *Российские нанотехнологии* 1(1-2): 82-96.

Дрекслер К.Э. 2000. *Машины создания. Грядущая эра нанотехнологии*. [Полный текст перевода книги на сайте: <http://www.mikeai.nm.ru/russian/eoc/eoc.html>]

Евдокимов, И.Н., Елисеев, Н.Ю., Лосев, А.П., Новиков, М.А. 2006а. «Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений». *Доклады SPE Российской нефтегазовой технической конференции и выставки. "Мир технологий для уникальных ресурсов"*, Крокус Экспо. Москва, CD-Rom издание.

Житков Б.С. 1982. «Микроруки (Фантастический очерк), 1931г.». В кн.: *Семь огней: очерки, рассказы, повести, пьесы*. Л-д.: Детская литература. С. 103-108.

Зоркий П.М., Лубнина И.Е. 1999. «Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы». *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия* 40(5): 300-307.

Кнорре Д.Г. Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. 1990. *Физическая химия*. М.: Высшая школа. – 416с.

Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. 2002. *Биологическая химия*. М.: Высшая школа. - 479 с.

Коновалов А.П., Антипин И.С. 2008. *Супрамолекулярная химия: достижения и перспективы*. Научное сообщение на заседании Президиума Российской академии наук 12 февраля 2008 г., Москва. [/www.ras.ru/FStorage/Download.aspx?id=16890ed8-86f1-4263-8215-de47da6cccc94](http://www.ras.ru/FStorage/Download.aspx?id=16890ed8-86f1-4263-8215-de47da6cccc94) -].

Крам Д. 1989. «Получение комплексов "гость-хозяин": (Нобелевская лекция)». В: *Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. №1*. М.: Знание. с. 13-28.

Куйт Ф. 1988. «Вакуумное туннелирование: новая методика в микроскопии». В сб.: *Физика за рубежом. Сер. А*. – М.: Мир, с. 93–111.

Левченков С.И. 2005. *Физическая и коллоидная химия. Конспект лекций для студентов биофака ЮФУ (РГУ)* [http://physchem.narod.ru/Source/PCC/Colloids_6.htm]

Лен Ж.М. 1998. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Новосибирск: Наука. – 333 с.

Лен Ж.М. 1989. «Супрамолекулярная химия - масштабы и перспективы: (Нобелевская лекция)». В: *Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. №2*. М.: Знание. с. 3-36.

Лякишев Н.П., Алымов М.И. 2006. «Наноматериалы конструкционного назначения». *Российские нанотехнологии* 1(1-2):71-81.

Майнцер К. 1997. «Сложность и самоорганизация. Возникновение новой науки и культуры на рубеже века». *Вопросы*

философии №3: 48-61 [См. также в сборнике: *Синергетическая парадигма. Многообразие поисков и подходов*. М.: Прогресс- Традиция, 2000. с. 56-79

Мантуров В.О. 2001. *Лекции по теории узлов и их инвариантов*. М.: Эдиториал УРСС. - 304 с.

Марголин В.И., Шишов С.Е. 2006. «Перспективы и проблемы нанотехнологий». *Материалы к заседанию Координационного совета по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии. 12 декабря 2006 г.*, Москва [www. council.gov.ru /files / journalsf /item /20070420103719.pdf].

Миронов В. Л. 2004. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. Нижний Новгород: ИФМ РАН. - 114 с.

Миттел К. (Ред.) 1980. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. М.: Изд. Мир. – 598 с.

Неволин В.К. 1996. *Основы туннельно-зондовой нанотехнологии*. М.: МИЭТ. – 90 с.

Николис Г., Пригожин И. 1979. *Самоорганизация в неравновесных системах*. М.: Мир. - 512 с.

Новиков В.П., Башмаков И.А. 2005. «Самосборка и самоорганизация в создании нано- и микро- упорядоченных структур». В: *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела - ФТТ-2005»*. Минск: ИФТТП АН РБ. с.117-119.

Ношей А., Мак-Грат Дж. 1980. *Блок-сополимеры*. М.: Изд. «Мир». – 478 с.

Педерсен Ч. 1989. «Открытие краун-эфиров: (Нобелевская лекция)». В: *Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. №1*. М.: Знание. с. 3-13.

Пожарский А.Ф. 1997а. «Супрамолекулярная химия. Часть 1. Молекулярное распознавание». *Соросовский Образовательный Журнал* 3(9): 32-39.

Пожарский А.Ф. 1997б. «Супрамолекулярная химия. Часть 2. Самоорганизующиеся молекулы». *Соросовский Образовательный Журнал* 3(9): 40-47.

Пригожин И., Стенгерс И. 1986. *Порядок из хаоса: Новый диалог с природой*. М.: Прогресс. - 432 с.

Пул Ч., Оуэнс Ф. 2007. *Нанотехнологии*, Изд. 3-е. М: Изд. ТЕХНОСФЕРА РИЦ. – 376 с.

Пчелин В. А. 1976. *Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах*. М.: Изд. «Знание». – 64 с.

Ратнер М., Ратнер Д. 2006. *Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи [Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea]*. М.: Изд. «Вильямс». - 240 с.

Рыков С.А. 2001. *Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур*. СПб: Наука. – 53 с.

Словарь. 1983. *Химический энциклопедический словарь*. М.: Изд. Советская Энциклопедия. – 792 с.

Словарь. 2005. *Большой энциклопедический словарь*. М.: Изд. Астрель. - 1248 с.

Солдатов Д.В., Терехова И.С. 2005. «Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов». *Журнал структурной химии* 46: S5 – S11.

Суслов А.А., Чижик С.А. 1997. «Сканирующие зондовые микроскопы (обзор)». *Материалы, Технологии, Инструменты* 2(3): 78–89.

Тодуа П.А. 2007. «Метрология в нанотехнологии». *Российские нанотехнологии* 2(1-2): 61-69.

Третьяков Ю.Д. 2003. «Процессы самоорганизации в химии материалов». *Успехи химии* 73(8): 731-763.

Туманян Б.П. 2000. *Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем*. М.: Изд. «Техника». -337 с.

Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В. 2007. «Новые регуляторы реологических свойств высокосмолистой нефти». *Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело"*. http://www.ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf - 10 с.

Фетгле Ф., Вебер Э. (Ред.) 1988. *Химия комплексов "гость-хозяин"*. М.: Мир. - 511 с.

Фейнман Р. 2002. «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики». *Химия и жизнь* № 12: 20-26.

Фридрихсберг Д.А. 1995. *Курс коллоидной химии. 3-е изд.* С-Пб.: Химия. - 400 с.

Фролов Ю.Г. 1988. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: «Химия». – 464 с.

Халатур П.Г. 2001. «Самоорганизация полимеров». *Соросовский Образовательный Журнал* 7(4): 36-43.

Хакен Г. 1985. *Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах*. М.: Мир. – 419 с.

Хираока М. 1986. *Краун-соединения*. М.: Мир. - 363 с.

Цыренова С.Б., Балдынова Ф.П. 2004. *Методические указания и контрольные задания по коллоидной химии. Часть 1*. Улан-Удэ: Изд. ВСГТУ. – 62 с.

Шермергор Т., Неволин В. 1990. «Новые профессии туннельного микроскопа». *Наука и жизнь* 11: 54–57.

Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. 1992. *Коллоидная химия*. М.: «Высшая школа». – 416 с.

Энциклопедия. 1978. *Большая Советская Энциклопедия* (3-е издание в 30 томах). М.: Изд. Советская Энциклопедия.

Энциклопедия. 2003. *Химическая энциклопедия*. Мультимедийное информационное электронное издание. М.: Изд. "Большая Российская Энциклопедия". - CD-ROM (2 ед.)

Ashby, W.R. 1947. «Principles of the Self-Organizing Dynamic System». *Journal of General Psychology* 37: 125-128.

Asimov, A. 1966. *Fantastic Voyage*. New York: Corgi Transworld.

Behr, J.-P. (Ed.). 1994. *The Lock and Key Principle. The State of the Art – 100 Years On*. Chichester: Wiley. - 325 p.

Bensaude-Vincent, B. 2004. "Two Cultures of Nanotechnology?". *HYLE--International Journal for Philosophy of Chemistry* 10(2): 65-82.

Bhat, S., Singh, P. 2006. "Use of Nanorobots in Oil Industry". 2nd prize at *Student Paper Presentation Contest, SPE Mumbai Section*, Maharashtra Institute of Technology.

Binnig, G., Quate, C.F., Gerber. Ch. 1986. "Atomic force microscopy" *Physical Review Letters* 56(9): 930–933.

Binnig, G., Rohrer, H. 1982. "Scanning tunneling microscopy". *Helvetica Physica Acta* 55: 726-735.

Binnig, G., Rohrer, H. 1987. "Scanning Tunneling Microscopy - From Birth to Adolescence". *Reviews of Modern Physics* 59: 615-625.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel. E. 1983. "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space" *Physical Review Letters* 50(2): 120-123.

Bonnell, D.A. 2000. *Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. New York: Wiley Publishers.

Bueno, O. 2004. "The Drexler-Smalley Debate on Nanotechnology: Incommensurability at Work?". *HYLE--International Journal for Philosophy of Chemistry* 10(2): 83-98.

Chichak, K.S., Cantrill, S.J., Pease, A.R., Chiu, S.-H., Cave, G.W.V., Atwood, J.L., Stoddart, J.F. 2004. "Molecular Borromean Rings". *Science* 304(5675): 1308-1312.

Chu, B. 1995. "Structure and dynamics of block copolymer colloids". *Langmuir* 11(2): 414-421.

Cram, D.J., Kaneda, T., Helgeson, R.C., Lein, G.M. 1979. "Spherands-ligands whose binding of cations relieves enforced electron-electron repulsions". *Journal of the American Chemical Society* 101(22): 6752-6754.

Dickie, J.P., Yen, T.F. 1967. "Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods". *Analytical Chemistry* 39(14): 1847-1852.

Dietrich, B., Lehn, J.-M., Sauvage, J.-P. 1969. "Diaza-polyoxa-macrocyclic and macrobicyclic compounds". *Tetrahedron Letters* 34: 2885–2888.

Drexler, K.E. 1981. "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 78(9): 5275-5278.

Drexler, K.E. 1986. *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology*. New York: Anchor Books. – 298 p.

Drexler, K.E. 1992. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. New York: John Wiley & Sons. – 576 p.

Eigler, D.M., Schweizer E.K. 1990. "Positioning Single Atoms With a Scanning Tunneling Microscope". *Nature* 344: 524-526.

Evans, D.F., Wennerstrom, H. 1999. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. New York: John Wiley & Sons. – 672 p.

Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. 2006. "Thermally Responsive Properties of Asphaltene Dispersions". *Energy and Fuels* 20(2): 682-687.

Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. 2006. "Asphaltene Dispersions in Dilute Oil Solutions". *Fuel* 85(10-11): 1465-1472.

Feynman, R.P. 1960. "There's Plenty of Room at the Bottom". In: *Engineering and Science*. Pasadena: California Institute of Technology. pp.22- 36.

Fischer, H.E. 1894. "Einfluss der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme". *Berichte Deutsche Chemische Gesellschaft* 27: 2985–2993.

Garidel, P., Hildebrand, A. 2005. "Thermodynamic properties of association colloids". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82(2): 483-489.

Ghosh, S., Ramakrishnan, S. 2004. "Aromatic Donor-Acceptor Charge-Transfer and Metal-Ion-Complexation-Assisted Folding of a Synthetic Polymer". *Angewandte Chemie* 116(5) 3326-3330.

Gonnade, R.G., Shashidhar, M.S., Bhadbhade, M.M. 2007. "Halogen Bonding Interactions in Molecular Crystals: From Early Recognition to Recent Developments". *Journal of the Indian Institute of Science* 87(2): 150-163.

Hamley, I.W. 1998. *The Physics of Block Copolymers*. New York: Oxford Press. – 432 p.

Hartley, G.S. 1936. *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts. A Study in Micelle Formation*. Paris: Hermann et Cie. – 69 p.

Hedges, E.S. 1931. *Colloids*. London: Edward Arnold & Co. – 288 p.

Howland, R., Benatar, L. 2000. *A practical guide to scanning probe microscopy*. Sunnyval: TM Microscopes. - 80 p.

Hunter, C.A., Sanders, J.K.M. 1990. "The Nature of π - π Interactions". *Journal of the American Chemical Society* 112: 5525-5534.

IUPAC. 1972. "Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry - Part I". *Pure and Applied Chemistry* 31(4): 579-638.

Jeffrey, G.A. 1997. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford: Oxford University Press. – 320 p.

Jennings, W.B., Farrell, B.M., Malone, J.F. 2001. "Attractive Intramolecular Edge-to-Face Aromatic Interactions in Flexible Organic Molecules". *Accounts of Chemical Research* 34(11): 885-894.

Kaplan, S. 1997. "The Words of Risk Analysis". *Risk Analysis* 17(4): 407-417.

Lehn, J.-M. 1973 "Design of organic complexing agents. Strategies, towards properties". In: *Structure and Bonding*. V.16. *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*. Dunits, J.D. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag. p.1–69.

Lehn, J.-M. 1978. "Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules". *Pure and Applied Chemistry* 50(9-10): 871-892.

Lehn, J.-M. 1985. "Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers". *Science* 227(4689): 849 – 856.

Lehn, J.-M. 1995. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. Weinheim: Wiley-VCH. – 271 p.

Lehn, J.-M. 2002. "Toward Self-Organization and Complex Matter". *Science* 295(5564): 2400 – 2403.

Lehn, J.-M. 2004. "Une chimie supramoléculaire foisonnante". *La lettre de l'Académie des sciences* 10: 12-13.

Lehn, J.-M., Rigault, A., Siegel, J., Harrowfield, J., Chevrier, B., Moras, D. 1987. "Spontaneous Assembly of Double-Stranded Helicates from Oligobipyridine Ligands and Copper(I) Cations: Structure of an Inorganic Double Helix". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 84(9): 2565-2569.

Levitt, M., Perutz, M.F. 1988. "Aromatic Rings Act as Hydrogen Bond Acceptors". *Journal of Molecular Biology* 201: 751-754.

Livingston, C. 1993. *Knot Theory*. Washington, D.C.: Mathematical Association of America.

Loh, W. 2002. "Block Copolymer Micelles". In: *Encyclopedia of Colloid and Surface Science*. Hubbad, A. (Ed.). New York: Marcel Dekker. p. 802-813.

Matsen, M.W., Bates, F.S. 1996. "Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers". *Macromolecules* 29(23): 7641-7644.

- McBain, J.W. 1913. "Mobility of highly-charged micelles". *Transactions of the Faraday Society* 9: 99–107.
- Merkle, R. 1994. "Molecular Nanotechnology". In: *Frontiers of Supercomputing II: A National Reassessment*. Ames, K.R., Brenner, A. (Eds.). Berkeley: University of California Press. p.299-309.
- Meyer, E. 1992. "Atomic Force Microscopy". *Progress in Surface Science*, 41(1): 3–49.
- Moroi, Y. 1992. *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. New York: Plenum Press. - 268 p.
- Myers, D. 1999. *Surfaces, Interfaces and Colloids - Principles and Applications, Second Edition*. New York: Wiley-VCH. – 528 p.
- Paulini, R., Müller, K., Diederich, F. 2005. "Orthogonal multipolar interactions in structural chemistry and biology". *Angewandte Chemie International Edition* 44: 1788-1805.
- Pedersen, C.J. 1967. "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts". *Journal of the American Chemical Society* 89: 7017- 7036.
- Pitkethy, M.J. 2003. "Nanoparticles as building blocks?". *Materials Today* 6(12,S1): 36-42.
- Platt, J.R. 1961. "Properties of Large Molecules that go Beyond the Properties of their Chemical Sub-groups". *Journal of Theoretical Biology* 1: 342-358.
- Platt, J.R. 1967. "Theorems on Boundaries in Hierarchical Systems". In: *Hierarchical Structures*, Wilson, A.G.G., Whyte, L.L., Wilson, D. (Eds.). New York: American Elsevier. p. 201-213.
- Robinson, B.H. (Ed). 2003. *Self-Assembly*. Amsterdam: IOS Press. - 480 p.
- Sakhawat, S. 2004. "Surfactants-Nanorobots in Enhanced Oil Recovery". In: *Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004)*. Bangkok, Thailand.
- Salmeron, M.B. 1993. "Use of the atomic force microscope to study mechanical properties of lubricant layers". *Materials Research Society Bulletin* 18(5): 20–25.
- Sarid, D. 1991. *Scanning Force Microscopy With Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces*. New York: Oxford University Press.
- Schalley, C.A. (Ed). 2007. *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag. – 502 p.
- Schmidt, G., Decker, M., Ernst, H., Fuchs, H., Grünwald, W., Grünwald, A., Hofmann, H., Mayor, M., Rathgeber, W., Simon, U., Wyrwa, D. 2003. *Small Dimensions and Material Properties. A Definition of Nanotechnology*. Bad Neuenahr-Ahrweiler: Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen. – 134 p.

Shinoda, K. 1974. *Principles of Solution and Solubility*. New York: Marcel Dekker. – 236 p.

Smalley, R.E. 2001. “Of Chemistry, Love and Nanobots”. *Scientific American* 285(9): 76-77.

Smalley, R.E. 2003a. “Smalley Responds”. *Chemical and Engineering News* 81: 39-40.

Smalley, R.E. 2003b. “Smalley Concludes”. *Chemical and Engineering News* 81: 41-42.

Spatz, J.P., Sheiko, S., Moller, M., Winkler, R.G., Reineker, P., Marti, O. 1995. “Forces affecting the substrate in resonant tapping force microscopy”. *Nanotechnology* 6(2): 40–44.

Steed, J.W., Atwood, J.L. 2000. *Supramolecular Chemistry*. New York: Wiley & Sons. - 745 p.

Taniguchi, N. 1974. "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'". In: *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Part II*. Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, pp. 52–57.

Weisendanger R. 1994. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.

Whitesides, G. 1995. “Self-Assembling Materials”. *Scientific American* №9: 146-149.

Whitesides, G. 1998. “Nanotechnology: Art of the Possible”. *Technology, MIT Magazine of Innovation*, №11-12: 8-13.

Whitesides, G. 2001. “The Once and Future nanomachines”. *Scientific American* №9: 78-83.

Wolf, K.L., Frahm, H., Harms, H. 1937. [термин «Übermoleküle»] *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* 36: 237-287.

Zhang, S. 2003. “Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly”. *Nature Biotechnology* 21(10): 1171-1178.

Zhang, S., Marini, D.M., Hwang, W., Santoso, S. 2002. “Design of nanostructured biological materials through self-assembly of peptides and proteins”. *Current Opinion in Chemical Biology* 6(6): 865-871.

Учебное пособие

**ЕВДОКИМОВ Игорь Николаевич
ЛОСЕВ Александр Павлович**

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
**«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»
ЧАСТЬ 6**

**РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ –
ПРИНУДИТЕЛЬНАЯ СБОРКА АТОМНЫХ И
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И САМОСБОРКА
НАНООБЪЕКТОВ**

*Издаётся в авторской редакции
Компьютерная верстка А.П. Лосев*

Подписано в печать 01.06.2008. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Century
Schoolbook. Усл. п. л. 5,0. Тираж 50 экз. Заказ № ____ .

Отдел оперативной полиграфии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, 65