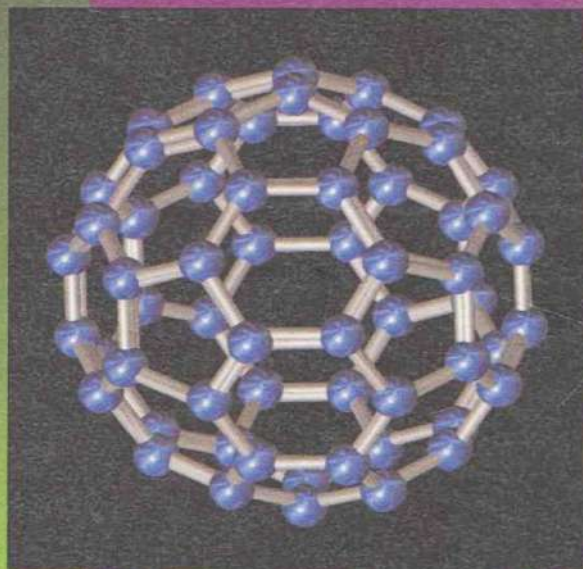




студентам
высших
учебных
заведений

П.А. Витязь Н.А. Свидунович

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ



С электронным приложением

П.А. Витязь Н.А. Свидуневич

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано

Учебно-методическим объединением
высших учебных заведений Республики Беларусь
по образованию в области металлургического
оборудования и технологий в качестве
учебного пособия для студентов
технических университетов



Минск
«Вышэйшая школа»

УДК 620.22:539.2(075.8)

ББК 30.3я73

В54

Рецензенты: академик Национальной академии наук *С.А. Астапчик*;
заведующий кафедрой профессор Белорусско-Российского университета
Ф.Г. Ловшенко

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или
любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.*

Витязь, П.А.

В54 Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб.
пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. — Минск :
Выш. шк., 2010. — 302 с. : ил.
ISBN 978-985-06-1783-5.

Освещены основные аспекты нанотехнологий и наноматериалов: терминология и характеристики, история развития новой науки; методы исследования наноструктурированных материалов; технология получения основных наноматериалов; структуры и применение; органические наночастицы, нанокристаллы, полимеры; настоящее и будущее нанотехнологий; нанобизнес.

В электронном приложении приведены основные определения и краткая характеристика наноматериалов, типичные примеры наноструктур.

Для студентов технических университетов различных специальностей. Будет полезно учителям и учащимся средних школ, инженерам различного профиля.

УДК 620.22:539.2(075.8)

ББК 30.3я73

ISBN 978-985-06-1783-5

© Витязь П.А., Свидунович Н.А., 2010

© Издательство «Вышэйшая школа», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание учебного пособия «Основы нанотехнологий и наноматериалов» необходимо было осуществить несколько лет назад, так как научные проблемы в области нанотехнологий и наноматериалов являются самыми актуальными; они лежат на стыке современного материаловедения, физики, химии, биологии и медицины.

До сих пор основная масса научной информации по нанотехнологиям и наноматериалам публикуется в научных журналах и материалах конференций. В пособии мы попытались систематизировать имеющиеся в нашем распоряжении научные данные и сгруппировать их по изучаемым материалам и признакам.

Особые физические свойства малых частиц давно, хотя и неосознанно, использовались людьми. Теория броуновского движения, развитая независимо А. Эйнштейном и М. Смолуховским в начале XX в., является основой одного из экспериментальных методов определения размеров малых частиц. В 1926 г. Т. Сведбергу за работы в области дисперсных систем была присуждена Нобелевская премия по химии. В 1996 г. группа ученых получила Нобелевскую премию по химии за открытие фуллеренов — новой формы углерода.

В настоящее время к наноструктурным материалам относят нанопорошки металлов, сплавов, интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и эти же вещества в компактном состоянии с зернами нанометрового размера, а также нанополимеры, углеродные наноструктуры, нанопористые материалы, нанокompозиты, биологические наноматериалы.

Уже сегодня нанопродукты играют важную роль почти во всех отраслях индустрии. Сфера их применения огромна — более эффективные катализаторы, пленки для микроэлектроники, новые магнитные материалы, защитные покрытия, наносимые на металлы, пластмассу и стекло. В ближайшие десятилетия наноструктурные объекты будут функционировать в биологических объектах, найдут применение в медицине. Наиболее ярко успехи нанотехнологии могут проявиться в электронике и компьютерной технике благодаря дальнейшей миниатюризации электронных устройств и созданию нанотранзисторов.

Учебное пособие включает в себя основные термины и определения, связь нанотехнологий и наноматериалов с фундаментальными науками, методы исследования и получения наноматериалов, их структуру и свойства, применение в различных отраслях промышленности.

Авторы использовали публикации ведущих отечественных и зарубежных ученых в области нанотехнологий и наноматериалов и выражают всем свою искреннюю благодарность.

В Республике Беларусь успешно выполняется Государственная комплексная программа научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» (научный руководитель академик П.А. Витязь). Мы хотели бы отметить успехи ведущих ученых в этой области: академиков С.А. Жданка (нанотрубки и топливные элементы), В.А. Лабунова (наноэлектроника), Н.К. Мышкина, А.И. Свиридёнка (нанополимерные композиты), членов-корреспондентов Национальной академии наук Беларуси А.В. Белого (нанопленки), О.В. Гапоненко (физика наноструктур), А.Ф. Ильющенко (нанопорошковые материалы и покрытия), С.Я. Килина (нанокристаллы), С.А. Чижика (атомно-силовая микроскопия и нанодиагностика).

Авторы признательны рецензентам: академику С.А. Астапчику и профессору Ф.Г. Ловшенко, а также председателю УМО по металлургическому оборудованию и процессам профессору М.Б. Немененку за рекомендацию учебного пособия к изданию.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Любая научно-техническая система развивается по определенным законам: знания накапливаются, затем трансформируются в технологии, которые приводят к новым видам производства, и наука, в свою очередь, получает новые импульсы. Но из-за того, что разные части системы развиваются с разной скоростью, возникают естественные «конфликты», которые разрешаются переходом системы на качественно новый уровень. Чаще всего подобный переход совершается революционным путем. Для примера можно привести замену классической модели мира, созданной во времена И. Ньютона, на квантовую картину мира, которая возникла во многом благодаря открытиям Э. Резерфорда и Н. Бора. Итогом стала научно-техническая революция, получившая название «Атомный проект». От фундаментальных исследований перешли к ускорителям, от ускорителей — к атомной бомбе, от атомной бомбы — к атомным реакторам. В результате этой научной революции появились новая наука, новая энергетика, новые виды вооружений и в конечном итоге принципиально новое геополитическое лицо мира.

Вспомним этапы познания человеком окружающей среды. Еще 300 лет назад в глазах ученых природа была едина и неделима, наука об окружающем мире называлась естествознанием, а ученый, который пытался этот мир изучать, — естествоиспытателем. Постепенно из этого непознанного целого, по мере развития средств изучения окружающего мира, человек начал вычленять сегменты, доступные для анализа. Таким образом, формировались различные научные дисциплины: математика, физика, химия, биология, геология и т.д.

На следующем этапе, двигаясь по пути все более углубленного анализа окружающего мира, человечество создало узкоспециализированные области в науке и образовании, определившие, в том числе, и отраслевой принцип развития экономики.

На первом этапе развития все производство состояло из отраслевых технологий: деревообработка, добыча полезных ископаемых, металлургия и др.

На втором этапе появились более сложные «межотраслевые интегрированные» технологии: микроэлектроника, авиа-

ция, космонавтика, сложное машиностроение. Однако *отраслевой характер* экономики сохранялся.

В последней четверти XX в. получили развитие информационные технологии, имеющие *надотраслевой характер*, так как они применяются абсолютно во всех отраслях науки и производства. Информационные технологии, как некий обруч, объединили все межотраслевые науки. И совсем недавно появились *нанотехнологии*, внутренняя логика развития которых призвана соединить существующую межотраслевую науку и технологии в единую картину естествознания, но уже на новом, *атомном* уровне.

Появление нанотехнологий, составляющих основу новой научно-технологической революции, в корне изменит окружающий нас мир, нашу жизнь. Но в отличие от информационных технологий наносфера материальна. Нанотехнологии — это базовый приоритет для всех существующих отраслей, которые изменяют и сами информационные технологии. В этом заключается синергизм новой системы.

Век назад главная цель науки была понять, проанализировать, каким образом устроен окружающий мир. Так, новыми измерительными средствами и приборами можно было, например, измерить углы между гранями кристалла — минерала, определить коэффициент преломления. Затем благодаря открытию рентгеновского излучения и рентгеновской дифракции стала «видна» трехмерная структура окружающего нас мира, состоящая из отдельных атомов и молекул. В дальнейшем человечество продолжало двигаться по этому пути анализа уже в область микромира. Физика элементарных частиц, ускорителей, ядерная физика определили лицо цивилизации в XX в.

В середине прошлого столетия, когда появилась возможность манипулировать атомами, молекулами, ученые начали конструировать из них новые вещества. Были созданы искусственные материалы, хорошо известные нам сегодня: полупроводниковые кристаллы кремния, германия, арсенида галлия и т.д., диэлектрические кристаллы, в частности лазерные, и даже такие материалы, которые обладают свойствами, не существующими у природных веществ.

Большие успехи достигнуты и в органическом материаловедении — был создан синтетический каучук, целый ряд полимеров и других биоорганических объектов.

Таким образом, в середине XX в., наряду с основной линией развития науки — анализом, начала формироваться новая линия — синтез, когда человечество руками и разумом ученых начало синтезировать искусственные материалы.

Фактически сегодня человечество живет при смене парадигмы развития науки. Наши знания о мироустройстве достигли такого уровня, что мы способны исследовать практически все: высадиться на Луну и погулять по ней, жить автономно много месяцев в космическом корабле или в подводной лодке подо льдами океана; можем найти панацею от многих болезней, но это все потребует огромного количества средств — как материальных, так и интеллектуальных. Главная же проблема заключается в том, что ресурсы ограничены.

Отсюда возникает потребность в строго выстроенной системе приоритетов. Существуют тысячи задач, но сегодня, используя те ресурсы, которыми мы располагаем, можно решить лишь малую их часть. Поэтому мы должны из множества задач выбрать наиболее приоритетные и сконцентрировать на них усилия.

В целом основная тенденция развития сегодняшней науки связана с возвратом к единой, целостной картине мира. Выделим важнейшие черты современного этапа развития научной сферы:

- переход к наноразмеру (технологии атомно-молекулярного конструирования);
- междисциплинарность научных исследований;
- сближение органического (живая природа) и неорганического (металлы, полупроводники и т.д.) миров.

Рассмотрим, к примеру, наиболее выдающиеся технологические достижения в твердотельной микроэлектронике — создание метода молекулярных пучков, или метода молекулярно-лучевой эпитаксии, основу которого составляет высоковакуумная камера, в которой есть источники атомов. Манипулируя потоками атомов разного сорта, можно слой за слоем «посадить» на кристалл контролируемым образом различные атомы и построить нужную полупроводниковую структуру. Аналогичный метод для конструирования тонких органических пленок (метод Лэнгмюра — Блоджетт) известен уже давно. В этом смысле мы видим полную аналогию процессов конструирования органических и неорганических материалов и сближение технологических достижений в неорганике с реалиями природного мира органики.

Создание неорганических наноструктур с квантовыми точками — еще одно важное достижение в неорганическом (полупроводниковом) материаловедении. В основе формирования данных структур лежит принцип самоорганизации, а принцип самоорганизации — это базовый принцип живой природы.

В течение полувека развития твердотельной микроэлектроники на базе полупроводниковых кристаллов человечество, создав компьютер, подошло к принципам, используемым живой природой. Но мы не смогли создать биокомпьютер, моделирующий человеческий мозг, поскольку биологические структуры крайне сложны и в то же время плохо изучены. Так, в элементарной ячейке кристалла белка насчитываются сотни тысяч атомов. Значительно проще было взять в качестве модели простой кристалл кремния, в котором всего 8 атомов в элементарной ячейке. За десятилетия экспериментов с данными атомами наука очень далеко продвинулась, что дало возможность создать современные компьютеры и информационные технологии. Одновременно с этим очевиден значительный прогресс в изучении структуры биоорганических объектов и принципов их функционирования.

Фактически теперь мы можем заниматься атомно-молекулярной архитектурой. Например, создавать бислои — модели мембраны человеческих клеток и изучать их взаимодействие со свободными радикалами, приводящее к старению, или исследовать взаимодействие мембраны с лекарствами и даже создавать нанолечения и заниматься нанодиагностикой. Наномембраны уже широко используются в промышленности и в быту для очистки воздуха и разных растворов, питьевой воды, а в медицине — для выделения различных вирусов и гемодиализа. Можно создавать разнообразные нанопленки, структуры с разными свойствами — полупроводники, изоляторы, электропроводящие слои, а также углеродные нанотрубки — сверхлегкие и сверхпрочные, область применения которых невероятно широка — от создания новых веществ в их полости и доставки лекарств в нужное место в организме, до построения сверхпрочного космического лифта.

По сути, мы находимся на пороге создания принципиально новых напоборков и систем бионического характера в первую очередь на базе технологий твердотельной микроэлектроники, сочетаемых с возможностями нанобиоорганических систем. Например, всем известны приборы «ночного виде-

ния». Для их изготовления были специально разработаны материалы на базе монокристаллов теллурида кадмия, но процесс их синтеза весьма энерго- и ресурсоемкий. Между тем в живой природе у ряда животных (например, у змей) имеются подобные «биодатчики». Благодаря достижениям нанобиотехнологий можно выделить ствольные клетки из такого природного сенсора и на их основе «вырастить» инфракрасный детектор биологической природы.

Другой пример — создание аналога человеческого глаза. Глаз — уникальный детектор электромагнитного излучения. Мы видим свет, раскладываем его в спектр, меняем резкость, фокусное расстояние и т.д. С одной стороны, это оптический прибор, с другой — биологический объект на основе белка родопсина, в котором протекают сложные биохимические процессы. Моделирование глаза — сложная задача для большой команды специалистов из разных научных областей: физиков и математиков, химиков и биологов, медиков и физиологов, работающих вместе в рамках единого междисциплинарного центра. Но сегодня созданная человечеством узкоспециальная система науки и образования, ее организация и финансирование, в принципе, препятствуют решению подобной междисциплинарной задачи и должны быть коренным образом перестроены.

Принципиальная особенность нанотехнологической революции состоит еще и в том, что в ее ходе происходит *смена парадигмы развития науки*. Раньше мы шли «сверху вниз», т.е. двигались в сторону миниатюризации создаваемых предметов. Сейчас мы идем «снизу», с уровня атомов, складывая из них, как из кубиков, нужные материалы и системы с заданными свойствами. Создание материалов с необходимыми свойствами принесет ощутимые выгоды и в экономии энергетических и материальных ресурсов.

Прогресс в развитии нанотехнологий даст импульс для развития практически всех отраслей экономики, промышленности на ближайшие десятилетия. Нанотехнологии существенно повлияют, таким образом, и на экономический уклад мира.

Рынок нанотехнологий можно условно разделить на три уровня.

Первый — готовые продукты. Это нанодисперсные материалы: покрытия, керамика, композиты, катализаторы, мембраны, светодиоды и др.

Второй — продукты, которые будут готовы к выходу на рынок через несколько лет, т.е. в ближнесрочной перспективе. К этой группе можно отнести нанoeлектронные устройства, средства доставки лекарств, изделия микросистемной техники, нанoуглеродные материалы.

Третий — продукты, которые будут готовы в средне- или долгосрочной перспективе через 8–10 и более лет. Эта группа продуктов, к которой можно отнести нанобиотехнологии, гибридные приборы, системы и ряд других.

ГЛАВА 1. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ (ТЕРМИНОЛОГИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ)

1.1. Размерность «нано»

В последнее время термин «нанотехнология» (сокращенно «нано-тэк») стал очень популярным. Он объединяет разнородные представления и подходы, а также разные методы воздействия на вещество. Поэтому, прежде чем перейти к описанию собственно нанотехнологий, хотелось бы очень кратко пояснить, о каких объектах и размерах пойдет речь в предлагаемом учебном пособии.








Нетрудно заметить, что название новой науки возникло в результате добавления к весьма общему понятию «технология» приставки «нано», означающей изменение масштаба в 10^{-9} (млрд) раз, т.е. 1 нанометр = 1 нм = 10^{-9} м, что составляет одну миллионную привычного нам миллиметра (для наглядности можно указать, что 1 нм примерно в 100 тыс. раз меньше толщины человеческого волоса). Разумеется, человеческое изображение и используемые нами слова, образы или термины почти неспособны сколько-нибудь адекватно описать «мир» со столь крошечными объектами.

В табл. 1.1 приведены размеры некоторых известных естественных и искусственных созданий природы в диапазоне размеров от 10 м до 1 ангстрема. Напомним, что 1 ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м) в 10 раз меньше 1 нм и соответствует диаметру самого маленького из атомов (атома водорода).

К нанотехнологии принято относить процессы и объекты с характерной длиной от 1 до 100 нм. Верхняя граница нанообласти соответствует минимальным элементам в так называемых БИС (больших интегральных схемах), широко применяемым в полупроводниковой и компьютерной технике. Интересно, что многие вирусы имеют размер 10 нм, а 1 нм почти точно соответствует характерному размеру белковых молекул (в частности, радиус знаменитой двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм).

Из сказанного ясно, что нанотехнология как бы объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами. Именно поэтому она представляется

Таблица 1.1. Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире

Увеличение размеров			Кит	
	10 м		Человек	
	1 м		Птичье гнездо	
	10 см	10^{-1} м	Таракан	
	1 см	10^{-2} м	Муравей; песчинка	
	1 мм	10^{-3} м	Толщина листа бумаги; яйцеклетка; крупная амеба	
	100 мкм	10^{-4} м	Биоклетка; толщина человеческого волоса	
	10 мкм	10^{-5} м	Эритроцит крови; кишечная палочка	
	1 мкм	10^{-6} м	Минимальный размер элементов БИС	
	100 нм	10^{-7} м	Вирус; углеродная нанотрубка	
Уменьшение размеров	10 нм	10^{-8} м	Белковая молекула; диаметр спирали ДНК	
	1 нм	10^{-9} м		
	1 Å	10^{-10} м	Диаметр атома водорода	

весьма перспективной для получения новых конструкционных материалов, полупроводниковых приборов, устройств для записи информации, ценных фармацевтических препаратов и т.д.

Хотелось бы особо подчеркнуть, что мы пока не можем, конечно, оценить и представить себе масштабы развития и возможности применения нанотехнологий в целом.

Предположим, что у нас есть то, что всем хотелось бы иметь, — золотой куб с ребром 1 м. Возьмем теперь этот куб и разрежем его пополам по ширине, глубине и высоте, получив

8 меньших кубов со стороной 50 см. Свойства (исключая стоимость) каждого из восьми меньших кубов не будут отличаться от свойств большого: все они золотые, желтые, блестящие и тяжелые. Каждый куб — это мягкий электропроводный металл с той же точкой плавления, что была до разрезания. Если не считать того, что меньший куб переносить несколько легче, больше существенных изменений не наблюдается.

Представим теперь, что мы взяли один из восьми маленьких кубов и снова его разрезали. Полученные 8 кубов имеют сторону 25 см и те же свойства, что и большой куб до разрезания. Если продолжать делить золото описанным способом, то размер уменьшится сперва до дециметров, затем до сантиметров, миллиметров, микронов, а свойства золота при этом меняться не будут. При каждом разрезании кубы будут становиться меньше. Со временем мы перестанем их видеть невооруженным глазом, и потребуются фантастические инструменты для продолжения разрезания. До этих пор физические и химические свойства брусков золота не меняются, что достаточно очевидно из практического опыта — в макромасштабе химические и физические свойства материалов не зависят от размера. При этом не имеет значения, являются кубы золотыми, железными, свинцовыми, пластмассовыми, ледяными или латунными.

Однако стоит достичь наномасштаба, все меняется, включая цвет золота, точку плавления и химические свойства. Причину такого изменения следует искать в природе взаимодействий атомов, составляющих золото, взаимодействий, усредняемых в массивном материале. Нанозолото — это совсем не то, что массивное золото.

Последние несколько этапов разрезания, необходимые, чтобы довести куб до наноскопических масштабов, представляют собой некоторую разновидность *нанопроизводства*, или *наноскопического производства*. Последовательные разрезы довели кусок золота размером с чемодан до наноскопических масштабов. Описанный тип нанопроизводства иногда называется *нисходящим*, поскольку вначале была большая структура, которую в процессе обработки сделали меньше. И, наоборот, если начать с отдельных атомов и построить наноструктуру, будет использовано *восходящее* нанопроизводство. Крошечные золотые наноструктуры, полученные в ходе описанного процесса, иногда называются *квантовыми точками* или *наноточками*, поскольку они имеют приблизительно форму точек, а их диаметр измеряется в нанометрах.



Рис. 1.1. Современный нанотехнолог

Процесс нанопроизводства, в частности создание золотых наноточек, не нов. Цвет большей части витражных стекол средневековых и викторианских церквей и некоторых стекол, найденных в древних гончарных (керамических) изделиях, объясняется тем фактом, что наноскопические свойства материалов отличаются от макроскопических. Например, наноскопические частички золота могут быть оранжевыми, пурпурными, красными или зеленоватыми в зависимости от их размера.

В некотором смысле, первыми нанотехнологами были стеклодувы в средневековых кузницах, а не рабочие в униформах на современных заводах (рис. 1.1) по производству полупроводников. Очевидно, что стеклодувы не понимали, почему то, что они делают с золотом, меняет его цвет, но мы сейчас это знаем.

Зависящие от размера свойства наноструктур нельзя подерживать при обратном переходе к макромасштабу. Можно получить макроскопическое распределение золотых наноточек, имеющее красный цвет из-за размера отдельных наноточек, но наноточки быстро вернуться к желтому цвету, если их снести вместе и позволить объединиться. Кстати, если наноточки близки между собой, но не настолько, чтобы объединиться, красный цвет можно наблюдать невооруженным глазом. Именно по такому принципу созданы стекло и глазурь. Однако, если точкам разрешить слиться, они снова будут выглядеть золотыми, как мечта банкира.

Чтобы понять, почему это происходит, наночеловеки используют информацию из разных дисциплин. Химики обычно имеют дело с молекулами, а у молекул характерные размеры, которые нельзя точно измерить в наномасштабе: они больше атомов, но меньше микроструктур. Физики работают со свойствами материи, а поскольку свойства вещества в наномасшта-

бе быстро меняются и часто зависят от размера, нанофизики также вносят существенный вклад в понимание общей картины.

Материаловеды, инженеры-электронщики, механики работают над уникальными свойствами наноструктур и над тем, как эти специальные свойства можно использовать в производстве совершенно новых материалов, открывающих новые возможности в медицине, промышленности, здравоохранении и экологии.

Междисциплинарная природа нанотехнологии позволяет объяснить, почему разработка занимает так много времени — нечасто требуются такие обширные знания из разных областей науки.

Нанонаука и нанотехнология требуют работы в наномасштабе. Поскольку наномасштаб настолько мал, что его нельзя представить, проектировать, измерять, что-то создавать в нем, очевидно, трудно. Так стоит ли этим заниматься?

С точки зрения фундаментальной науки понимание наномасштаба важно, если необходимо узнать, как построено вещество и как свойства материалов отражают его компонентный состав, атомный состав, форму и размер (рис. 1.2).

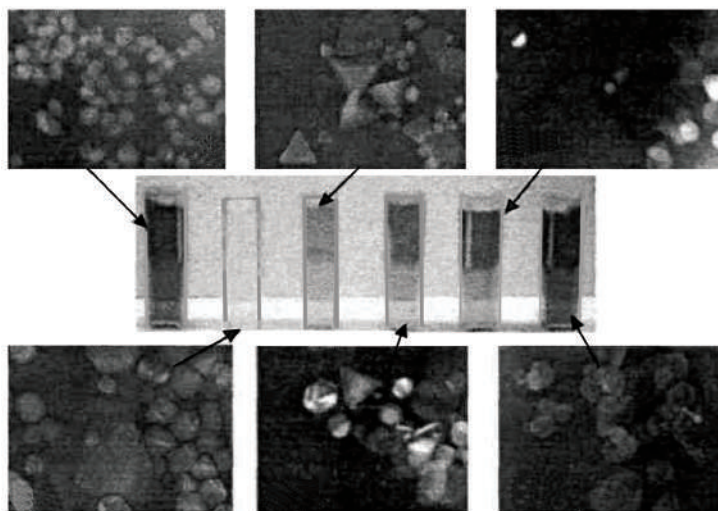


Рис. 1.2. Нанокристаллы во взвеси. Каждая пробирка содержит золото или серебро, а различие цветов объясняется размером и формой частиц

С точки зрения технологии и прикладного использования уникальные свойства наномира означают, что проектирование в нем может дать замечательные результаты, добиться которых иными способами не удастся.

Пожалуй, важнейшее технологическое достижение в последней половине XX в. — появление полупроводниковой электроники. Микрочип и его революционное применение в вычислениях, связи, бытовой электронике и медицине стали возможны только с развитием полупроводниковых технологий. В 1950-е гг. телевидение было черно-белым, малым и ограниченным, нечетким и ненадежным. В мире насчитывалось не более десяти компьютеров, не было сотовых телефонов, цифровых часов, оптоволокон или Интернета. Все эти достижения стали возможны благодаря *микрочипам*. Причина того, что компьютеры постоянно становятся лучше и дешевле, появляются технические новинки, игрушки и инструменты — увеличивающаяся надежность и уменьшающаяся цена полупроводниковой электроники.

Через несколько лет (согласно прогнозам многих экспертов) все стандартные принципы, по которым строятся чипы, придется пересмотреть при переходе от микрочипов к *наночипам*.

Помимо задач наноскопической электроники, одну из составляющих которой из-за работы с молекулами часто называют *молекулярной электроникой*, существует несколько других задач, которые надеются решить наночученые.

Модернизация существующих технологий будет продолжаться еще некоторое время, но в будущем возникающие проблемы позволит преодолеть нанотехнология.

1.2. История нанотехнологий и наноматериалов

Человечество с незапамятных времен «неосознанно» применяло нанотехнологии (достаточно вспомнить изготовление чернил в Древнем Китае, использование наночастиц золота для придания окраски знаменитым средневековым витражам и т.д.).

Современная наука «добралась» до изучения вещества в нанометровом масштабе только в XX в., когда были разработаны и экспериментально подтверждены основные идеи атомно-молекулярной теории (это произошло лишь к 1910 г., когда

были получены и правильно интерпретированы первые рентгеновские дифракционные изображения кристаллических структур).

Следующим важным событием в истории нанонауки стало изобретение просвечивающей электронной микроскопии (30-е гг. XX в.), позволяющей получать изображения нанометровых структур. После открытия атомного ядра (1911) и элементарных частиц (нейтрон в 1932 г. и т.п.) физики вышли даже на рубеж измерения фемтометров ($1 \text{ фмтм} = 10^{-6} \text{ нм}$), однако в этом масштабе пространственных величин вероятность существования сколько-нибудь устойчивых структур становится очень малой. Еще более сомнительной представлялась идея управления такими структурами (не говоря уже о возможностях технического применения) из-за электростатического отталкивания и квантово-механических эффектов.

Рассматривая нанотехнологию (НТ) только как возможность манипуляций с веществом в масштабах ниже 100 нм, историю НТ часто начинают отсчитывать от знаменитой речи Р. Фейнмана (эффектно озаглавленной «Внизу полным-полно места. Приглашение в новый мир физики»), где впервые упоминались среди прочего возможности микрозаписи с использованием ионных пучков (шириной в несколько нанометров), создания вычислительных систем из сотни атомов, массового производства микродеталей на миллионах «микроскопических фабрик» и множество других, столь же фантастических перспектив. С тех пор прошло полвека, в течение которого технологии использования и обработки вещества на микроскопическом уровне действительно непрерывно развивались и совершенствовались.

Очень важным событием стало изобретение сканирующих туннельных микроскопов в 1981 г. (позволившее физикам непосредственно наблюдать за поведением отдельных атомов на различных поверхностях), за которым последовало и создание атомно-силовых микроскопов (АСМ), которые через несколько лет создали возможность даже смещать или «двигать» отдельные атомы по поверхности.

В начале 80-х гг. XX в. появились первые статьи и книги Э. Дрекслера, посвященные молекулярным нанотехнологиям (МНТ), а позднее он основал Институт прогнозов, занимающийся проблемами развития НТ. За последнее десятилетие XX в.

и последующие годы XXI в. были получены чрезвычайно ценные новые результаты во многих отраслях нанонауки и нанотехники, из которых даже трудно выделить наиболее интересные.

Особо следует отметить открытие углеродных нанотрубок и разработку их применения в самых разнообразных системах. Уже сейчас можно говорить о создании на этой основе элементов транзисторов, возможности построения из молекул ДНК кубических и других трехмерных структур и использовании отдельных молекул в качестве электронных переключателей. Конструируются неорганические структуры в виде двигателя (приводимого в действие «биомолекулярным мотором»), реализуются вычислительные процессы в молекулярных системах (принцип действия которых напоминает работу механической планетарной передачи), изучается движение молекул кинезина в нанотрубках и т.п. Эти исследования имеют не только огромное теоретическое значение, но и открывают широкий простор для практических применений, в связи с чем уже к концу 90-х гг. XX в. почти все развитые страны начали щедро финансировать научные изыскания в области НТ. В 1947 г. был изобретен транзистор, после чего началась эпоха расцвета полупроводниковой техники, при которой размеры создаваемых кремниевых устройств постоянно уменьшались (интегральные схемы, большие интегральные схемы, сверхбольшие интегральные схемы и т.д.). С другой стороны, одновременно непрерывно возрастали быстродействие и объем магнитных и оптических запоминающих устройств. Без преувеличения можно сказать, что в полупроводниковых технологиях (иногда их называют просто кремниевыми) вот уже более полувека происходит непрерывная революция.

Однако, как отмечалось выше, по мере приближения размеров полупроводниковых устройств к 1 микрону ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) в них начинают проявляться квантово-механические свойства вещества, т.е. необычные физические явления. Можно с уверенностью предположить, что при сохранении нынешних темпов развития вся кремниевая технология (и связанная с ней промышленность полупроводников) примерно через 5–10 лет столкнется с проблемами принципиального характера, так как быстродействие и степень интеграции ЭВМ достигнут некоторых границ, определяемых известными нам законами физики. Таким образом, дальнейший прогресс науки и техники требует от исследователей существенного «прорыва» к новым принципам работы и новым технологическим приемам.

Такой революционный прорыв может быть осуществлен только за счет использования НТ, которая позволяет создавать целый ряд принципиально новых производственных процессов, материалов и устройств на их основе. Расчеты показывают, что использование НТ может повысить основные характеристики полупроводниковых вычислительных и запоминающих устройств на 3 порядка, т.е. в 1 тыс. раз! Это, безусловно, окажет огромное воздействие на экономическое и социальное развитие общества в XXI в.

Однако НТ не стоит сводить только к локальному прорыву в указанных областях (электроника, информационные технологии). Уже сейчас получен ряд исключительно важных результатов, позволяющих надеяться на существенный прогресс в развитии многих других направлений науки и техники (медицина и биология, химия, экология, энергетика, механика и т.п.). Например, при переходе к нанометровому диапазону (т.е. к объектам с длинами около 10 нм) многие свойства веществ и материалов и такие важные характеристики, как *электропроводность, коэффициент оптического преломления, магнитные свойства, прочность, термостойкость* и др., изменяются существенным образом. На основе материалов с новыми свойствами уже сейчас создаются новые типы солнечных батарей, преобразователей энергии, экологически безопасных продуктов и т.п. Возможно, что именно производство дешевых, энергосберегающих и экологически безопасных материалов станет наиболее важным последствием внедрения НТ.

Нанотехнология предлагает новые возможности микрообработки материалов и создания на этой основе производственных процессов и изделий, что должно существенно повлиять на экономическую и социальную жизнь грядущих поколений.

Уже созданы высокочувствительные биологические датчики (сенсоры) и другие устройства, позволяющие говорить о возникновении новой науки — *нанобиотехнологии* и имеющие большие перспективы практического применения (рис. 1.3).

В 1990 г. началась реализация грандиозного международного проекта по определению последовательности укладки около 3 млрд нуклеотидных остатков в записи генетической информации (проект «Геном человека»). Этот проект одновременно является исключительно важным для развития нанотехнологий, поскольку открывает новые огромные возможности в информационной технологии, позволяя понять, а затем и



Рис. 1.3. Примеры практического применения нанотехнологий

использовать принципы обработки информации в живой природе (*биоинформатика*). Необходимо отметить, что до 1990 г. ИТ была всего лишь составной частью или «ветвью» электроники, а после 1990 г. появилась независимая «ветвь», которую можно назвать *биоинформационной технологией*. В связи с осуществлением проекта «Геном человека» произошло также быстрое развитие разнообразных исследовательских методик в области собственно биотехнологий.

Проект «Геном человека» был завершен в 2000 г. и позволил ученым прочесть генетическую информацию, связанную с человеческим организмом, что уже привело к созданию новых лекарств по новым принципам и на новой основе (*геномика*).

Следующим естественным этапом стало развитие новых отраслей фармацевтической промышленности и создание новых производственных процессов и мощностей. Можно ожидать, что лекарственные препараты в XXI в. будут выпускаться буквально в индивидуальном порядке (т.е. для каждого конкретного пациента на основе его генной информации будут разрабатываться препараты, обеспечивающие макси-

мальный лечебный эффект при данном заболевании и т.п.). Такая ориентированная на заданного человека система лечения уже даже получила название *индивидуальной терапии* или *лечения по заказу* (*tailor-made therapy*), и она, безусловно, открывает перед практикующими врачами огромные перспективы.

Дальнейшие исследования позволят перейти от генома человека к изучению молекулярной структуры белков, особенностей их функционирования в живых организмах, механизмов их взаимодействия и т.д., что вновь приведет ко многим задачам и проблемам, связанным с информационной технологией. Понимание и использование механизмов взаимодействия на молекулярном уровне не только важны для биологии, но и составляют основу нанонауки в целом, поэтому фундаментальные исследования XXI в. в области НТ должны быть направлены на изучение механизмов процессов на молекулярном уровне. В прикладных задачах, по-видимому, основное внимание будет уделяться проблемам биотехнологии, а также дальнейшему развитию и прогрессу полупроводниковой техники и информационных приложений (созданию новых типов интегральных схем, запоминающих устройств и т.д.).

В области медицины ученые будут пытаться решить самые насущные проблемы (борьба со старостью, лечение всех заболеваний, полная победа над раком и др.). Возможно, в XXI в. будут заниматься даже проблемой бессмертия человека. Нанотехнология должна стать основой для практической реализации многих вечных стремлений человека.

Таким образом, обобщая вышесказанное, *нанонаука* может быть определена как междисциплинарная наука, относящаяся к фундаментальным физико-химическим исследованиям объектов и процессов с масштабами в несколько нанометров ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$), а *нанотехнология* — как совокупность прикладных исследований нанонауки и их практических применений, включая промышленное производство и социальные приложения.

1.3. Фундаментальные науки и нанонаука

Для дальнейшего рассмотрения материала полезно будет вспомнить некоторые базовые научные принципы, затрагивающие физику, химию, биологию, материаловедение и технику, необходимые для понимания наномасштаба.

Представление человека о физическом мире основывается на существовании двух частиц, меньших, чем атом. Эти частицы — *протон* и *электрон* (*нейтрон* — комбинация данных частиц). Хотя существуют и субатомные частицы (кварки, адроны и т.п.), протоны и электроны в некотором смысле представляют простейшие частицы, необходимые для описания материи. Электрон был открыт в начале XX в. Электроны очень легкие (в 2 тыс. раз легче наименьшего атома (водорода)) и обладают отрицательным зарядом. Протоны, составляющие оставшуюся часть массы водорода, имеют положительный заряд. Взаимодействие двух электронов описывается фундаментальным законом электрического взаимодействия. Силу взаимодействия можно выразить простым уравнением, которое иногда называют *законом Кулона*: для двух заряженных частиц, разделенных расстоянием r , сила, действующая между ними, $F = Q_1 Q_2 / r^2$. Здесь F — сила, действующая между двумя частицами, разделенными расстоянием r , а заряды частиц равны соответственно Q_1 и Q_2 . Если обе частицы — это электроны, то Q_1 и Q_2 имеют одинаковый знак (а также одинаковое значение), следовательно, F — положительное число. Когда на частицу действует положительная сила, эта частица отталкивается. Поскольку *одноименные заряды отталкиваются* (например, два одноименных полюса магнита трудно приблизить друг к другу), два электрона не желают сближаться. Обратное утверждение также справедливо. Если есть две частицы с противоположными зарядами, сила, действующая между ними, будет отрицательной. Эти частицы будут притягиваться, так что *разноименные заряды притягиваются*, что вытекает непосредственно из закона Кулона. Из данного закона также следует, что сила взаимодействия мала, если частицы удалены друг от друга (так, что r становится очень большим). Следовательно, 2 электрона, расположенные близко, будут отталкиваться до тех пор, пока расстояние между ними не окажется настолько велико, что сила их взаимодействия станет несущественной.

Когда поток электронов создает электрический ток, бывает полезно описать, что происходит в пространстве, из которого уходят электроны. Такие участки пространства называются *дырками*, их нельзя назвать действительными частицами, это просто места, где должны были быть электроны, и куда они стремятся попасть.

Электроны могут не только формировать ток, они отвечают за химические свойства атома, к которому относятся, и ниже эта тема будет рассмотрена подробнее. Атом состоит из плотного тяжелого ядра с положительным зарядом, окруженного группой электронов, вращающихся вокруг ядра и имеющих (как все электроны) отрицательные заряды. Поскольку ядро и электроны имеют противоположные заряды, электрические силы удерживают атом вместе почти так же, как гравитация удерживает планеты вокруг Солнца. В ядре сосредоточена основная масса атома — порядка 1999/2000 массы водорода и еще большая доля для других атомов. В природе существует 91 элемент и атомы каждого из них имеют различный заряд ядра. Положительный заряд ядра равен числу протонов, которые в нем содержатся, так что наиболее легкий атом (водород) имеет заряд ядра +1, второй по легкости (гелий) — +2, третий (литий) — +3 и т.д. Самый тяжелый из встречающихся в природе атомов — уран — имеет заряд ядра +92. (Можно подумать, что 91-й атом будет иметь заряд +91, но элемент с номером 43 (технеций) не встречается в природе, поэтому при подсчете его пропускают.) Все сказанное отражено в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

В незаряженных атомах число электронов точно уравнивает заряд ядра, так что существует 1 электрон на 1 протон. Водород имеет 1 электрон, гелий — 2, литий — 3, а уран — 92.

Поскольку все электроны упакованы вокруг ядра, обычно атомы с большим числом электронов несколько больше атомов с меньшим числом электронов. Если число электронов не равно заряду ядра (числу протонов), атом имеет ненулевой заряд и называется *ионом*. Если число электронов больше числа протонов, суммарный заряд отрицательный, и ион называется *отрицательным ионом (анионом)*. Если число протонов превышает число электронов, возникает обратная ситуация и *положительный ион (катион)*. Положительные ионы несколько меньше нейтральных атомов с тем же ядром, поскольку они содержат меньше электронов, которые ближе расположены к суммарному положительному заряду. Анионы несколько больше нейтральных атомов из-за дополнительных электронов. Все атомы имеют размер порядка 0,1 нм, а наибольший диаметр у урана — около 0,22 нм. Следовательно, все атомы имеют приблизительно одинаковый размер (отличаются не более

чем в 3 раза), и все атомы немного меньше наноразмеров. Упомянутые атомы являются фундаментальными строительными блоками всей природы. Их можно представлять как кирпичики разного цвета, размера и делать любые стены, башни, здания. Это «строительство» подобно объединению атомов в молекулы.

Когда атомы связываются в стационарную структуру, они формируют молекулу. Можно построить все, что не противоречит нескольким базовым законам физики, касающимся сборки частей. Природа и нанотехнолог имеют, как уже указывалось, 91 элемент, атомы которых приблизительно сферической формы, но отличаются по размерам и способности взаимодействовать и соединяться с другими атомами. Существует множество различных молекул — миллионы известны, и сотни новых синтезируются или открываются каждый год. На рис. 1.4 показано несколько молекул, содержащих от 2 до 21 атомов. Размер любой молекулы, состоящей из 30 или больше атомов, превышает 1 нм.

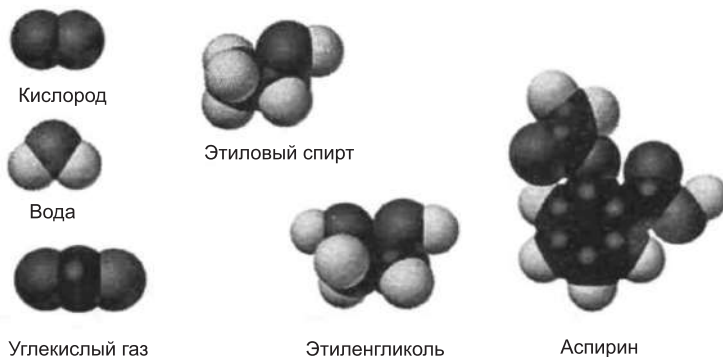


Рис. 1.4. Модели некоторых распространенных небольших молекул. Белые сферы представляют собой водород, темные — углерод и кислород

Чтобы сформировать молекулы, атомы связываются вместе. Существует множество типов химических связей, но все они порождены взаимодействием электронов атомов или ионов. Напомним, что положительный ион будет притягиваться к отрицательному, что сила притяжения описывается законом Кулона. Это и есть то притяжение, которое формирует связи, например, в поваренной соли (хлорид натрия). Разрыв

и формирование связей является химической реакцией. Поскольку электроны отвечают за связи, а химические реакции — это просто создание и разрыв связей, можно утверждать, что электроны отвечают за химические свойства атомов и молекул. Если изменить электроны, изменятся свойства. Хороший пример этому — опять же поваренная соль. И натрий, и хлор (два задействованных атома) ядовиты для человека, если их употреблять по отдельности. Если же их объединить, они безопасны и вкусны.

Связи являются ключом к НТ. Они объединяют атомы и ионы в молекулы и сами могут действовать как механические устройства — петли, опоры или структурные составляющие машин, имеющих наноскопические размеры. Для микроскопических и больших устройств связи — это просто средство создания материалов и реакций. В наномире, где сами молекулы могут быть устройствами, связи также могут быть компонентами устройств. Меньшие отдельные молекулы обычно встречаются только как пары. Когда они собираются в достаточно массивную единицу, молекулы могут взаимодействовать с другими атомами, ионами и молекулами так же, как атомы могут взаимодействовать друг с другом — через электрические заряды и закон Кулона. Следовательно, хотя отдельные молекулы воды являются газом при комнатной температуре, многие молекулы воды собираются в кластер и могут стать каплей воды, которая уже относится к жидкости. Если охладить жидкость ниже 0 °С, она перейдет в твердое состояние. Жидкая, твердая и газообразная вода имеет одинаковый молекулярный состав, но отличается упаковкой молекул. Подобное поведение характерно для многих молекул. Молекула диоксида углерода обычно формирует газ (углекислый газ), но если множество таких молекул соберутся вместе, они сформируют сухой лед. Следовательно, определенные твердые материалы могут состоять просто из молекул. Обычно данные молекулы относительно невелики, состоят менее из сотни атомов. Крупные молекулы, называемые *полимерами*, сами являются материалами и ключом к нанонауке.

В основном, встречающиеся в природе атомы организуют кластеры с другими. Данный процесс позволяет получать огромные молекулоподобные структуры, содержащие миллиарды миллиардов атомов одного типа. В большинстве случаев они становятся тяжелыми, блестящими, ковкими

структурами, называемыми *металлами*. В металлах некоторые электроны могут покидать их «родные» атомы и проходить сквозь толщу металла. Такие текущие электроны составляют электрический ток, и поэтому металлы проводят ток. Примерами устройств, в которых электрические заряды проходят по металлическим структурам, являются удлинители, линии электропередач и телевизионные антенны. Большинство металлов блестящие, поскольку при падении света на металл свет рассеивается движущимися электронами. Некоторые материалы, сделанные из подобных атомов, не относятся к металлам. Эти материалы обычно составлены из более легких атомов. Несколько примеров: графит, уголь, алмаз, желтая сера и черный или красный фосфор. Их иногда называют *диэлектриками*, поскольку данные материалы не имеют движущихся электронов, проводящих электрический ток. В общем случае они также неблестящие, потому что нет свободных электронов, отражающих падающий на них свет. Вообще, то, насколько свободен поток электронов в материале, является очень важным вопросом для нанотехнологии.

Нанонаука и нанотехнология сфокусированы на материалах: физических и твердых объектах. Традиционно в материаловедении рассматривается три основных класса материалов — металлы, полимеры и керамика. Выше были рассмотрены металлы, обратимся теперь к двум оставшимся классам.

Наиболее распространенными полимерами являются *пластики*. Иногда их называют макромолекулами в том смысле, что они очень большие по молекулярным стандартам (хотя обычно не настолько велики, чтобы их можно было видеть невооруженным глазом, что обычно предполагает приставка «макро»). Большинство полимеров основаны на углероде, поскольку он имеет практически уникальную способность связываться с самим собой. *Полимеры* — это отдельные молекулы, сформированные повторяющимися шаблонами атомов (называемыми *мономерами*), связанными в цепочку. В таком образце, как полистирольная чашка, будет множество различных структур, и цепочки будут иметь различные длины. Полимеры могут «сшиваться» — это означает, что цепочки мономеров соединяются с другими цепочками со связями между цепочками. «Сильно сшитые» полимеры не только ведут себя как более привычные неметаллы, но и часто тяжелее их, поскольку имеют жесткую конструкцию. Возможен альтернативный вариант — вращение цепочек полимеров и спутывание

Рис. 1.5. Молекулярная модель сегмента полиэтиленовой цепочки. Данный сегмент содержит 28 атомов углерода (темные), но в коммерческом полиэтилене имеется более 1 тыс. атомов углерода на нить



их с формированием очень пластичных и резиноподобных материалов. Этот класс называется *аморфными полимерами*. Примером сильно сшитого полимера является поливинилхлорид (материал, применяемый для создания труб и множества других бытовых вещей). Используемые повсеместно полистирольные чашки являются преимущественно аморфными. Простые полимеры, такие, как полиэтилен (рис. 1.5) или полистирол, часто используются в технике.

В отличие от металлов углеродные полимеры практически всегда являются изолирующими материалами, поскольку электроны остаются локализованными возле ядра родительского атома и не могут свободно перемещаться по материалу. Тот факт, что указанные вещества также и гибкие изоляторы, объясняет их использование для покрытия электрических проводов. Как и стоило ожидать, пластики неблестящие — вспомните вид поливинилхлоридной душевой занавески или полипропиленового каната.

В биологическом мире помимо синтетических (искусственных) полимеров существует множество других важных полимеров: паутина, молекулы ДНК, хранящие генетическую информацию, белки и полисахариды. Полимеры обычно не проводят электрический ток, но можно создать специальные полимеры, обладающие такой способностью. Данный факт важен, поскольку полимеры легкие, гибкие, дешевые, устойчивые и их легко производить. По этим причинам использование проводящих полимеров для замены природных металлов в некоторых приложениях (от таких простых технологических операций, как снятие статического электричества, до таких наноскопических, как создание молекулярных проводов) представляет собой важную сферу применения необычных полимеров.

Последняя область традиционного материаловедения — *керамика*. Керамикой часто (но не всегда) являются оксиды — структуры, в которых один из образующих атомов является кислородом. Керамические материалы построены из несколь-

ких различных типов атомов. Глина — преимущественно оксид алюминия; песок образован из диоксида кремния; огнеупорный кирпич — это оксид силиката магния, а оксид кальция важен в традиционном плиточном деле. Подобно полимерам и в отличие от металлов керамика имеет локализованные электроны, не проводит электричество (хотя при очень сильном охлаждении некоторые керамические материалы имеют свойства сверхпроводников) и обычно не блестящая. Керамика часто очень тяжелая, иногда хрупкая. Этот класс только начинают использовать в нанотехнологиях, но он обладает большим потенциалом для таких приложений, как замена костей.

Итак, мы рассмотрели три основные ветви материаловедения, но не коснулись множества знакомых материалов. Лопата, полная земли, омлет, батон хлеба, дерево, волокна и листья — неоднородные структуры, составленные из множества компонентов, и свойства материала отражают как свойства компонентов, так и уникальные свойства, возникающие при смешивании компонентов. Данные неоднородные смеси очень важны в инженерных приложениях, но большей частью они несущественны в наномире.

Человеку для выполнения специфических биологических функций требуются такие необычные металлические микроэлементы, как цинк, железо, ванадий, марганец, селен, медь и т.д. Однако из общей массы большинства растений и животных более 95 % состоит из 4 элементов: водорода, кислорода, азота и углерода. Эти элементы также преобладают в большинстве синтетических полимеров. Причина достаточно проста. Атомы данных элементов могут формировать множество типов связей, следовательно, природа их использует для построения некоторых очень сложных наноструктур, выполняющих ту же работу, что и в повседневной жизни, а ученые их применяют для получения новых материалов. Например, молекулы в наших телах отвечают за дыхание, пищеварение, регулирование температуры, защиту и все остальное, что требуется телу. Очевидно, что для выполнения этих работ необходим широкий ассортимент довольно сложных наноструктур.

В общем случае молекулы, встречающиеся в природе, сложны. Чтобы они выполняли полезные функции, молекулы должны легко собираться, распознаваться и связываться с другими молекулами. Они также должны получаться в результате

биологических процессов и иметь различные свойства. Поэтому данные молекулы должны быть не обычными повторяющимися полимерами, такими как полиэтилен или полипропилен, а иметь более сложную нерегулярную структуру.

Существует четыре больших класса биологических молекул. Первые три — белки, нуклеиновые кислоты и углеводы. Все они являются полимерными структурами. Четвертый класс составлен из особенно малых молекул, которые решают специальные задачи.

Первый класс — белки выполняют большую часть объема работ в биологии. Наши ногти и волосы состоят в основном из белка кератина, кислород переносится по нашей крови белком гемоглобином, а белок нитрогеназа отвечает за извлечение азота из воздуха (в узелках бобовых) и превращение его в нитраты, способствующие росту растений. Существуют тысячи белков, структуры и функции одних очень хорошо понятны, а другие все еще относятся к категории неизученных. Белки являются «машинами» биологии, функциональными агентами, которые отвечают за все происходящее.

Второй класс — нуклеиновые кислоты делятся на две категории: ДНК и РНК. Обе нужны для создания белков, но РНК почти не используются в наноструктурах, поэтому ограничим рассмотрение ДНК. Схема ДНК изображена на рис. 1.6. Она состоит из сахарного скелета, содержащего отрицательные заряды из-за наличия атомов фосфора и кислорода. Внутри выстроены плоские молекулы, лежащие одна поверх другой, как колода карт. Каждая «карта» состоит из двух отдельных плоских молекул, слабо связанных мостиками между кислородом или азотом и водородом. Поскольку каждая «карта» фиксирована на правом и левом краях и структура спиральная — ДНК выглядит как двойная спираль (пружина). Когда ДНК смотана, она относительно компактна.

ДНК является практически уникальной молекулой, так как каждая карта (*комплементарной парой основания*) может иметь одно из четырех строений (называются АТ, ТА, ЦГ и ГЦ). Для каждого положения в цепи можно контролировать, какая комплементарная пара присутствует. Это объясняется тем, что две плоские молекулы, составляющие их, можно выбирать из набора всего четырех молекул, называемых *аденином* (А), *тиминном* (Т), *гуанином* (Г) и *цитозином* (Ц). «А» и «Т» подходят только друг к другу и не подходят ни к «Г», ни к «Ц». «Г» и «Ц» также подходят только друг к другу и не подходят ни к А,

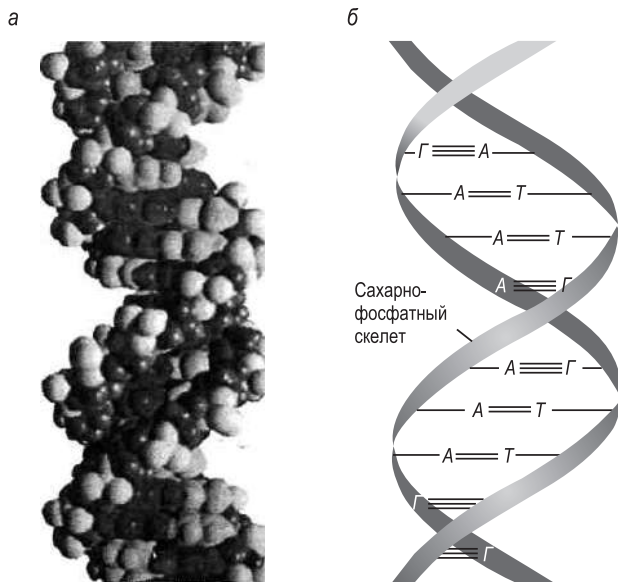


Рис. 1.6. ДНК:

а — компьютерная модель двойной спирали; *б* — схематическое изображение реальных комплементарных пар оснований нуклеиновых кислот, связанных друг с другом

ни к Т. Из-за этих ограничений единственными возможными парами являются «АТ» и «ГЦ» и противоположные им — «ТА» и «ЦГ». Все они располагаются на двойной спирали в определенном порядке и кодируют все биологические функции. *Генетический код* — просто упорядоченные комплементарные пары в двойной спирали ДНК, и это — код, считывающийся РНК и белками, которые используют эту информацию для создания белковых биологических структур, составляющих основу жизни.

Третий класс макромолекул, встречающихся в биологии, — это *углеводы*, которые представляют собой просто сахар, сделанный из очень длинных молекул. Все они входят в состав биологических структурных материалов. В то же время полисахариды не активно используются в нанотехнологиях.

Четвертый класс биологических молекул состоит из очень малых молекул. В их число входит вода (необходима для функционирования практически всех биологических организмов), кислород (как основной источник энергии), диоксид углерода

(сырье для построения растений) и оксид азота. Последняя молекула очень мала и состоит из азота и кислорода, связанных вместе. Она играет множество ролей в биологии — от «вторичного передатчика» (своеобразный элемент внутриклеточной системы связи) до участия в функции сокращения.

Существуют и другие молекулы, не такие маленькие, но такие же важные в биологических приложениях. В их число входит простой сахар и все молекулы медикаментов. Лекарства обычно действуют, связываясь либо с белком, либо с ДНК и вызывая изменения в функциях этих структур. Иногда связывание небольших молекул является весьма своеобразным и очень важным.

Выше говорилось, что молекулы могут иметь формы и заряды, а это означает, что части молекул сделаны из различных атомов и имеют различные плотности электронов. Поскольку закон Кулона гласит, что положительные заряды притягиваются к отрицательным, молекулы могут взаимодействовать друг с другом с электрическими (кулоновскими) силами. Например, на рис. 1.7 показано, как объединяются заряженные атомы, и как две молекулы можно связать, основываясь на распределении заряда в молекулярной структуре.

Способность одной молекулы притягивать другую и связываться с ней часто называется *молекулярным распознаванием*. Молекулярное распознавание может быть очень специфическим. Оно является базовой силой, вызывающей аллергию, при которой определенные длинные молекулы распознаются телом, связываются и подвергаются воздействию больших чужеродных молекул, называемых *аллергенами*. В число аллергенов входят пыльца, сахар и некоторые естественные молекулярные компоненты шоколада, арахиса и т.д. Молекулярное распознавание может использоваться другими сенсорными процессами. Наше чувство обоняния основано практически полностью на распознавании

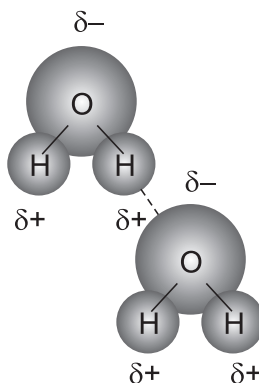


Рис. 1.7. Молекулярная связь двух молекул воды. Символами δ^+ и δ^- обозначены положительные и отрицательные заряды соответственно

конкретных молекул сенсорами в обонятельных луковицах; в результате молекулярное распознавание является причиной того, что мы чувствуем запах розы или свежескошенной травы. Оно также позволяет учуять дым и избежать пожара.

Молекулярное распознавание используется и в биологии. Насекомые привлекают друг друга, производя и испуская молекулы, называемые *феромонами*. Молекулярное распознавание можно применять и в качестве строительной стратегии. Большие биологические молекулы, такие, как белки, могут распознавать одна другую и строить при этом клетки, из которых составлены высшие биологические организмы. Молекулярное распознавание отвечает за то, что корень сельдерея жесткий, вода утоляет жажду, клеи склеивают, а нефть плавает по воде.

Молекулярное распознавание является одним из ключевых элементов нанотехнологии. Поскольку большая часть НТ зависит от восходящего построения, это делает молекулы, которые могут самоорганизовываться или организовываться с помощью такой опорной поверхности, как металл или пластик — это ключевая стратегия при производстве наноструктур. В качестве макроскопической аналогии приведем следующую: если нужно, чтобы люди выстроились по линии, они должны видеть эту линию и место, где им следует стать. В наном мире работу «зрения» выполняет молекулярное распознавание.

Обычно человек использует свои чувства, чтобы получать информацию об объектах. Свет видится глазами, а молекулы воспринимаются на вкус и запах. Все взаимодействия, влияющие на вкус, обоняние и зрение, требуют потока электронов по телу. Электрические заряды движутся по нашим нервным системам, чтобы сообщить мозгу, что нога споткнулась или рука вспотела. Все эти сигналы зависят от движения зарядов, а следовательно, подчиняются закону Кулона для одно- и разноименных зарядов. Вся химия, как мы уже указывали (и даже биология), действительно сводится к электронам. Известно, что металлы содержат свободные электроны, которые могут переносить заряд и отражать свет. Но даже в таких неметаллических структурах, как наши нервы или носы, электрические взаимодействия и кулоновские силы важны. Движущиеся электроны дают энергию — от электрических лампочек до батарей и компьютеров. Закон Кулона является фундаментальным для описания сил, действующих на электрический заряд, а ток, включающий в себя электроны, движущиеся через мате-

риал, имеет определяющее уравнение, которое называется *законом Ома*. Поток электронов сквозь материал называется *током*, обычно обозначается I . Сопротивление потоку тока обозначается R . Напряжение — вынуждающая сила, обозначается U .

По закону Ома (напряжение равно произведению силы тока на сопротивление) работают все электрические и электронные схемы, встречающиеся в повседневной жизни. Нетрудно заметить, что из этого следует. Если есть большая вынуждающая сила и то же сопротивление, сила тока должна увеличиваться. Если держать вынуждающую силу постоянной, но увеличивать сопротивление, сила тока должна уменьшиться. Практически во всех случаях это справедливо. Все интегрированные схемы (чипы) также работают по закону Ома. Стоит, однако, отметить, что не все подчиняется закону Ома. Существуют сверхпроводники — материалы, в которых нет эффективного сопротивления, и закон Ома здесь не действует. Можно назвать и другие ситуации, включая некоторые специфические наноструктуры (такие, как углеродные нанотрубки), в них данный закон также не работает. Это позволяет создать интересные приложения и задачи, рассматриваемые ниже при обсуждении молекулярной электроники.

До XX в. в физике материалов доминировали представления И. Ньютона, который заложил основы классической механики, развиваемые и дополняемые другими учеными на протяжении последующего времени. Законы Ньютона довольно точно описывают все движения, наблюдаемые в макромире, такие, как движение автомобилей, эффект гравитации и траектория полета футбольного мяча. Однако, когда физики начинают изучать очень маленькие структуры в наномасштабе и мельче, некоторые правила, сформулированные в классической физике для материалов, не работают, как ожидается. Атомы отказываются вести себя как крошечные Солнечные системы, а электроны демонстрируют свойства и волн, и частиц. Из-за этих и других явлений некоторые идеи классической механики были заменены или дополнены новой теорией, названной *квантовой механикой*. Квантовая механика объединяет интересные и дерзкие идеи; в то же время нам достаточно нескольких существенных замечаний. Например, при таких малых масштабах энергию и заряд нельзя складывать непре-

рывно, их можно прибавлять небольшими порциями. Данные порции называются *квантами*. Изменение заряда иона, например, может произойти только при прибавлении или вычитании электронов. Следовательно, заряд иона квантуется (увеличивается) на заряд одного электрона. Прибавить половину электрона невозможно.

Многие базовые правила, определяющие поведение наноструктур, — это замаскированные законы квантовой механики. В качестве примеров можно привести следующие задачи. Насколько малый провод еще может проводить электрический ток? Сколько энергии помещается в молекулу до того, как она меняет свое состояние или начинает действовать как ячейка памяти.

Квантовая механика может играть существенную роль во многих вопросах, возникающих в нанотехнологии, включая понимание аспектов оптики, например как свет взаимодействует с материей. Так, цвета отдельных красителей фиксируются с помощью квантовой механики. Большие молекулы, называемые *фталоцианином*, придают синий цвет джинсам, их можно изменить, чтобы они давали зеленоватый или пурпурный цвет, трансформировав химическую или геометрическую структуру молекулы. Данные модификации меняют размер кванта света, взаимодействующего с молекулой, и, следовательно, меняют воспринимаемый цвет. Подобным образом, различные флуоресцентные лампы дают более зеленые или более пурпурные оттенки, поскольку меняются молекулы или наноструктуры, заполняющие трубку и испускающие свет. Даже свет звезд имеет различный цвет, поскольку поступает от звезд с разной температурой и от различных элементов, горящих в атмосфере звезды. Свет также может взаимодействовать с материей другими способами. Если коснуться черной машины в солнечный день, можно почувствовать тепловую энергию, переданную металлу светом солнца. Вещество также может отдавать световую энергию, как при горении или в электрических лампочках. Во всех случаях, интересующих нас, общий объем энергии, задействованной в процессе, не меняется (технический термин — «энергия консервируется»). Однако, манипулируя этой энергией, можно получать очень интересные вещи. Когда металлические объекты становятся меньше, кванты энергии (размеры приращения энергии), применимые к ним, становятся больше. Эта связь похожа на поведение барабанов: чем туже кожа на барабане, тем выше энер-

гия и тон звука. Данная связь между размером структуры и квантом энергии, который взаимодействует с ней, очень важна для управления светом с помощью молекул и наноструктур и является одной из основных тем в нанонауке.

1.4. Классификация наноструктур

Предметом НТ являются новые объекты — наноструктуры (НС). Под НС следует понимать такие структуры и формы материалов, строительные элементы которых имеют субмикронный наноразмер по крайней мере в одном направлении, в результате чего у них появляются размерные эффекты.

Развитие любой науки нуждается в классификации. Первой классификацией наноструктурных материалов (НсМ) явилась классификация Гляйтера в 1995 г., расширенная В.В. Скороходом в 2000 г. За последние годы получены сотни новых НС, поэтому назрела необходимость в их классификации.

Гляйтер разделил все НсМ на полимерные и неполимерные и проклассифицировал только неполимерные. В основу классификации положена форма кристаллитов и их химический состав, причем межкристаллитные границы считаются строительными блоками НсМ наравне с кристаллитами. В классификацию включены только трехмерные (3D) НС. Поэтому классификация Гляйтера оказалась неполной (не учтены нуль-мерные (0D), одномерные (1D) и двумерные (2D) структуры, например нанотрубки, волокна, пены) и комбинированной (в качестве классификационных признаков приняты и форма, и химический состав кристаллитов). Фактически в ней не 12, а 3 класса и 4 подвида в каждом классе.

Следует разделять НС и НсМ. Наноструктуры — это теоретические построения, которые имеют только форму без учета состава. Наноструктурные материалы — полуфабрикаты, обладающие и формой НС, и составом, которые приобретут конечную форму в наноизделии или наноприборе. Следовательно, при классификации НС следует учитывать только форму. В основу же классификации НсМ должны быть положены и структура, и состав, так как, согласно фундаментальной материаловедческой триаде, они определяют свойства и применение материалов. Корректная классификация должна быть полной по одному из этих признаков и только потом комбинированной с учетом других признаков.

Наноструктурой формально считается такой объект, у которого хотя бы один из размеров d меньше $d^* = 100\text{--}500$ нм. Параметр d^* , определяющий границы наномира, не имеет строгого значения, так как определяется физическими изменениями свойств и характеристик материалов при достижении одного из его размеров или строительного элемента некоторого значения $d = d^*$. Внутренние размерные эффекты (изменение температуры плавления и др.), как правило, начинают проявляться при $d^* \sim 10\text{--}100$ нм. Однако внешние — могут наблюдаться и при больших размерах, например при взаимодействии со светом $d^* = \lambda = 500$ нм.

В основу классификации НС В.В. Покропивного и В.В. Скорохода положена их размерность. Она может быть одной из четырех: 0D, 1D, 2D, 3D. Все НС возможно построить из элементарных строительных элементов (блоков), которые разделены на 3 класса: 0D, 1D, 2D. Элементарные единицы 3D не являются НС, так как из них в общем нельзя построить структуры меньшей размерности.

Введем обозначение наноструктур: $kDlmn\dots$, где k — размерность наноструктуры; l, m, n — размерности строительных единиц, причем количество чисел равно количеству элементарных единиц. Из определения наноструктур $k \geq l, m, n$, причем $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$ соответственно. Из этих условий вытекает, что существуют всего 3 элементарных класса НС (0D, 1D, 2D), 9 одинарных классов типа kDl , построенных из строительных единиц одного типа, 19 бинарных классов типа kDl, m , построенных из строительных единиц двух типов, а также множество тройных, четверных классов и т.д. Сложных НС из последних классов создано еще очень мало, поэтому если ограничиться только основными классами тройных структур, то получится всего 36 классов НС.

В классификацию, выполненную вышеуказанными авторами, укладываются все синтезированные и еще не синтезированные НС.

С учетом данной классификации возникает вопрос, а какова же роль порошковой металлургии в создании новых НС? Существенная, поскольку вопросы консолидации нанопорошков и наночастиц в материалы, полуфабрикаты, изделия и наноприборы остаются и будут актуальными всегда.

К инновациям порошковой металлургии относится:

1) создание более сложных, а не только обычных 3D0-порошковых наноматериалов, в частности ламинарных, волоконных и др.;

2) интеграция, сочетание порошковых технологий с новыми методами синтеза (нанолитография и др.);

3) разработка новых методов, процессов и технологий синтеза ультрадисперсных наночастиц;

4) разработка новых методов самосборки НсМ (шаблонно-мембранный золь-гель метод, самовоспламеняющийся синтез, биомимикрия и др.);

5) развитие методов искусственной автоматической сборки (наноманипуляция и др.);

6) исследование физико-химических процессов изменения структуры и свойств НсМ в условиях эксплуатации под действием термомеханических нагрузок, в агрессивных средах, электромагнитных и радиационных полях;

7) исследование размерных эффектов и резонансных явлений.

Преимуществом порошковой металлургии по сравнению с обычной являлась технология получения изделий из порошков, минуя стадию расплавленного материала. Это преимущество остается, так как задачей нанопорошковой металлургии должно стать получение наноизделий из нанопорошков — задача для химиков и технологов. Но прежде чем определить параметры НС и тип материалов, необходимо знать функцию конечного наноизделия, которую должны сформулировать физики.

Итак, порошковая металлургия должна трансформироваться в порошковые нанотехнологии изготовления наноприборов и наноизделий.

Наноспек, полученный методом порошковой металлургии, несет в себе свойства материала отдельных частиц и свойства спеченной хаотической структуры типа 3D0 и 3D00, но не обладает свойствами других упорядоченных НС. Однако в форме иной НС наноспек приобретет свойства как материала, так и другой НС и формы, что придаст ему новое качество, новое свойство в полном соответствии с фундаментальной материаловедческой триадой (состав—структура—свойства), где под структурой понимается уже не только кристаллическая, микро- и мезоструктура или морфология, но и тип наноструктуры.

Развитием вышеупомянутой классификации может быть комбинированная классификация с учетом типов материалов, например полимерных, металлических, щелочно-галлоидных, керамических (карбидов, нитридов, боридов и т.п.), крме-

тов и др. Кроме того, если эту классификацию дополнить таблицей размерных эффектов, то можно заранее определить, какие именно новые физико-химические свойства придает та или иная наноструктура.

Следует еще раз подчеркнуть, что в классификации Гляйтера под строительными блоками подразумеваются только кристаллиты и границы между ними. Отсюда и появилась концепция граничной инженерии НсМ, согласно которой свойства НсМ определяются в основном межкристаллитными границами. Проблема структуры границ зерен и их влияния на свойства поликристаллических материалов сформулирована Гляйтером более 30 лет тому назад и трансформировалась в концепцию «граничной инженерии», которая стала господствующей в материаловедении. Гляйтер перенес эту концепцию и в наноматериаловедение, переформулировав ее на случай границ между нанокристаллитами. Полагаем, что проблема границ зерен остается для ряда 2D и 3D-наноструктур хотя бы потому, что проблема сверхпластичности керамик так и не была решена. Однако при переходе к НсМ эта концепция отодвигается на второй план по сравнению с тем огромным разнообразием новых синтезированных и еще не синтезированных НС, которые действительно обещают обладать уникальными свойствами и широким применением.

Между интеркристаллитными границами и границами как поверхностями раздела фаз существует принципиальное отличие. Границы зерен влияют в основном на внутренние классические (IC) размерные эффекты. А поверхность раздела фазы определяет форму, размерность и тип НС. Резкая поверхность раздела в отличие от размытых границ зерен имеет свойство не только пропускать, но и зеркально отражать электромагнитные, акустические и де-Бройлевские волны. Коэффициенты отражения, поглощения и пропускания границ и поверхностей становятся важнейшими характеристиками наноструктур.

Ограничение размера НС приводит к размерному квантованию (*confinement*) и вызывает внутренние квантовые (*IQ*) эффекты, которые проявляются в оптических спектрах. Они обусловлены отражением электронных волн от стенок НС и интерференцией их внутри НС, когда длина волны де Бройля соизмерима с размером НС, $\lambda_m - d$.

Отражение электронов от стенок НС, когда длина их пробега превышает размер НС, $l_e = d$, приводит к образованию

куперовских пар. Отражение фононов от стенок НС, когда длина их пробега превышает размер НС, $l_{ph} = d$, приводит к обрезанию длинноволновой части фононного спектра и, как следствие, к падению теплопроводности, теплоемкости, температуры Дебая, возможности генерации акустических колебаний гиперзвукового диапазона и к другим квантовым внутренним (IQ) эффектам.

Множество внешних размерных эффектов, как классических (EC), так и квантовых (EQ), возникает при взаимодействии наноструктур с внешним электромагнитным полем, когда длина волны соизмерима с размером НС, $\lambda_{em} = d$, и удовлетворяет условию полного внутреннего отражения, или брэгговской дифракции. Например, при соблюдении условия $d \sin \theta = n \lambda_{em} / 2$ НС класса 2D11 фотонные кристаллы могут действовать не только как дифракционные решетки или резонаторы, но и как световолноводы. На их основе возможны «левые вещества» с отрицательным показателем преломления, проявлением инверсных эффектов Допплера и Черенкова.

Кроме размерных эффектов в НС возможен ряд резонансных явлений, в частности магнитоакустический, фотогальванический и другие эффекты, в которых НС может выступать в качестве резонатора акустических, электронных и электромагнитных волн, как в лазерах. Для некоторых специальных нанотрубчатых кристаллов на определенной характерной суперчастоте возможен уникальный фотоакустоэлектронный суперрезонанс между микроволнами, гиперзвуком и волнами де Бройля. Фактически — это новое нанотрубчатое состояние вещества, в котором возможна перекачка без потерь электронной, акустической и микроволновой энергии друг в друга.

Актуальной задачей наноматериаловедения становится разработка новых nanoархитектур, микроэлектромеханических систем, наноприборов и наноизделий. Это логическое следствие тенденции к миниатюризации — размер наноприборов уменьшается и становится соизмеримым с размером 0D порошков и частиц, 1D волокон и нитей, 2D слоев и пластин, поэтому грань между наноматериалами и наноприборами стирается.

Наноприборы — комплексные конструкции из наноматериалов, имеющие функциональное назначение. Например, полупроводниковый лазерный диод на двойном гетеропереходе $\text{Me}/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(n)/\text{GaAs}(n)/\text{GaAs}(p)/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(p)/\text{Me}$

представляет собой НС 3D2222. Наноматериаловедение превращается в наноприборостроение, и наоборот.

Из классификации, представленной вышеуказанными авторами, следует, что концепцию «инженерии границ» необходимо дополнить концепцией «инженерии формы поверхности» НсМ, поскольку не только и не столько интеркристаллитные границы, но и тип, и форма Нс определяют свойства НсМ.

С учетом данной концепции геометрическая форма поверхности НС выступает как основной фактор, формирующий и обуславливающий свойства НсМ. Геометрия всегда играла и играет важную роль в физике. Например, на основе общей теории относительности Эйнштейна можно сформулировать следующее: физика — это геометрия плюс физические законы. В космосе. Как следует из предложенной классификации, данный принцип действует и в нанокосмосе, наномире: геометрические формы поверхности и размер НС плюс критические характеристики физических явлений — это физические размерные эффекты в материалах, т.е. физика НС, нанофизика.

Геометрические формы можно конструировать теоретически, строя наноархитектуры, и формировать экспериментально, управляя технологическими параметрами.

Внутренние размерные эффекты можно теоретически предвидеть, предсказать, зная: 1) размер и геометрическую форму НС; 2) критические длины физических явлений (длины свободных пробегов, акустических и электронных волн, волн плазменных, фононных, оптических колебаний), диффузионные длины, длины корреляции; 3) скорости электронов, фононов, других квазичастиц и т.п.

Внешние размерные эффекты можно предсказать, зная, кроме вышеупомянутого о внутренних, параметры внешних воздействий (длину электромагнитных и акустических волн, параметры электрических и магнитных полей, глубину проникновения внешнего поля и др.).

Таким образом, при комбинировании формы НС и характеристик материала открывается возможность конструировать размерные эффекты, а значит, теоретически конструировать новые физические свойства НС. Фактически и неожиданно приходим к старой идее «предсказания материалов с наперед заданными свойствами». На основе концепций «примесной» и «зернограничной» инженерии свойства в основном изменялись плавно, а в границах предлагаемой «инженерии формы поверх-

ности» — скачкообразно, размерные эффекты возникают в результате удачного совпадения внешних форм и размеров с критическими характеристиками материала и внешних воздействий.

Комбинируя разнообразные формы с учетом характеристик материала НС, можно получить множество размерных эффектов. Существенно, что множество конечно, так как число классов геометрических форм и число критических характеристик материалов ограничено. Предположим, что число первых, согласно предложенной классификации, равно примерно 36, а число критических характеристик — 10, тогда получим 360 основных классов размерных эффектов. Наномир можно представить как «многоквартирный (360) дом размерных эффектов».

Таким образом, принципиально новым результатом предложенной классификации является следующее: зная класс наноструктуры, тип материала и размерные эффекты, можно априори предсказать свойства наноструктурного материала.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Общая характеристика методов исследований наноматериалов

Одними из первых инструментов, которые помогли инициировать нанотехнологическую революцию, были так называемые *сканирующие зонды*. Все типы сканирующих зондов основаны на идее, разработанной Лабораторией ИВМ в Цюрихе в 1980-х гг. По сути, данная идея проста: если провести пальцем по поверхности, то легко отличить бархат от стали или дерево от смолы. Различные материалы с различной силой воздействуют на палец, когда им проводят по различным поверхностям. В данных экспериментах палец действует как структура измерения силы. Им легче провести по атласной простыне, чем по нагретой смоле, поскольку нагретая смола оказывает более сильное сопротивление пальцу. Данная идея положена в основу сканирующего микроскопа, одного из распространенных сканирующих зондов.

Сканирующий зонд при измерении скользит по поверхности так же, как это делают пальцы. Зонд имеет наноскопический размер (часто всего 1 атом). При движении он может определять несколько различных свойств, каждое из которых соответствует иному измерению.

В *атомном микроскопе* электроника используется для измерения силы, вводимой кончиком зонда при его движении вдоль поверхности. Это точно те же измерения, что проводят скользящими пальцами, только сведенные до наноскопических масштабов.

В *туннельном микроскопе* измеряется величина электрического тока, проходящего между сканирующим зондом и поверхностью. В зависимости от того, как проводятся измерения, микроскоп можно использовать либо для проверки локальной геометрии (насколько поверхность локально выступает вперед), либо для измерения локальных характеристик электропроводности. Туннельная микроскопия — это, по сути, первый разработанный метод зондового сканирования, и за его открытие Г. Бинниг (G. Binnig) и Г. Рорер (H. Rohrer) в 1986 г. получили Нобелевскую премию.

В магнитно-силовом микроскопе зонд, сканирующий поверхность, является магнитным. Он позволяет почувствовать на поверхности локальную магнитную структуру. Зонд магнитно-силового микроскопа работает подобно считывающей головке винчестера или магнитофона.

Существуют и другие сканирующие микроскопы. Они называются *сканирующими зондами*,

поскольку основаны на идее туннельного микроскопа. Сканирующий наноскопический зонд, скользящий по поверхности, используется для изучения наноскопических структур при измерении сил, токов, магнитного сопротивления, химической чистоты или других специфических свойств. Пример работы такого зонда приведен на рис. 2.1.

Сканирующие микроскопы позволили впервые увидеть предметы размером с атом. Это было необходимо для измерения и понимания наноразмерных структур.

Спектроскопия – наблюдение на образце света конкретного цвета, а также адсорбции, рассеяния или других свойств материала при заданных условиях. Спектроскопия гораздо старше микроскопии сканирующими зондами, и она предлагает множество дополнительных возможностей.

Некоторые типы спектроскопии широко известны. Рентгеновские аппараты, например, пропускают сквозь исследуемый объект излучение с очень большой энергией, после чего наблюдается, как оно рассеивается тяжелыми ядрами таких веществ, как сталь или кость. *Сбор света прошедших рентгеновских лучей* дает изображение.

Другим типом спектроскопии является *построение изображений с помощью магнитного резонанса*.

Многие типы спектроскопии, использующие различные энергии света, применяются в анализе НС. Обычно сложность заключается в том, что свет имеет характеристическую длину волны и не очень подходит для изучения структур, размер которых меньше его длины волны. Поэтому исследования объектов, размер которых несколько нанометров, затруднены.

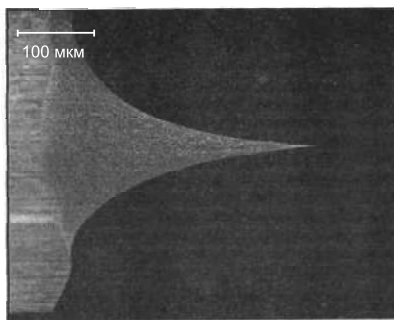


Рис. 2.1. Кончик туннельного микроскопа, сделанный из вольфрама

Спектроскопия очень важна, поскольку позволяет охарактеризовать НС в массе, но большинство типов спектроскопии не дает информации о структурах с нанометровыми размерами.

Электрохимия занимается изучением того, как можно изменить химические процессы, применяя электрический ток, и как электрический ток можно получить из химических реакций. Наиболее распространенными электрохимическими устройствами являются батареи, дающие энергию из химических реакций. Противоположный процесс наблюдается в гальванотехнике, где металл наносится на поверхность благодаря тому, что его положительно заряженные ионы захватывают электроны из тока, проходящего через поверхность, и становятся нейтральным металлом.

Электрохимия широко используется в производстве НС, но также может применяться для их анализа. Природу поверхностных атомов в массе можно измерить непосредственно, с помощью электрохимии и современных электрохимических методов (включая некоторые электрохимические методы зондового сканирования) применяемых как для построения, так и для исследования наноструктур.

Еще до развития методов зондового сканирования существовали методы наблюдения отдельных НС. Данные методы основывались на использовании электронов, а не света для изучения структуры и поведения материала.

Различные типы *электронной микроскопии* построены на одной идее. Электроны ускоряются и проходят сквозь образец. Когда электроны встречают ядро и другие электроны, они рассеиваются. Собирая нерассеянные электроны, можно построить изображение, описывающее, где были частицы, на которых рассеялись остальные электроны. При оптимальных условиях изображения микроскопа могут иметь разрешения, достаточные, чтобы видеть отдельные атомы, но часто образцы приходится красить перед тем, как их можно будет изобразить. Кроме того, просвечивающий электронный микроскоп позволяет измерять только физическую структуру, а не напряженности, например электрического или магнитного поля. Впрочем, электронная микроскопия находит множество применений и широко используется в наноструктурном анализе.

2.2. Управление наноструктурами

Инструменты зондового сканирования можно использовать не только для того, чтобы видеть структуры, но и для того, чтобы ими управлять: с помощью кончика сканирующего зонда можно модифицировать поверхность.

Маленькие объекты (которыми могут быть либо отдельные атомы, либо отдельные молекулы) можно двигать по поверхности, толкая их или поднимая с поверхности на сканирующий зонд и устанавливая на другое место. В обоих случаях сканирующий щуп действует как своеобразный универсальный «экскаватор» наномира. Если речь идет о толкании, «экскаватор» выступает просто как бульдозер. Если зонд работает по принципу «поднять — переставить», то это, скорее, башенный кран.

Сборка поверхности с помощью сканирующего зонда по сути очень элегантна, но есть два ограничения: она относительно дорогая и относительно медленная. Описанная идея великолепна при исследованиях, но, если мы хотим, чтобы нанотехнология стала реальной силой, нужно стремиться максимально удешевить НТ. Хотя достигнуты значительные успехи в построении машин, использующих сотни или даже тысячи зондов одновременно, создание НС с применением методов зондового сканирования все еще очень похоже на ручную сборку автомобилей или выдувание каждой электрической лампочки отдельно.

Слово «литография» изначально обозначало создание объектов из камней. *Литография* — это изображение (обычно на бумаге), для получения которого вырезается узор на камне, на него наносится слой чернил (краски), а затем данным камнем делается оттиск на бумаге.

Многие разновидности мелкомасштабной литографии работают примерно по описанной схеме. В общих методах, используемых для создания современных компьютерных чипов, обычно применяются оптическая или рентгеновская литографии, в которых маска производится химическими методами, а затем свет, проходя сквозь эту маску, создает действительную структуру чипа.

Наноскопическая литография, однако, не может использовать видимый свет, поскольку длина волны видимого света, как мы уже упоминали, составляет всего 400 нм. Поэтому структу-

ры, имеющие меньший размер, трудно получить непосредственно данным методом.

Несмотря на вышесказанное, существует несколько методов получения мелкомасштабных литографий. Одним из них является *импринт-литография*, большей частью разработанная Дж. Уайтсайдесом и его исследовательской группой в Гарварде. На резиновой (в данном случае используется резиноподобный кремниевое-кислородный полимер) поверхности вырезается узор, а затем поверхность «резинки» покрывается молекулярными чернилами. Данные чернила можно отпечатать на поверхности. Мелкомасштабные печати используются на металле, полимере, керамике или любой другой поверхности. Мелкомасштабная печать сложнее, традиционной, но дешевле, и ее можно использовать для получения копий. Изначально печати работали в микронном масштабе (1 тыс. нм), но недавние достижения принесли эту технологию и в наномир.

Один из способов построения произвольных структур на поверхностях — это запись их точно так же, как записываются чернильные линии с помощью перьевой ручки. Чтобы сделать такие линии в наномасштабе, необходимо иметь наноручку. К счастью, зонды атомного микроскопа являются идеальными наноручками. В честь устаревших перьевых ручек данный метод в наномире был назван *перьевой нанолитографией*.

Принцип перьевой нанолитографии иллюстрируется на рис. 2.2. В перьевой нанолитографии резервуар «чернил» (атомов или молекул) хранится на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии и узоры.

Перьевая нанолитография, разработанная Ч. Миркиным (Chad Mirkin) и его сотрудниками в Нортвестернском университете, имеет несколько важнейших преимуществ: в качестве наночернил можно использовать почти все, что угодно, а писать — практически на любой поверхности. Кроме того, перьевую нанолитографию применяют для получения практически любой структуры с произвольной детализацией или сложностью, поскольку щупами атомного микроскопа относительно легко манипулировать. Данный факт делает перьевую нанолитографию предпочтительной техникой при создании новых и сложных структур в небольших объемах. Недостаток процесса — он очень медленный, в отличие от импринт-литографии.

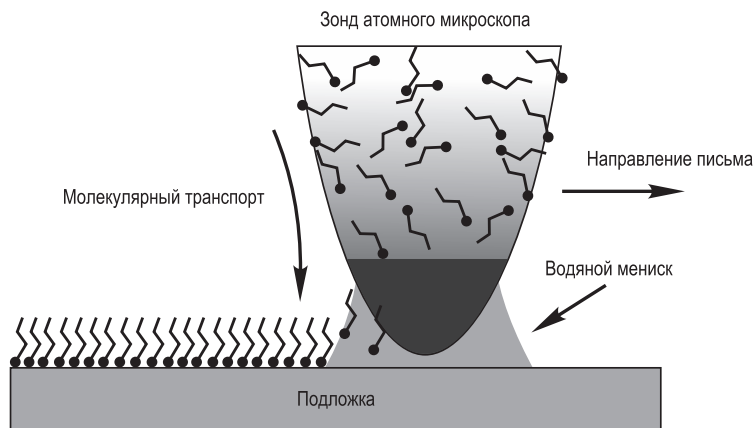


Рис. 2.2. Схематическое изображение процесса перьевой литографии; волнистые линии — это молекулярные «чернила»

Выше уже упоминалось, что современная промышленная литография с помощью света ограничивается созданием элементов, не превышающих длину используемой волны. Несмотря на то, что данное ограничение можно в принципе обойти, применяя свет с меньшей длиной волны, подобное решение может привести только к проблемам. Свет с меньшей длиной волны имеет большую энергию, так что могут возникнуть неприятные побочные эффекты, такие, как сдувание элемента, который пытаются создать, непосредственно с поверхности. Альтернативой является использование электронов вместо света.

Электронно-лучевая литография может применяться для создания структур в наномасштабе. На рис. 2.3 показаны два электрода, сделанных с использованием электронно-лучевой литографии для спрямления платиновых нанопроводов. Структура, пересекающая наноскопические электроды, — одна молекула, углеродная нанотрубка.

Электронно-лучевая литография также применяется в современном производстве микроэлектроники. Если шарики разместить настолько близко на плите, насколько это возможно, они сформируют плотную группу, и каждый шарик будет окружен шестью другими.

Если данный массив окрасить распылением сверху, а затем убрать шарики с плиты, изображение будет выглядеть, как набор нарисованных треугольных точек с вогнутыми краями.

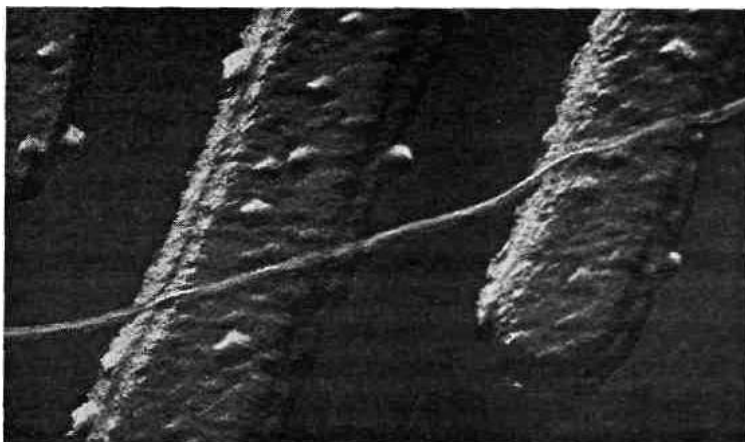


Рис. 2.3. Два электрода, полученные с использованием электронно-лучевой литографии. Светлая горизонтальная структура — углеродная нанотрубка

Представим теперь, что шарики имеют наноскопические размеры, такими же будут изображенные точки. На рис. 2.4 показана схема процесса литографии наносферами.

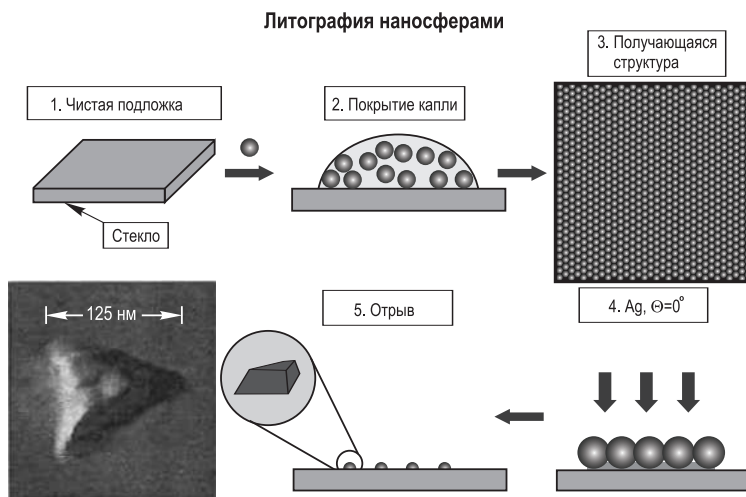


Рис. 2.4. Схема процесса литографии наносферами

Данный метод был назван *литографией наносферами*, и он имеет несколько положительных особенностей: можно использовать множество сортов плит (поверхностей) и красок (металлы, молекулы), кроме того, на треугольники можно последовательно накладывать несколько слоев красок (молекул). Необходимо отметить, что этот тип литографии в отличие от перьевой нанолитографии или сканирующих зондов, но подобно импринт-литографии является параллельным. На поверхность можно поместить множество наносфер и подготовить правильные массивы из большого числа (тысячи или больше) точек.

Необходимо отметить, что все методы, включающие в себя манипуляцию отдельными атомами, очевидно, слишком медленные и громоздкие, особенно если нужно создать массивный материал или даже достаточное количество инкапсулированного лекарства для лечения человека.

Проблема большинства технологий при сборке НС заключается в том, что они очень напоминают ручную работу. В любом случае происходит попытка работать с очень маленькими объектами, манипулировать ими и настраивать их так, как это необходимо. Было бы хорошо, если бы мы могли смешать химикаты и получить наноструктуры, позволяли молекулам рассортировать самих себя.

Метод реализации именно такого процесса называется *самосборкой*. Принцип самосборки состоит в том, что молекулы всегда стремятся перейти на самый нижний из доступных для них уровней энергии. Если этого можно добиться, соединившись с другими молекулами, молекулы соединятся. Если поможет переориентация их физических положений, молекулы переориентируются. На фундаментальном уровне — это та же изначальная сила, которая приводит к скатыванию камня с горы. Не имеет значения, как поднимать, бросать, поворачивать, толкать или управлять камнем, он всегда будет пытаться скатиться по склону. Его движение можно заблокировать, на что потребуются активное вмешательство. Камень попытается минимизировать свою гравитационную энергию. Для молекулы это означает, что она пытается минимизировать другие типы энергии. Согласно закону Кулона, это чаще всего силы, определяемые взаимодействием зарядов.

Силы, задействованные в самосборке, обычно слабее связывающих сил, удерживающих молекулы вместе. Они соответствуют более слабым аспектам кулоновского взаимодействия

и применяются в природе повсеместно. Например, слабые взаимодействия, называемые *водородной связью*, связывают атом водорода в одной молекуле жидкой воды с атомом кислорода другой и не дают молекулам стать водяным паром при комнатной температуре. Водородные связи также помогают удерживать белки в определенной трехмерной структуре, что необходимо для выполнения их биологических функций.

Существуют и другие слабые взаимодействия, включая *гидрофобные взаимодействия*, позволяющие маслу (нефти) разливаться по поверхности воды. Мультиполярные взаимодействия возникают между структурами, каждая из которых не имеет полного заряда (так что это не похоже на электронное взаимодействие с другим электроном, которое является сильным кулоновским взаимодействием). Однако здесь наблюдается иное распределение заряда по двум взаимодействующим молекулам. Такие обычно слабые мультиполярные взаимодействия достаточно сильны для того, чтобы создавать очень сложные структуры.

При самосборке наноконструктор вводит определенные атомы или молекулы на поверхность или на ранее собранную НС. Затем молекулы выравнивают себя в определенных положениях, иногда формируя слабые связи, а иногда — сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию. Большим преимуществом такой сборки является возможность подготовки больших структур без необходимости настраивать отдельно конкретные НС (что приходится делать при построении нанообъектов с помощью атомного микроскопа, сканирующего микроскопа и перьевой литографии). Самосборка почти наверняка станет предпочтительным методом создания больших наноструктурных массивов, таких, как компьютерные запоминающие устройства и логические схемы.

Самосборка не ограничивается сферой электроники. Самособирающиеся структуры можно использовать для таких прикладных отраслей, как защита поверхности от коррозии или придание поверхности скользкости, липкости, влажности или сухости. На рис. 2.5 показаны примеры самосборки. В данном случае используются 2 уровня самосборки. Вначале самосборка длинных сложных молекул дает грибоподоб-

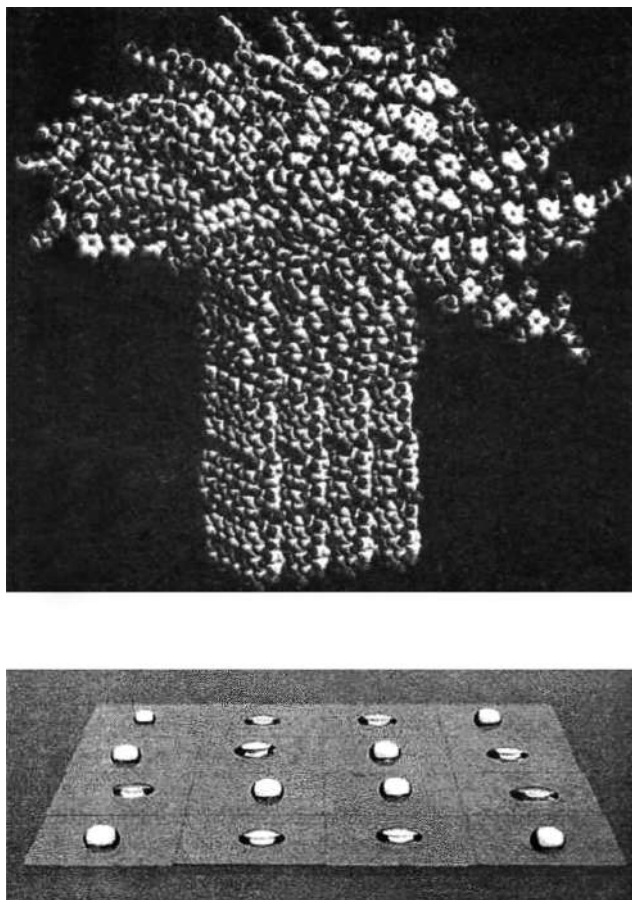


Рис. 2.5. Молекулярная модель (вверху) самособирающегося «гриба». Фотография (внизу) демонстрирует контроль за смачиваемостью поверхности с помощью уровня таких «грибов»

ную НС. Затем сами НС самособираются в поверхностный слой, который делает стекло либо *гидрофильным* (от «любить воду» — легко смачиваться), либо *гидрофобным* (от «ненавидеть воду» — так, что вода собирается в шарики), что также демонстрирует возможность сформировать очень сложные структуры, используя самосборку, разбив задачи на этапы.

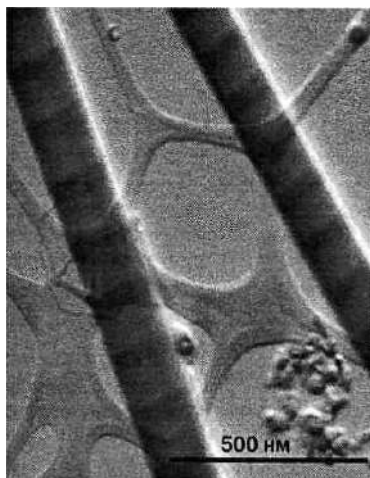


Рис. 2.6. Два параллельных нанопровода. Светлый цвет — кремний, темный — кремний/германий

Пожалуй, самосборка — самая важная из всех технологий нанопроизводства из-за универсальности, способности производить структуры низкой стоимости на различных масштабах длины.

Другой разновидностью самосборки является *выращивание кристаллов*. Кристаллы, подобные соли, сделаны из ионов и называются *ионными*. Кристаллы, сделанные из атомов, называются *атомными*, а сделанные из молекул — *молекулярными*. Таким образом, соль (хлорид натрия) — ионный кристалл, а сахар (сахароза, $C_{12}H_{22}O_{11}$) — молекулярный кристалл.

Выращивание кристаллов — это частично наука, частично искусство. Кристаллы можно выращивать из раствора, используя кристаллы-зародыши, что включает помещение небольшого кристалла в место, где есть больше составляющих его материалов (обычно раствор), после чего этим компонентам разрешают имитировать схему маленького кристалла, или зародыша. Кремниевые блоки, используемые для создания микрочипов, создаются, или «выращиваются», именно таким образом.

Разумно выбирая кристаллы-зародыши и условия роста, можно сделать так, что кристаллы будут иметь необычные формы. Американские ученые для выращивания длинных, стержнеподобных кристаллов углеродных нанотрубок использовали наноразмерные кристаллы таких структур, как фосфид иридия или арсенид галлия, и таких атомных кристаллов, как кремний. Данные нанопровода имеют поразительные проводящие свойства, а также применяются во многих областях оптики и электроники (рис. 2.6).

2.3. Нанокирпичи и строительные блоки, полимеризация

Как указывалось ранее, полимеры — это очень большие молекулы. Их протяженность может достигать миллионов атомов, образованных повторением фрагмента-мономера (одного небольшого молекулярного блока). Полимеризация является широкоиспользуемой схемой для получения наноразмерных материалов и даже более крупных (например, действие эпоксидного клея заключается в создании протяженных полимеров при смешивании двух компонентов эпоксидной смолы).

Обычно такие промышленные полимеры, как полистирол, полиэтилен или поливинилхлорид, получают построением очень больших молекул с различными структурами, идущими последовательно. Управляемая полимеризация, в которой один мономер последовательно соединяется с другим, очень важна для построения специфических структур. Р. Летзингер с сотрудниками разработали серию методов для подготовки некоторых коротких фрагментов ДНК. Эти фрагменты называются *олигонуклеотидами* (от греч. «олиго» — несколько). (Мономер — это одна единица, олигомер — несколько, полимер — много единиц.) В так называемых *генных машинах* для построения специфических последовательностей ДНК используются чувствительные химические реакции.

Построение цепочек ДНК важно по многим соображениям. В современной биотехнологии эти цепочки применяются для создания новых биологических структур (медикаменты, материалы, белки), основанных на способности бактерий воспроизводить себя. Синтезированные шаблоны ДНК вводятся в ДНК бактерии, и бактерия затем создает множество копий данного белка. Модификация ДНК бактерии производится с использованием ряда химических реакций. Генные машины подготавливают специфические короткие олигонуклеотиды для модификации ДНК бактерии, продолжая этот процесс для создания выбранного белка. Это позволяет эффективно строить «белковые фабрики» для получения практически любого выбранного протеина, например белка инсулина для лечения диабета.

Комбинация конкретных коротких цепочек ДНК и самосборки широко применяются для получения материалов, в которых единственная цепочка ДНК связывается с другой цепочкой ДНК. Данный процесс, называемый *скрещиванием*,

показан на рис. 2.7. Напомним, что основание ДНК А всегда образует пару с Т, а Г — с Ц. На рис. 2.7 идеальное соответствие слева дает более плотную, более сильную связь, чем неидеально согласованный набор. Данный тип самосборки является подарком природы — ДНК именно так дублируется, что позволяет клеткам делиться. Многие разновидности этого дополнительного молекулярного распознавания используются в нанонауке.

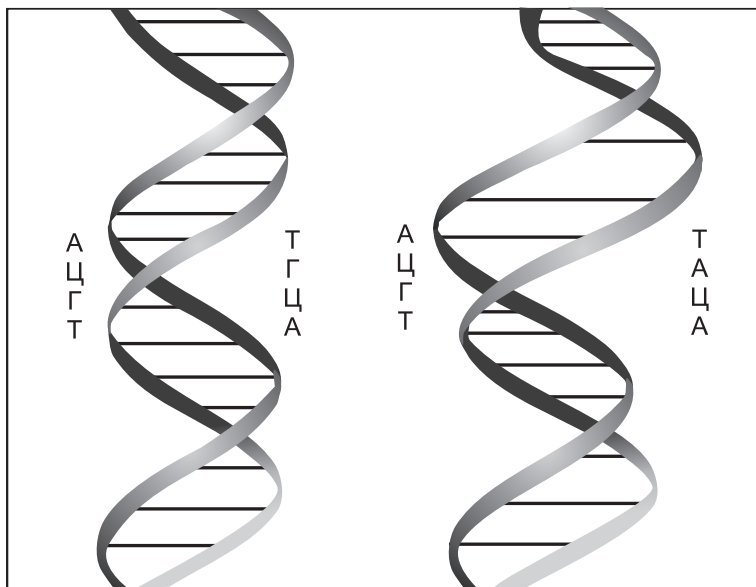


Рис. 2.7. Схема процесса скрещивания ДНК. Слева показано, как цепочка ДНК правильно связывается со своим дополнением, а справа — как из-за ошибки не может возникнуть связь

Наноструктуры должны собираться из компонентов. Фундаментальными составляющими являются атомы 91 встречающегося в природе элемента. Однако начинать с отдельных атомов неэффективно. Преимущества и недостатки данного подхода раскрываются при построении НС атомного масштаба с использованием сканирующих микроскопов, особенно если создавать микроскопический объем материала, а не строить единую наноскопическую машину. Р. Смэлли, получивший в 1996 г. Нобелевскую премию за работу с наноструктура-

ми, указал, что наномашине потребуется 19 млн лет, чтобы получить несколько унций (1 унция = 28,3 г) материала, составляя его атом за атомом, поскольку число атомов в подобной структуре составляет порядка 6×23 нулями. Если бы размер одного атома был равен чайной ложке воды, такое число атомов было бы сравнимо по размерам с Тихим океаном.

Наливание океана по ложке было бы очень длительным процессом, таким же является построение массивного материала по атому. Сборка со скоростью 1 млн атомов/с все равно потребует 6×17 нулями секунд, чтобы построить горсть полезного материала. Такой подсчет сдерживает активность тех, кто уже представил себе наноскопических роботов, суеющих повсюду и собирающих все, от машин до часов, впрочем, в настоящее время существуют некоторые предполагаемые решения данного вопроса.

Обычно НС строятся, начиная с больших компоновочных блоков или молекул. Такой процесс можно представить как большой конструктор «Lego». Иногда эти части — обычные небольшие молекулы. Слабое взаимодействие серной группы с золотой поверхностью часто используется для построения вязких, клейких или обычных пленок длинных молекул, оканчивающихся серой, на поверхности золота. Данные молекулы называются *алкановыми тиолами*. «Алкановый» означает длинную цепочку углеродных связей точно того же типа, что и в полиэтилене. «Тиолом» называется сера на конце, которая связывается (самособирается) на поверхности золота с формированием монослоя. Монослой может иметь нанометровую толщину и значительные длину и ширину. Он построен не из отдельных атомов, а из молекул на поверхности золота.

Помимо отдельных молекул того типа, который повсеместно используется в традиционных химических лабораториях, для сборки НС применяются некоторые совсем новые полумолекулярные компоновочные блоки. Двумя такими НС являются углеродные *нанотрубки* (впервые полученные С. Ииджimai в Токио) и *наностержни*, которые можно сделать из кремния, других полупроводников, металлов или даже диэлектриков. Данные наностержни производятся с использованием «некоторых» методов химии растворов, но затем они могут самособираться в большие наноразмерные структуры.

На молекулярном уровне графит, известный всем хотя бы как черный материал в карандашах, сформирован из пластов

углерода, которые скользят друг по другу с очень маленьким трением. Эти пласти состоят из атомов углерода, связанных шестигульной сеткой. Ученые очень интересуются ими, поскольку при скручивании в трубку сетки имеют удивительные свойства. Такие цилиндры графита называются *углеродными нанотрубками*. Если толщина трубки равна всего одному слою атомов углерода, она называется *однослойной углеродной нанотрубкой*. Нанотрубки — это одни из первых наноразмерных структур, построенных на молекулярном уровне, они демонстрируют действительно уникальные физические и электрические свойства. Оценки специалистов относительно того, насколько прочной может быть углеродная нанотрубка, расходятся, но лабораторные исследования уже показали, что их предел прочности при растяжении может в 60 раз превышать значения для высококачественной стали. Как считают некоторые ученые, на волокно из нанотрубки, которое уже человеческого волоса, можно повесить полуприцеп, хотя до сих пор еще не создано достаточно большой трубки, чтобы это проверить. Другие исследователи предполагают, что даже отдельную трубку можно растянуть от Земли до стратосферы и она выдержит собственный вес. Многие ученые утверждают, что нанотрубки — это не только самые прочные материалы из когда-либо созданных, но они входят в число прочнейших материалов, которые вообще можно создать, поскольку НТ позволяет вести работу на предельном уровне детализации, создавая материалы атом за атомом, а не формируя такие крупнозернистые составы, как бетон и фанера. Нанотрубки не только имеют указанную прочность, но они к тому же еще легкие и гибкие. Другие формы углерода, такие, как углеродное волокно, уже используются в современном спортивном оборудовании и в разработке самолетов, поскольку их прочность на единицу массы сравнима с характеристиками стали и алюминия. Нанотрубки могут вывести технологии на следующий уровень, но их производство все еще находится в зародышевом состоянии, и даже очень крупные фирмы создают лишь граммы нанотрубок в неделю. Пока не улучшена технология производства, применение потрясающих физических свойств данных материалов крайне ограничено, хотя первые несколько продуктов, улучшенных нанотрубками, поступают на полки магазинов в виде теннисных ракеток и клюшек для гольфа. В названных продуктах формируются смеси из небольшого количества нанотрубок, введенных в более традиционные материалы.

Такие материалы не дают полностью реализоваться потенциалу нанотрубок, хотя и ярко демонстрируют огромные возможности.

Физические свойства нанотрубок поразительны, но их электрические свойства могут оказаться еще более поразительными. Изучая форму нанотрубки, ученые предсказали, что электроны будут проноситься по трубке, как по проводнику. Когда эта догадка проверялась, некоторые ученые обнаружили, что нанотрубки ведут себя подобно сверхпроводникам, проводя электричество без сопротивления. Опыты других показали, что нанотрубки ведут себя как полупроводники. Существующая теория утверждает, что нанотрубки могут действовать либо как сверхпроводники, либо как полупроводники, в зависимости от точных пропорций трубки и того, какие материалы, кроме углерода, введены в матрицу трубы (данный процесс называется *легированием*).

Не все нанотрубки сделаны из углерода. Кремниевые нанотрубки также широко распространены, хотя неуглеродные трубки обычно называются *нанопроводами*. В настоящее время разносторонние электрические свойства нанотрубок и нанопроводов изучаются для получения наноскопических электронных устройств. Размеры нанотрубок составляют примерно 1 % от размера связующих элементов современных микрочипов, и идея сверхпроводящих соединений дает возможности устранить один из серьезнейших сдерживающих факторов в сфере разработки чипов — выделяющееся тепло, которое порождается потоком электронов по металлическим проводам.

Исследование и производство нанотрубок и нанопроводов является одной из главных тем и для ученых, и для промышленности. Этим занимаются несколько новых компаний, которые обнаружили готовый рынок для своих продуктов. Инженеры группы Ф. Авуриса в IBM уже использовали нанотрубки для производства транзисторов, свойства которых лучше обычных кремниевых устройств, также были созданы некоторые построенные на нанотрубках логические элементы, открывающие дорогу к вычислениям в наномасштабе.

В заключение отметим, что нанотрубки и нанопровода не найдены в природе и относятся к быстро окупающимся областям в нанонауке и технологии.

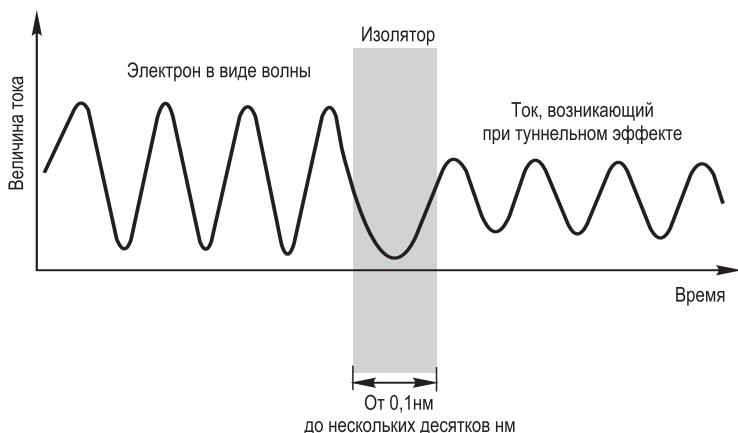
2.4. Туннельный эффект: принципы работы микроскопов

Еще в XVII в. И. Ньютон сформулировал законы классической механики, что стало великим событием в истории физики. Классическая механика до сих пор остается самой наглядной из наук. Ее закономерности легко проверяются экспериментально. Однако НТ относятся к совершенно иному, микроскопическому миру, законы которого определяются механикой атомов и молекул, из-за чего протекающие там явления теряют наглядность и очевидность в привычном нам смысле. Например, считая электрон мячиком или шариком, мы можем иногда наблюдать странный эффект, при котором «мячик» пронзает стенку. Это необычное квантовое явление получило название *туннельного эффекта* и не имеет никаких аналогов в мире классической физики, однако оно является совершенно естественным и понятным в рамках квантовой механики атомов, развитой в начале XX в. Теоретически эффект был предсказан еще в 1928 г. известным физиком Г. Гамовым (позднее он предложил знаменитую теорию Большого Взрыва в космологии). Гамов ввел представление об этом эффекте для объяснения так называемого альфа-распада в ядерной физике. Данное явление наблюдается при сближении атомов и сводится к тому, что электроны в таком случае могут покидать свои оболочки, не обладая достаточной энергией. Возможность этих переходов объясняется «волновой природой» электронов, а само название возникло из-за того, что, с точки зрения внешнего наблюдателя классической физики (и здравого смысла!), эффект выглядит совершенно непонятным и напоминает ситуацию, при которой электрон как бы находит в стене какой-то «туннель» и проскакивает через него (в качестве стены выступает электростатический потенциал ядра).

Процесс носит случайный характер, но его вероятность может быть вычислена по законам квантовой механики совершенно точно (при этом электрон рассматривается одновременно и в качестве волны, и в качестве частицы). Именно волновые характеристики поведения электрона позволяют ему преодолевать энергетический барьер (рис. 2.8). При большом количестве таких электронов можно, естественно, говорить о туннельном токе.

Туннельный эффект уже давно весьма эффективно используется в науке и технике. В частности, на нем основан принцип

Механизм действия туннельного эффекта.
Электрон является одновременно и частицей, и волной



Практические применения туннельного эффекта:

Полупроводники:

- туннельные диоды Эсаки
- джозефсоновские переходы
- одноэлектронные транзисторы

Магнитные диски:

- головки TMR

Сканирующие

электронные микроскопы

- регистрация туннельного тока от отдельных атомов и молекул

Рис. 2.8. Туннельный эффект. Одно из чудес квантовой механики

действия известных диодов Эсаки (туннельные диоды), устройств на джозефсоновских переходах и многих других полупроводниковых приборов. В настоящее время эффект широко применяется в сверхчувствительных записывающих головках магнитных дисков, сканирующих туннельных микроскопах, приборах ядерной физики и т.д.

Человеческий глаз, позволяющий нам видеть и изучать окружающий мир, представляет собой довольно простую оптическую систему с главным элементом – хрусталиком (фактически – линза из жидкокристаллического вещества). Минимальные объекты, которые можно разглядеть при помощи такой оптической системы, имеют размеры около 0,1 мм, а для разглядывания и изучения более мелких предметов сначала стали применять очки или лупы, а затем и сложные конструкции из оптических линз, называемые *оптическими микроскопами*. Независимо от вида используемых линз и способа их соедине-

ния, разрешающая способность таких приборов ограничивается основным правилом оптической техники, сформулированным еще в 1873 г. (так называемый дифракционный предел разрешения Рэлея), в соответствии с которым минимальные размеры различаемых деталей рассматриваемого объекта не могут быть меньше, чем длина света, используемого для освещения. Поскольку самые короткие длины волн диапазона соответствуют примерно 400 нм, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной этой величины, т.е. составляет около 200 нм. Единственным выходом из возникшей ситуации стало создание приборов, в которых используются волновые излучения с меньшей длиной волны, т.е. излучения несветовой природы.

Выше уже упоминалось, что в квантовой механике электрон может рассматриваться в качестве волны, на которую, в свою очередь, можно воздействовать электрическими или магнитными линзами (в полной аналогии с законами привычной геометрической оптики). На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможности исследования вещества на микроскопическом уровне (за счет увеличения разрешающей способности на порядки). В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз, естественно, применяются электронные линзы (т.е. поля соответствующей конфигурации). Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния даже в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум.

Электронные микроскопы разделяются на 2 больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие электронные микроскопы (СЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы «просвечивая» слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности (структура поверхности и ее характерные особенности могут быть при этом определены регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью).

Работа с электронными микроскопами является достаточно сложной в первую очередь из-за необходимости тщательной подготовки образцов и обеспечения высокого вакуума внутри всей экспериментальной установки. Этих недостатков лишены так называемые сканирующие электронно-зондовые микроскопы (СЭЗМ), разработанные в 1970 г.

Просвечивающие электронные микроскопы. Электрон, ускоренный в поле высокого напряжения, может рассматриваться в качестве волны (длина которой, как уже отмечалось, намного меньше длины волны видимого света), ее можно легко фокусировать, используя осесимметричные электрические или магнитные поля. На этом принципе и основано действие ПЭМ. Его конструкция похожа на схему обычного оптического микроскопа, где вместо лучей света используются электроны (т.е. соответствующие им волны). Первое устройство такого типа было создано в 1932 г. немецкими учеными М. Кноллом и Е. Руска.

В ПЭМ источник света заменен так называемой электронной пушкой (источником электронов). Испускаемые пушкой электроны проходят через электронную линзу-конденсор (регулирующую интенсивность потока излучения и освещаемую площадь поверхности исследуемого образца), а затем через линзу-объектив проектируются на люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера, позволяющая переводить получаемую на экране картину в привычное фотографическое изображение. Еще раз отметим, что по всей траектории прохождения электронов в установке должен поддерживаться высокий вакуум, поскольку поток электронов энергично взаимодействует практически со всеми веществами.

Существует много конструкций источников высокоэнергетических электронов. Наиболее простой и надежной является раскаленная вольфрамовая проволока. В сложных электронных микроскопах с высоким разрешением излучение создается потоком электронов, испускаемых поверхностью кремниевого чипа (кристалла) под воздействием сильного электрического поля (так называемая эмиссия под воздействием поля). Исследуемые в ПЭМ образцы должны быть очень тонкими, поскольку именно их толщина определяет размер деталей на изображении. Требуемые сверхтонкие пластины вырезают по довольно сложным методикам либо изготавливают другими специальными методиками («ионное фрезерование» и т.п.).

Электронный луч, «просвечивая» тонкий слой вещества, позволяет получать прямое изображение дефектов или неоднородностей кристаллической структуры во внутренней части образца. Анализ дифракционных картин дает возможность установить периодичность атомных структур, а также ориентацию кристаллов. Разрешающая способность новейших ПЭМ уже составляет около 0,2 нм, что подводит нас к получению фотографий отдельных атомов и молекул.

На рис. 2.9 приведено ПЭМ-изображение структуры вещества сверхтонкой пластинки из наностекла, образованного кристаллическими зернами оксида кобальта. На изображении можно выделить и разглядеть морфологические особенности с размерами менее 50 нм.

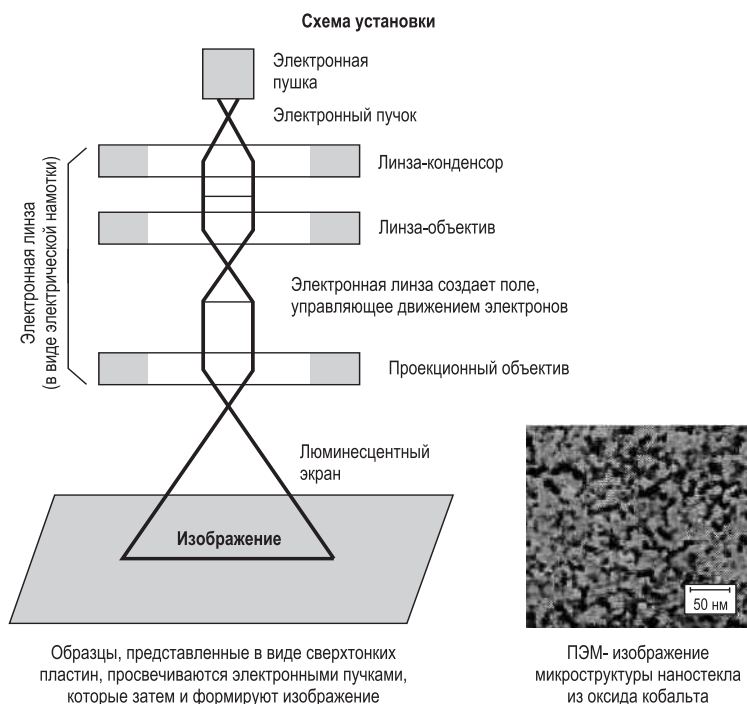


Рис. 2.9. Принцип работы ПЭМ

Сканирующие электронные микроскопы. Следующим поколением электронных микроскопов стали СЭМ, похожие по принципу действия на обычный телевизор. Сперва СЭМ сильно отставали в развитии от ПЭМ (несмотря на то, что идея сканирования электронным микроскопом была предложена М. Кноллом еще в 1935 г., а первая реальная установка описанного типа была создана М. фон Арденне в 1936 г., т.е. практически одновременно с ПЭМ). Тем не менее по разным техническим причинам именно ПЭМ стали магистральным направлением развития электронных микроскопов вообще.

Интерес к сканирующей электронной микроскопии возродился лишь к началу 60-х гг. XX в. Идея метода состоит в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником под напряжением порядка нескольких десятков киловольт. Облучаемая при таком сканировании поверхность кристалла начинает излучать либо так называемые вторичные электроны, либо кванты света, которые регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности и т.п., после чего подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности.

Методы получения увеличенного изображения в СЭМ значительно отличаются от методов, используемых в оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Как показано на рис. 2.10, при облучении поверхности узким электронным пучком происходит эмиссия вторичных электронов. Сканируя изучаемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных электронов на осциллограф, можно получать на экране увеличенное изображение поверхности. При этом, естественно, необходимо согласовывать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана осциллографа. Облучающий пучок электронов создается электронной пушкой, после чего проходит последовательно управляющую линзу-конденсор, отклоняющую катушку, линзу-объектив и создает на поверхности образца небольшое освещенное «пятно», размеры которого можно регулировать управляющей системой. При этом возникают вторичные и отраженные электроны, число которых зависит от интересующих нас характеристик поверхности (шероховатость, атомный состав, электрический потенциал освещаемого участка кристалла и т.п.). Замеряя и анализируя интенсивность таких электронов, мы можем полу-

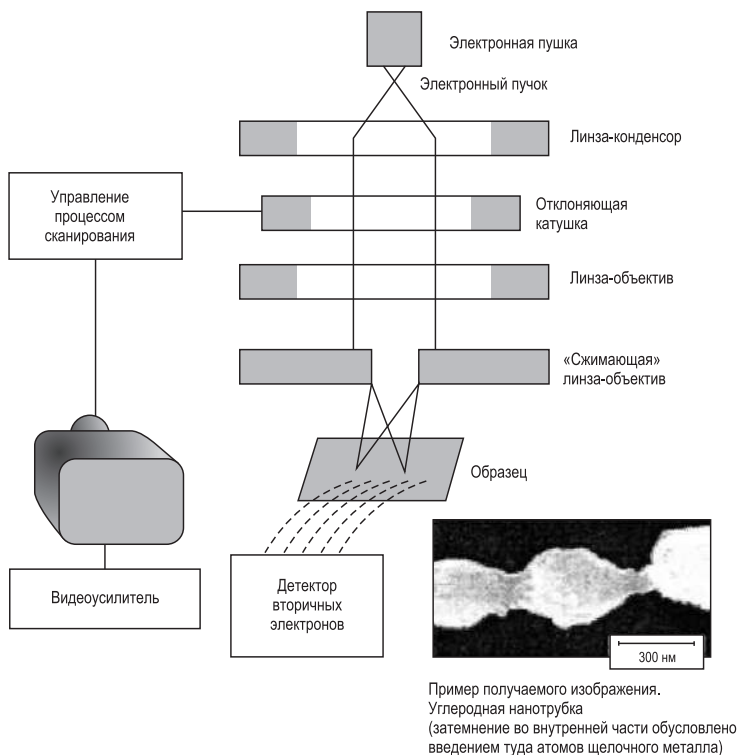


Рис. 2.10. Принцип работы СЭМ

чать на мониторе увеличенную картину конкретного участка поверхности и переводить его в фотографическое изображение. Аналогично сказанному выше для ПЭМ, внутри СЭМ-установок тоже необходимо поддерживать высокий вакуум.

Выше уже отмечалось, что развитие техники СЭМ долгое время отставало от развития просвечивающих микроскопов. Однако за последние годы данная техника развивалась исключительно высокими темпами, в результате чего достаточно быстро появилось много типов специализированных СЭМ (высокого разрешения для исследования полупроводников, с повышенной точностью контроля длины волны и т.д.), а их разрешающая способность уже достигла 0,5 нм.

Примером возможностей современных СЭМ может служить приведенная в правой нижней части рис. 2.10 микрофотография углеродной нанотрубки.

Поверхность сканируется электронным пучком, а изображение формируется по измерениям отраженного или вторичного электронного излучения.

Сканирующие зондовые микроскопы. Существует много типов устройств, называемых сканирующими зондовыми микроскопами (СЗМ), среди которых стоит отметить сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомарно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) и т.д. Характерной особенностью этих микроскопов является то, что они сканируют поверхность исследуемого образца при помощи зонда или щупа в виде крошечной металлической иголки. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью (по сравнению с обычными электронными микроскопами) по отношению к «вертикальной» координате изучаемого объекта. В частности, они могут создавать изображение «профиля» поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы. Например, уже самый первый СТМ, созданный в 1981 г. сотрудниками лаборатории фирмы ИБМ в Цюрихе (Швейцария) позволял фиксировать положения конкретных атомов. В таких микроскопах атомарная структура изучается за счет регистрации туннельного тока, протекающего между зондом и изучаемым участком поверхности. Величина туннельного тока определяется структурными особенностями этой поверхности, имеющими атомарные размеры, вследствие чего по изменениям туннельного тока при сканировании можно «построить» соответствующее изображение.

Поскольку в этом методе измеряется электрический ток, его можно применять только для исследования электропроводящих материалов и поверхностей, что, конечно, существенно ограничивает возможности исследований. Однако уже в 1986 г. была разработана конструкция АСМ, который позволяет получать изображения и материалов-изоляторов. В АСМ измеряются силы взаимодействия между атомами зонда и атомами поверхности (радиус действия этих сил также соответствует атомарной точности). СЗМ могут использоваться не только для изучения поверхностей с атомарной точностью, но и для работы в других режимах (например, для измерения электрического или магнитного полей, распределения электростатического потенциала поверхности и т.п.). Их применение уже стимулировало значительный прогресс в исследованиях разнообразных полупроводниковых, металлических и биологических

материалов. Помимо этого, в последнее время технику СЗМ стали использовать и для гораздо более важных целей, а именно для сверхточной обработки поверхностей материалов и для целенаправленной манипуляции отдельными атомами и молекулами, что открывает исключительно заманчивые перспективы и в научных, и в технологических исследованиях (совершенно новые возможности обработки вещества, модификация свойств поверхности, повышение точности обработки и многое другое) (рис. 2.11).

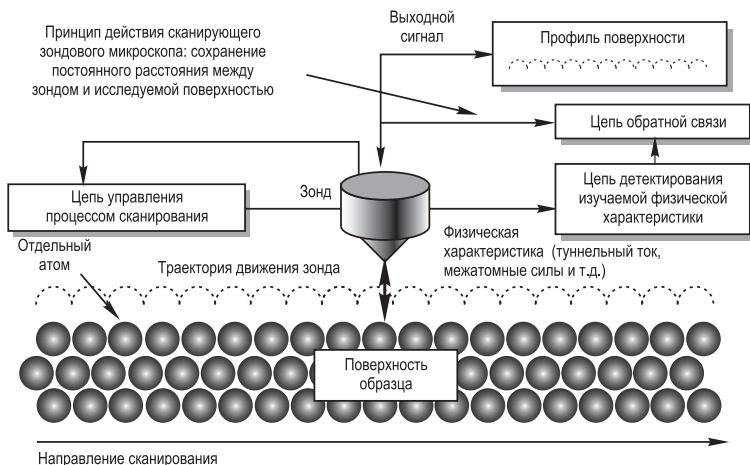


Рис. 2.11. Принцип работы СЗМ

СТМ позволяет работать с точностью до нескольких ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), которая в данный момент является максимальной для всех существующих научных и технических методик.

В связи со сказанным, интересно задуматься над тем, объекты каких размеров позволяет изучать современная оптическая техника и какие принципиальные ограничения, вообще говоря, не позволяют нам «тщательно рассмотреть», например, атомы или другие микрочастицы. Каковы пределы возможностей исследовательской аппаратуры?

Главным элементом СТМ выступает очень тонкий металлический зонд (иногда его называют шупом или просто иглой),двигающийся вдоль поверхности. Между зондом и поверхностью приложено электрическое напряжение, в результате

чего появляется туннельный ток, величина которого позволяет фиксировать неоднородности или иные особенности исследуемой поверхности. При этом зонд должен находиться на расстоянии 1 мкм (10^{-6} м) от образца, что является условием возникновения и поддержания туннельного тока (при более малых расстояниях образуется сильный электрический ток обычного типа, а при больших — туннельный ток становится исчезающе малым). Положение зонда, следовательно, определяется некоторым фиксированным значением туннельного тока. Сканируя поверхность подобно лучу в электронной трубке телевизора, экспериментатор получает высокоточную картину состояния поверхности. При идеальной «остроте» зонда (когда на его острие будет находиться один-единственный атом!) точность описания будет соответствовать отдельным атомам. Небольшие изменения величины туннельного тока могут означать, например, изменения ориентации атома на поверхности и т.п.

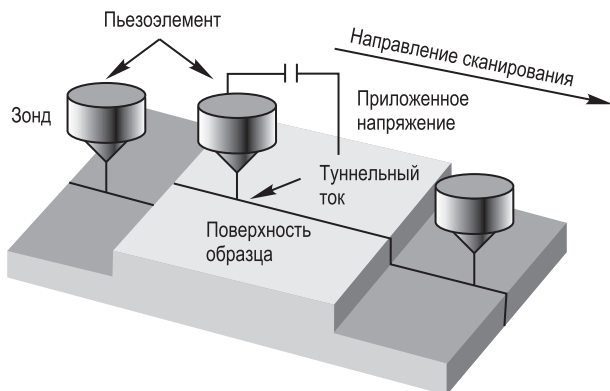
В реальных установках экспериментаторы, конечно, не могут пользоваться столь тонкими атомарными зондами, а применяют пьезоэлементы из специальной керамики, в которой изменения приложенного электрического напряжения вызывают механическое сжатие. Такие пьезоэлементы уже широко используются и в бытовой технике, когда необходимо «перевести» электрические сигналы в механические колебания (например, для подачи звуковых сигналов в электронных часах и других устройствах). Технические проблемы работы с СТМ обусловлены тем, что движение зонда вдоль поверхности должно регистрироваться и контролироваться с исключительно высокой атомарной точностью.

На рис. 2.12 приведена принципиальная схема работы СТМ.

Выше уже отмечалось, что СТМ могут применяться только для изучения поверхности электропроводящих материалов.

В АСМ, позволяющем изучать поверхность материалов-изоляторов, зонд прикреплен к концу плоской пружины (кронштейна), и его положение определяется величиной межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами поверхности. Таким образом, в данном приборе измеряемой физической величиной (т.е. параметром) выступают непосредственно силы взаимодействия между атомами, величина которых определяется «шероховатостью» конкретного участка поверхности в точке измерения. Эти силы являются «отталкивающими» по характеру, а их величина может быть выражена в привычных нам единицах силы, т.е. в ньютонах (естественно, в

абсолютном значении силы соответствуют лишь наноньютонам, нН). В остальном принцип действия АСМ остается прежним, т.е. поверхность сканируется зондом (с тщательной регистрацией положения и контролем расстояния между зондом и образцом), после чего полученная информация переводится в изображение.



Колебания пьезоэлемента соответствуют величине туннельного тока

Рис. 2.12. Туннельный микроскоп

С какой точностью можно регистрировать расстояние зонд — поверхность в указанном устройстве? Поскольку фактически речь идет просто об экспериментальном измерении положения пластины-кронштейна, мы можем использовать для измерений оптический лазер. Величина межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами конкретного участка «шероховатой» поверхности, соответствует степени изгиба пластины-кронштейна, которую можно измерить с высокой точностью, регистрируя отраженный пластиной лазерный луч при помощи обычного оптического детектора (фотодиода), как показано на рис. 2.13.

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность СТМ. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острого зонда к исследуемой поверхности, так как его применяют для изучения материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают. Изобретение АСМ стало очень важной вехой в изучении атомарной структуры непроводящих

материалов вообще. Кроме того, точность АСМ может быть повышена за счет улучшения характеристик материала кронштейна (плоской пружины). Возникающие в кронштейне слабые упругие напряжения регистрируются с достаточно высокой точностью (около 1 нН), что соответствует атомарному уровню разрешения для структуры. Информация о поверхности проводящих материалов, получаемая с помощью АСМ, может рассматриваться как дополнительная по отношению к результатам измерений сканирующим зондовым микроскопом, что создает дополнительные возможности для анализа и сравнения данных. В самое последнее время АСМ стали применять в экспериментах по измерению некоторых других характеристик поверхности (например, магнитных или электростатических сил, а также адсорбционных и иных параметров).

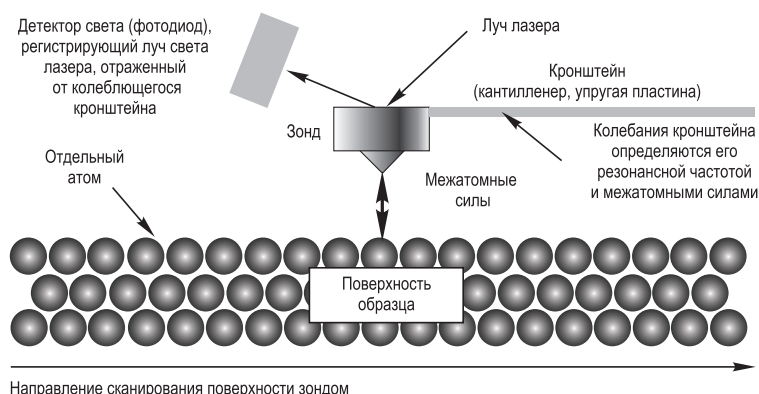


Рис. 2.13. Принцип работы АСМ

Сканирующие оптические микроскопы ближнего поля. История развития СОМБП (и связанных с ними СЗМ) является достаточно длительной, поскольку теоретически основной принцип их действия был разработан еще в 1928 г. Первые конструкции устройств таких типов были предложены в 1956 г., однако из-за технических сложностей (связанных, главным образом, с использованием микроволновой техники с длинами волн около 3 см) практические испытания и эксперименты по методике ближнего поля были проведены лишь в 1972 г.

С 1981 г. началась «эпоха бурного развития» зондовых электронных микроскопов (СТМ, АСМ, СЗМ), что еще на какое-то время отвлекло внимание от оптических микроскопов ближнего поля и задержало их развитие, однако позднее, в начале 90-х гг. XX в., интерес к СОМБП возродился, что можно (по крайней мере частично) связать с заметным прогрессом в технике изготовления и обработки оптических волокон. В 1992 г. на СОМБП была получена пространственная разрешающая способность в $1/40$ от длины волны света, а в настоящее время, применяя для «заострения» концов оптических волокон сложную технику травления, эту величину можно довести до 20 нм.

Как уже отмечалось, в СЗМ поверхность образца сканируется зондом (этот процесс можно было бы назвать даже *калькированием*). Такое сканирование нельзя осуществить оптическими микроскопами, поскольку разрешающая способность последних ограничена длиной волны видимого света (дифракционный предел) и не может быть выше нескольких сотен нанометров.

Принцип работы СОМБП связан с тем, что на очень близких расстояниях от поверхности зеркала (т.е. на расстояниях много меньших длины волны падающего света) в области ближнего поля возникают так называемые «постоянно рождающиеся» волны, обусловленные полным отражением света от облучаемой поверхности.

Интенсивность данного излучения ближнего поля резко спадает с увеличением расстояния от поверхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Такое излучение можно рассматривать и регистрировать в качестве независимого отраженного луча, пользуясь обычными приемами (например, при помощи собирающей линзы и фотоэлектронного умножителя). Метод дает возможность сканировать поверхность образца, аналогично СТМ и АСМ, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам «порождаемых» волн.

СОМБП позволяет получать оптическую информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе и поэтому представляется весьма перспективным для исследований и применений в области оптических запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи, а также для технологий оптической микрообработки поверхностей.

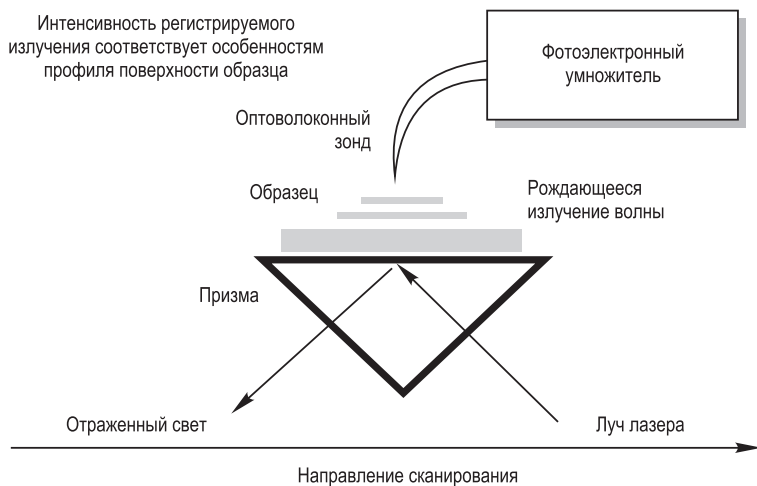


Рис. 2.14. Принцип работы СОМБП

На рис. 2.14 представлена СОМБП-фотография, иллюстрирующая формирование 1 бита информации за счет фазовых переходов в записывающей среде.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1. Методы получения фуллеренов

Принято считать, что образование фуллеренов из паров графита протекает по схеме, представленной на рис. 3.1.

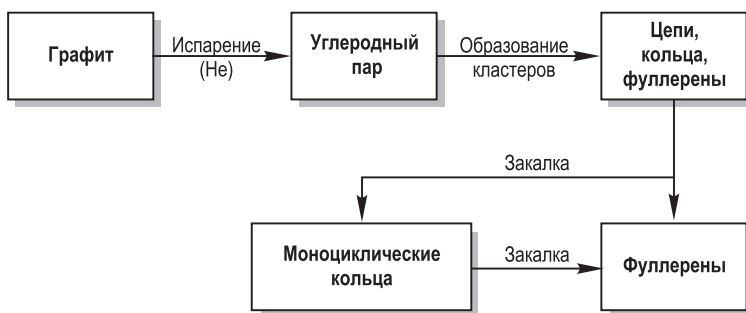


Рис. 3.1. Схема получения фуллеренов

Рост фуллерена из кластера углерода можно представить как последовательное присоединение к нему небольших фрагментов углеродного пара (рис. 3.2). В работах, посвященных

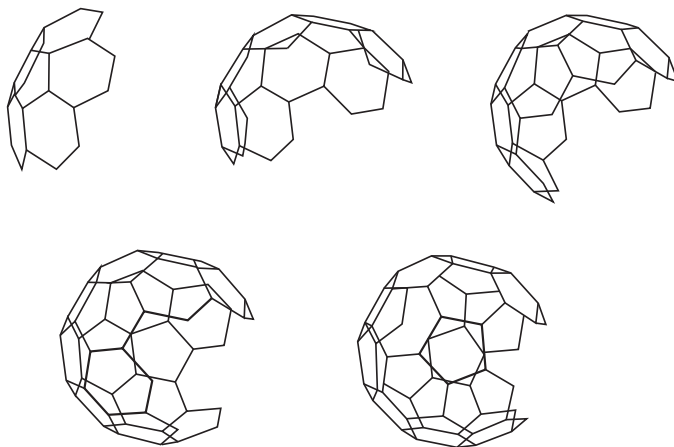


Рис. 3.2. Рост фуллерена C₆₀ из фрагментов углеродного пара

теоретическому рассмотрению механизма роста фуллеренов, предполагается, что процесс идет через присоединение частиц из двух или из трех атомов углерода.

В предложенном Р. Смолли способе синтеза фуллеренов для испарения графита используется импульсный лазер. Схема установки лазерного синтеза приведена на рис. 3.3. Сфокусированный луч неодимового квантового генератора разогревает поверхность вращающегося графитового диска. Образующиеся пары углерода уносятся потоком гелия. Последний подается под давлением 10 бар через пульсирующий клапан. Пучок образующихся кластеров осаждается на стенках вакуумной камеры. Анализ получаемых продуктов проводится масс-спектрометром.

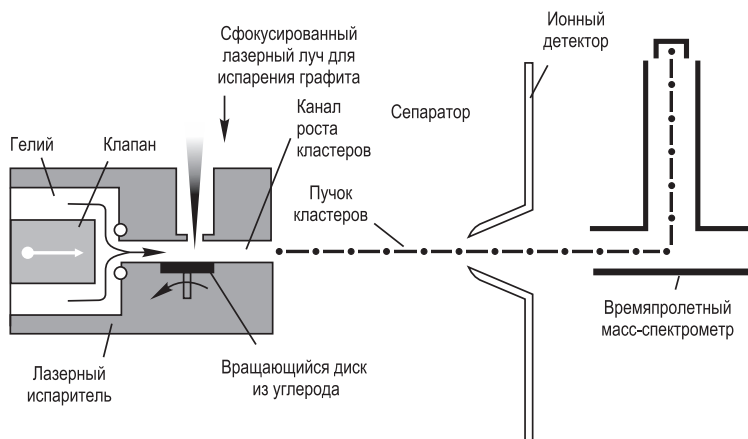


Рис. 3.3. Генератор кластеров, сконструированный Смолли

Фуллерены в макроскопических количествах на установке, схема которой приведена на рис. 3.4, впервые получил немецкий ученый Кретчмер.

Установка состоит из вакуумного колпака на плоской плите. Под колпаком находятся 2 графитовых стержня, соединенных с медными электродами, проходящими через плиту. Один графитовый стержень заострен, у второго — конец плоский. Для производства сажи установка предварительно вакуумируется и затем заполняется гелием до давления 0,14 бар. При подаче тока между электродами возникает электрическая дуга. Температура дуги составляет 2500–3000 °С. Выход

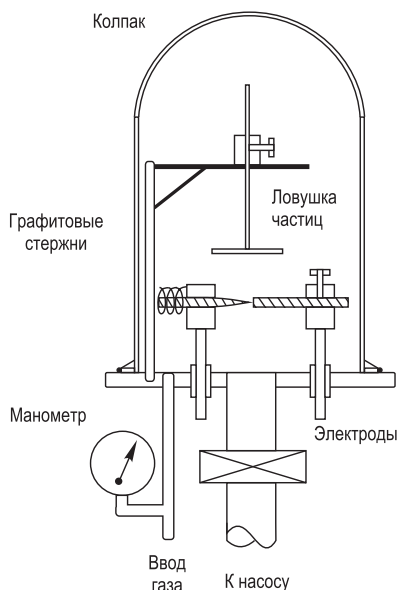


Рис. 3.4. Схема установки Кретчера

фуллеренов, осаждающихся на холодных частях колпака и ловушки, — 10–15 %.

С целью повышения производительности приведенная установка была усовершенствована Кретчером и Хаффманом (рис. 3.5). Электрическая дуга возникает в среде гелия между графитовыми стержнями, которые сближаются с определенной скоростью. Образующаяся фуллереносодержащая сажа осаждается на водоохлаждаемую поверхность.

В дальнейшем с целью увеличения выхода фуллеренов, удобства управления процессом синтеза, улучшения условий техни-

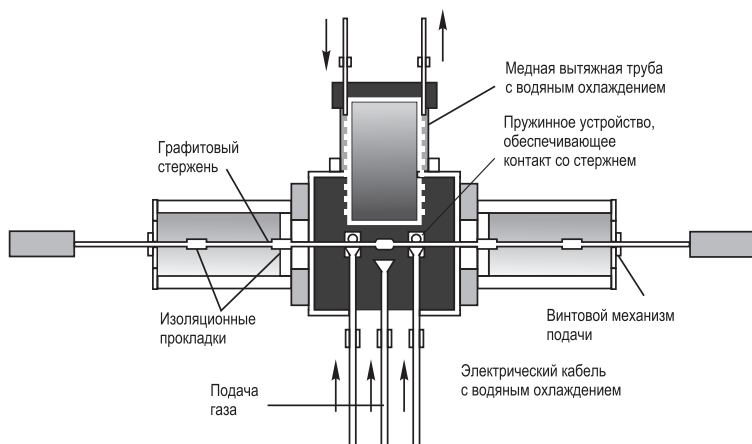


Рис. 3.5. Схема установки Кретчера и Хаффмана

ки безопасности экспериментальные установки усложняются. На рис. 3.6 представлена схема установки, в основу которой положен тот же принцип, что и в предыдущих установках, а именно: испарение углерода в электрической дуге и конденсация образующихся кластеров в потоке гелия при давлении 200 Торр (1 Торр = 133,322 Па). Параметры электрической дуги: напряжение – 50 В, сила тока – 80–100 А. Наблюдение за образующейся в дуге плазмой ведется через смотровое окно. Положительный тонкий графитовый электрод расходуется со скоростью 1,25 см/мин, в то время как широкий отрицательный электрод не расходуется. Образующаяся сажа осаждается на водоохлаждаемых частях установки, выполненных из нержавеющей стали. Графитовые электроды изолированы от корпуса установки. Полученная сажа в дальнейшем разделяется на отдельные фракции растворением в различных растворителях.

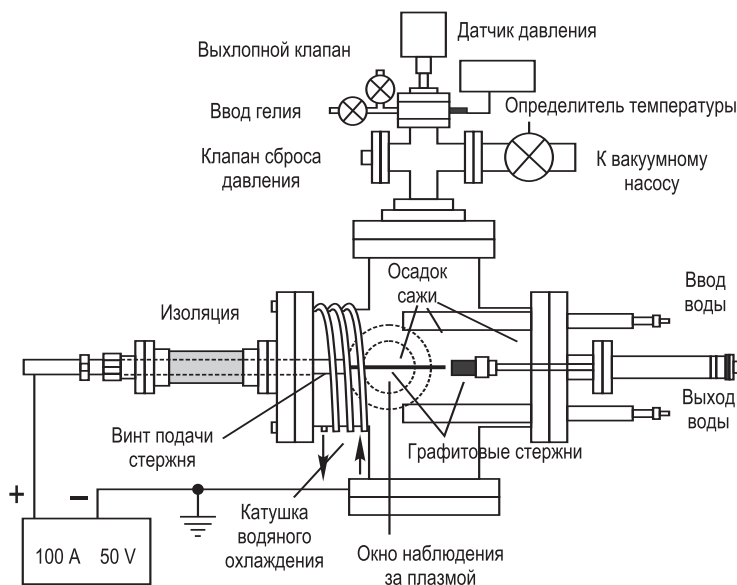


Рис. 3.6. Схема установки для синтеза фуллеренов

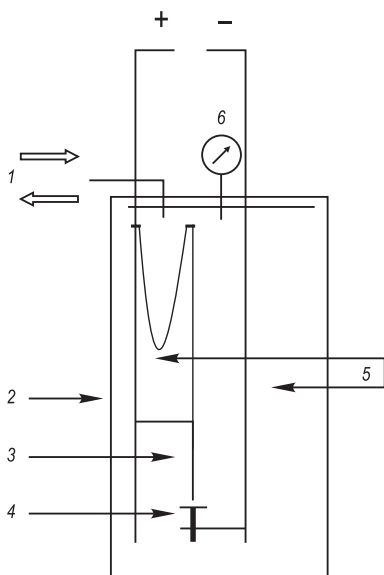


Рис. 3.7. Схема фуллеренового реактора Вудла:
1 — система подачи гелия и создания вакуума; 2 — колпак из пирексового стекла; 3, 4 — графитовые стержни 3 и 12 мм; 5 — медный электрод; 6 — манометр

Для небольших лабораторий была предложена вертикальная упрощенная установка из пирексового стекла, схема которой представлена на рис. 3.7. Тонкий графитовый стержень диаметром 3 мм, соединенный медным проводом с источником питания, заостренным концом упирается на толстый, диаметром 12 мм, графитовый стержень. В качестве источника тока используется обычный сварочный аппарат с рабочим током 40–60 А. Установка вакуумируется, а затем наполняется гелием. Зажигается электрическая дуга и в течение нескольких минут стержень расходует. Выход фуллеренов — 5–10 %.

Удобной для исследователей является многоцелевая электродуговая установка (рис. 3.8), которая позволяет варьировать различные параметры процесса — величину тока и напряжения, зазор между электродами, давление гелия, расстояние от дуги до охлаждаемой поверхности, температурный градиент и т.д., что дает возможность проводить экспериментальные работы с различными электродами. Основой установки является емкость (4) из нержавеющей стали с водяной рубашкой. Перед напуском газообразного гелия емкость вакуумируется до 10–20 Торр. В качестве испаряемого анода используются графитовые стержни (3) диаметром 6 мм и длиной 200 мм, в качестве неиспаряемого катода (2) — стержни диаметром 12–16 мм. Графитовые электроды предварительно подвергаются в течение 2 ч термообработке в вакуумной печи при 800 °С и хранятся в вакуум-эксикаторе. Установка может работать как при постоянном, так и при переменном токе.

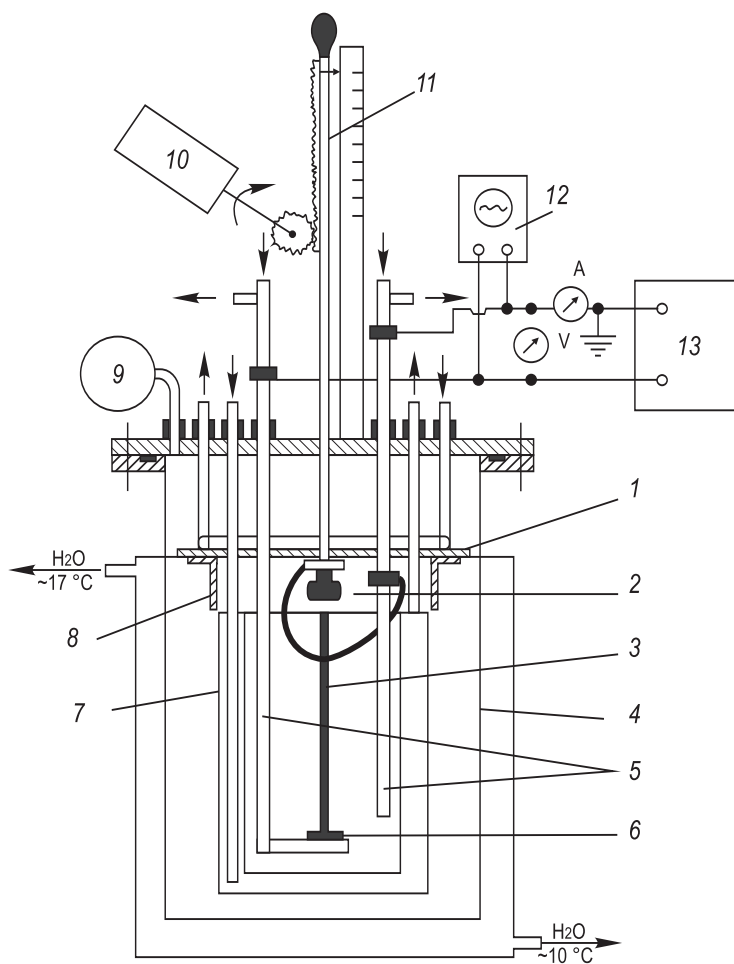


Рис. 3.8. Схема многоцелевой электродуговой установки:

1 — медный экран; 2 — нерасходуемый электрод; 3 — графитовый стержень; 4 — емкость; 5 — токовводы; 6 — графитовое кольцо; 7 — сосуд; 8 — дополнительный медный экран; 9 — вакуумметр; 10 — асинхронный двигатель РД-09; 11 — токовводы; 12 — осциллограф; 13 — источник питания

В качестве источника питания (13) дуги постоянного тока используется генератор, обмотка самовозбуждения которого отсоединена от генератора и запитана от независимого источника постоянного напряжения, что обеспечивает более стабильные условия горения дуги при токах 50–150 А. Источни-

ком питания дуги переменного тока служит трансформатор, напряжение в первичной обмотке которого регулируется автотрансформатором. Стабилизация дуги переменного тока достигается последовательным включением в цепь вторичной обмотки трансформатора дросселя индуктивностью $0,6 \times 10^{-3}$ Гн и сопротивлением 0,019 Ом. Крутопадающие вольт-амперные характеристики, как и при постоянном токе, позволяют стабилизировать ток, чтобы в определенном диапазоне он не зависел от расстояния между электродами. Скорость испарения графитового стержня и длина дуги регулируются. Неиспаряемый электрод (катод) перемещается с помощью реечной передачи вместе с тонким полированным стержнем (11) из нержавеющей стали диаметром 4 мм. Над графитовыми электродами располагается охлаждаемый водой медный экран (1), увеличивающий холодную поверхность, на которую осаждается сажа, и защищающий резиновые уплотнения во фланце емкости (4) от перегрева. Токовводы (5) выполнены из медных трубок и также охлаждаются водой. Таким образом, вся поверхность, на которую может осаждаться сажа, является охлаждаемой. Медный держатель испаряемого стержня, вблизи которого горит дуга, защищен от оплавления графитовым кольцом (6). При использовании дополнительной подставки установка может работать и в горизонтальном положении. Кроме того, ее конструкция позволяет изменять взаимное расположение электродов по отношению друг к другу, что дает возможность изучать условия осаждения и охлаждения сажи при различных положениях электродов и охлаждаемой поверхности.

Для проведения экспериментов в более сложном варианте внутрь емкости (4) помещается дополнительный охлаждаемый водой сосуд (7), диаметр которого (110 мм) близок к диаметрам охлаждаемых поверхностей, используемых в ряде работ, и, по-видимому, является оптимальным. Имеющийся между экраном (1) и сосудом (7) зазор закрывается дополнительным медным экраном (8). Температура этого слабоохлаждаемого экрана, прикрепленного только в нескольких точках к охлаждаемому водой экрану (1), измеряется с помощью термомпары. Если убрать экран (8), сажа может осаждаться на охлаждаемую и находящуюся в «тени» от облучения дугой поверхность емкости (4).

В качестве поверхности, которая одновременно находилась бы на оптимальном расстоянии от дуги и в то же время создавала бы «тень» на поверхности емкости (4), вместо сосуда (7) использовали охлаждаемую водой цилиндрическую винтовую спираль с таким же диаметром намотки, как и диаметр сосуда. Спираль навивали из медной трубки диаметром 10 мм с шагом 20 мм.

Контроль осуществляли через специальное застекленное окно как визуально, так и с помощью амперметра, вольтметра и осциллографа (12).

Изучение распределения осаждаемых фуллеренов по стенкам охлаждаемой емкости показало, что на стенках, расположенных ближе к дуге, сажи осаждается больше, чем на удаленных участках. Такая картина имеет место при вертикальном расположении электродов, когда подвижным является тонкий испаряемый стержень (рис. 3.9, а). Если подвижным стержнем

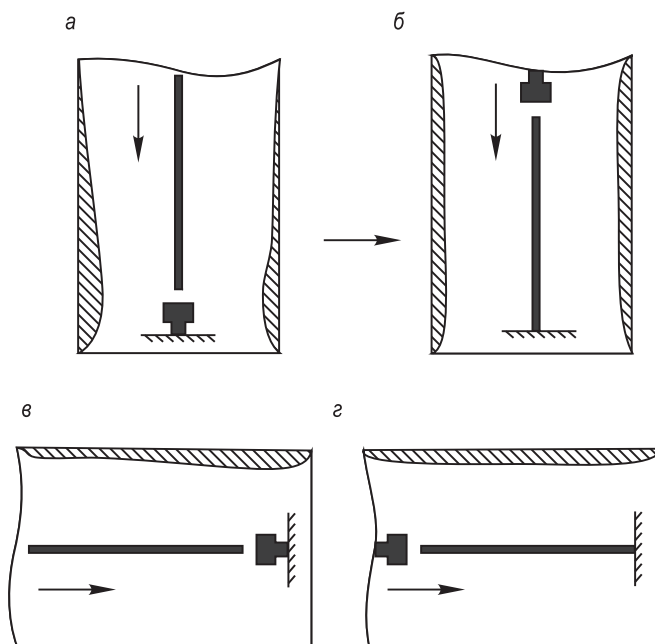


Рис. 3.9. Распределение сажи при различном размещении электродов для вертикального и горизонтального расположения установки

становится катод (рис. 3.9, б), сажа на стенках емкости распределяется более равномерно.

При горизонтальном расположении электродов условия осаждения сажи другие. Большая часть сажи (до 90 %) за счет конвективных потоков осаждается над дугой (рис. 3.9, в, г).

Как и в случае вертикального расположения (см. рис. 3.9, б), более равномерный слой сажи над дугой образуется при перемещении катода (рис. 3.9, г). Оказалось, что содержание фуллеренов в саже, равномерно распределенной по поверхности (см. рис. 3.9, б), на 3–4 % выше, чем при неравномерном распределении. По-видимому, увеличение выхода фуллеренов в этом случае связано с образованием более тонкого, лучше охлаждаемого слоя сажи.

Выход фуллеренов на этой установке достигает 25 %.

С целью разработки экологически чистой технологии получения фуллеренов была создана солнечная печь, в которой для испарения графита использовалась энергия Солнца. На рис. 3.10

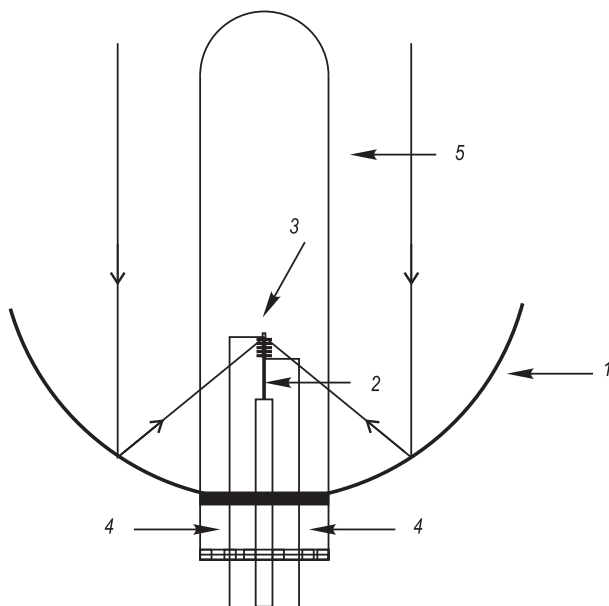


Рис. 3.10. Схема установки для синтеза фуллеренов «SOLAR-1»:

1 – параболическое зеркало; 2 – графитовая мишень; 3 – предварительный нагреватель; 4 – изолированные провода нагревателя; 5 – стеклянный колпак

приведена схема разработанной Р. Смолли установки для синтеза фуллеренов «SOLAR-1». Введенный в установку аргон нагревается вольфрамовым нагревателем. Солнечный поток мощностью примерно $800\text{--}900\text{ Вт/м}^2$ фокусируется на графитовую мишень. Фокусировка достигается параболическим зеркалом, улавливающим солнечные лучи. Установка выполнена из стекла. Учитывая трудности ориентации зеркала по солнцу, выход фуллеренов на установке «SOLAR-1» незначительный.

Фуллерены можно также получать и другими методами, а не только испарением углерода при воздействии лазера, электрической искры или солнца. Однако эти методы не позволяют существенно увеличить выход фуллеренов.

Предложены методы синтеза фуллеренов *путем неполного сжигания углеводородов*, например из пламени при горении смеси «бензол — кислород» или «этилен (ацетилен) — кислород». Оптимальные условия синтеза следующие: давление газов 51,75 Па Торр; отношение C/O равно 0,989; разбавление горючей смеси гелием, взятым в объеме 25 %. Установка для синтеза фуллеренов методом сжигания углеводородов приведена на рис. 3.11. Она состоит из камеры низкого давления, смотровых окон для визуального наблюдения и оптической диагностики, устройства электрического поджига смеси, устройства для взятия проб. Сгорание происходит на горизонтальной медной пластине (диаметром 100 мм и толщиной 12 мм), имеющей отверстия, через которые подаются органическое горючее и кислород. Выход смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} — около 8 %.

При пиролизе нафталина $C_{10}H_8$ при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке аргона можно получить частично гидрированные фуллерены, например $C_{60}H_{36}$.

Возможно также получение фуллеренов из расплава «железо — углерод». Авторы исходили из того, что в расплаве чугуна избыточный (несвязанный) углерод образует кластеры, которые затем самоорганизуются в фуллерены. В 1988 г. было заявлено изобретение, суть которого состояла в получении углеродных кластеров при охлаждении заэвтектического чугуна. Для стабилизации образующихся кластеров в расплав вводили лантаноиды.

В многочисленной патентной литературе заявлены различные способы увеличения выхода фуллеренов и эндометаллофуллеренов. В некоторых из них предлагают использовать СВЧ-токи для прогрева графита и возгонки фуллеренов.

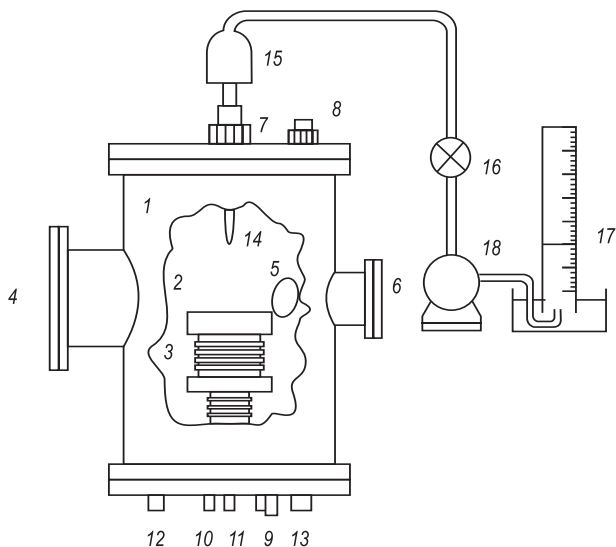


Рис. 3.11. Камера для синтеза фуллеренов методом сжигания углеводородов: 1 – камера низкого давления; 2 – медная пластина; 3 – водоохлаждаемый змеевик; 4, 5, 6 – смотровые окна; 7, 8, 9 – питатели горючей смеси; 10 – трубопровод гашения пламени; 11 – трубопровод питания сердцевины пламени; 12, 13 – отсасывающие трубопроводы; 14 – пробоотборник; 15 – фильтр; 16 – вентиль; 17 – расходомер газа; 18 – вакуумный насос

Возгонка требует всего нескольких секунд. Конденсат содержит 75 % C_{60} и 25 % C_{70} . Углерод испаряется в магнитном поле.

Некоторые ученые предлагают как источник углерода применять жидкие и газообразные углеводороды, спирты. В качестве среды наряду с гелием рекомендуется применять аргон, водород и углеводороды. Кластеры, в том числе C_{60} , можно выделить из сажи, содержащейся в отработанных газах двигателей внутреннего сгорания, использующих ароматические углеводороды. Углеродные кластеры высокой чистоты и с хорошим выходом получают при нагревании в интервале температур 500–2500 °С паров конденсированных полициклических ароматических соединений, содержащих пяти- и шестичленные кольца.

Фуллерены производят иногда сжиганием бензола в пламени при 1400–3000 К. Их выход зависит от соотношения C/O , давления, температуры, времени выдержки.

Фуллерены образуются при пиролизе ароматических углеводородов при температуре 500–3000 °С в атмосфере инертного газа. Пиролиз происходит легче, если ацетилен или этилен разлагаются в контейнере в присутствии переходного металла (кроме меди и серебра) или редкоземельного металла в атмосфере инертного газа.

3.2. Синтез эндометаллофуллеренов и гетерофуллеренов

Эндоэдральная молекула может быть получена двумя различными способами:

1) в процессе образования фуллеренов, когда часть атомов или молекул, присутствующих в зоне синтеза, оказывается внутри молекул фуллерена;

2) внедрением атомов или молекул внутрь углеродного каркаса уже готовых молекул фуллерена.

Для синтеза эндофуллеренов первым способом можно успешно применять описанные установки для синтеза фуллеренов.

Наиболее простой способ введения металлического пара в зону синтеза фуллеренов основан на использовании испаряемой мишени, изготовленной из графита с добавкой небольшого количества порошка металла или его соединения (оксида, карбида, соли).

Вначале синтез эндометаллофуллеренов осуществляли воздействием импульсов сфокусированного лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длительностью 5 нс и энергией 30–40 мДж на пропитанную LaCl_3 графитовую поверхность. Образующийся при этом углеродный пар, содержащий также примесь паров лантана, уносился потоком гелия, и по мере остывания атомов углерода происходила конденсация, сопровождаемая образованием кластеров углерода. Полученный таким образом поток кластеров направлялся в камеру масс-спектрометра. Продукты термического испарения материала мишени наряду с полыми фуллеренами C_{60} , C_{70} и другими также содержали эндоэдральные фуллерены $\text{La}@\text{C}_{60}$ и $\text{La}_2@\text{C}_{60}$, о чем свидетельствовал анализ масс-спектров (рис. 3.12).

Синтез эндоэдральных фуллеренов проводили лазерным облучением в атмосфере гелия композитного материала, полученного прессованием La_2O_3 , графитового порошка и смолы.

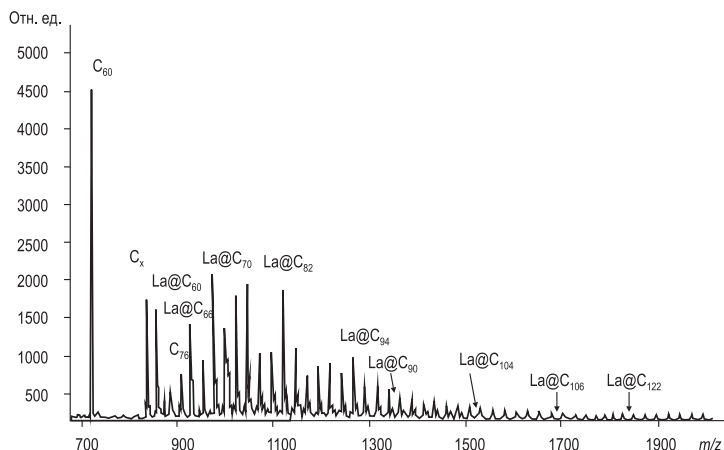


Рис. 3.12. Масс-спектр сероуглеродного экстракта эндофуллеренсодержащей сажи: m — масса; z — заряд

Как показали результаты масс-спектрометрического анализа, в продуктах синтеза наряду с полыми фуллеренами присутствуют также эндоэдральные соединения типа $\text{La}@\text{C}_{2n}$, где $n \geq 30$.

Существенно более высокими показателями по выходу эндофуллеренов характеризуется *электродуговой метод испарения графитметаллических композиций*. В данном методе используют традиционные установки электродугового испарения графита в атмосфере гелия, когда в зону образования фуллеренов добавляется некоторое количество паров металла. При этом выход эндоэдральных металлофуллеренов достигает нескольких процентов.

Для изготовления анода в графитовом стержне длиной 100 мм и диаметром 6 мм высверливали отверстие длиной 70 мм и диаметром 4 мм, которое заполнялось смесью порошка La_2O_3 и аморфного графита. Доля лантана в материале анода составляла 1 %. Для упрочнения материала электроды подвергали термической обработке в вакууме при температуре 1800 °С в течение 3 ч. Катодом служил чистый графитовый стержень. Дуга горела в атмосфере гелия (давление 80 Торр) при токе 200 А. Образующийся катодный депозит «дожигался» в результате смены полярности электродов с целью увеличения выхода эндофуллеренов. Эндофуллерены экстрагировались из сажи с помощью толуола или пиридина под высоким давлени-

ем и при высокой температуре в течение 5 ч. Выход пиридинового экстракта составил 0,6 % от массы сажи. Полученные толуольный и пиридиновый экстракты, по данным масс-спектрометрии, представляли собой смесь полых фуллеренов и эндофуллеренов. Содержание эндофуллеренов в пиридиновом экстракте достигало около 75 %.

Также было показано, что выход экстрактов, содержащих смесь полых фуллеренов и эндометаллофуллеренов, может достигать 3,2 % от массы сажи. Композитные электроды были приготовлены из сплава MNi_2 ($M = Y, La$). Электроды испаряли в электрической дуге при следующих параметрах: давление гелия — 720 Торр, ток дуги — 50 А. Сажу экстрагировали сероуглеродом. Масс-спектрометрический анализ полученного экстракта показал (см. рис. 3.12), что в нем содержатся полые фуллерены и эндометаллофуллерены. Выход эндофуллеренов — 1,5 % от массы сажи.

Анализ имеющихся в литературе методик синтеза эндометаллофуллеренов свидетельствует, что электродуговой метод синтеза является наиболее эффективным для получения эндометаллофуллеренов в макроколичествах.

Синтез эндоэдральных фуллеренов *внедрением атомов или молекул внутрь углеродного каркаса уже готовых молекул фуллерена* может быть осуществлен длительным нагреванием при 600–1000 °С в присутствии газа при повышенном давлении (10–1000 МПа). Данный метод использовали для синтеза и исследования эндоэдральных молекул, содержащих атомы инертных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe и молекул CO, CN. Следует отметить, что содержание эндоэдральных молекул в продуктах синтеза обычно не превышает десятой доли процента.

Метод ионной имплантации синтеза эндоэдральных фуллеренов основан на бомбардировке полых фуллеренов ионами того элемента, который должен быть заключен в углеродный каркас молекулы фуллерена. Данный метод использован при получении эндоэдральных соединений, содержащих внутри себя атомы элементов повышенной химической активности. Так, с использованием этого метода синтезировано соединение $N@C_{60}$, в котором чрезвычайно высокая активность атомарного азота оказалась практически полностью подавленной, несмотря на наличие неспаренных валентных электронов. Для получения $N@C_{60}$ производилась бомбардировка пленки фуллерена C_{60} , напыленной на подложку, ионами азота. Затем напыленный материал удаляли с медной подлож-

ки, растворяли в толуоле с последующей фильтрацией. Растворимую фракцию массой 1–2 мг, представляющую собой C_{60} с примесью $N@C_{60}$ порядка 10^{-4} – 10^{-5} , исследовали рентгеноструктурным методом.

Эндоэдральные фуллерены также можно получить с использованием *реакций ядерных превращений*. В частности, $Be@C_{60}$ получали в результате проникновения в полость молекулы фуллерена C_{60} высокоскоростных ядер 7Be , образующихся в ядерной реакции.

Пиролиз углеродсодержащего сырья, которое включает также бор или азот, может привести к образованию *гетерофуллеренов*, т.е. фуллеренов, в молекулах которых один или несколько атомов углерода замещаются на бор или азот. Теоретические расчеты показали, что молекулы $C_{59}B$ и $C_{59}N$ являются весьма устойчивыми. Гетероатомами могут быть бор, азот, фосфор, кремний, которые вводятся в виде соединений в процессе синтеза фуллеренов.

В настоящее время усилия исследователей в области химии фуллеренов направлены на синтез производных фуллеренов, как органических, так и неорганических.

Наряду с традиционными приемами органического синтеза разрабатываются новые. Один из таких приемов заключается в получении производных фуллеренов в ходе их синтеза из углеродсодержащего сырья, когда в зону синтеза вводится органическое вещество, подобранное для прививки к образуемому фуллерену.

Ученые стремятся получить кроме углеродных фуллеренов их неорганические аналоги, состоящие из серы, фосфора, сурьмы или висмута.

3.3. Выделение и разделение фуллеренов

При всех изложенных способах синтеза фуллеренов образуется сажа, содержащая наряду с фуллеренами аморфный и графитизированный углерод. Поэтому проблема выделения фуллеренов и разделения их на индивидуальные фракции является одной из важнейших. Имеющиеся в литературе описания методик извлечения фуллеренов из продуктов испарения графита не позволяют выбрать оптимальные режимы. Нередко в публикациях отсутствуют данные для их точного воспроизведения, излагаются методики, приводящие к малому выходу конечных продуктов и безвозвратным потерям, некоторые методики трудоемки и малоэффективны.

Тем не менее очевидно, что наиболее приемлемым способом выделения фуллеренов является *экстракция их каким-либо растворителем в аппарате Сокслета* или, что менее производительно, *сублимация в вакууме при 450–600 °С*. В качестве растворителя обычно используют толуол, бензол, ксилол, реже — сероуглерод.

Смеси фуллеренов принято разделять хроматографическим методом, изменяя состав наполнителя, тип элюента, способ введения смеси. В качестве наполнителей часто применяют оксид алюминия, графитовые или угольные порошки.

Анализ имеющихся сведений позволяет полагать, что в настоящее время наиболее оптимальным вариантом по производительности, чистоте получаемых продуктов, минимуму потерь фуллеренов, доступности носителя и элюентов, простоте технологической цепочки является *схема разделения и экстракции фуллеренов*, представленная на рис. 3.13.

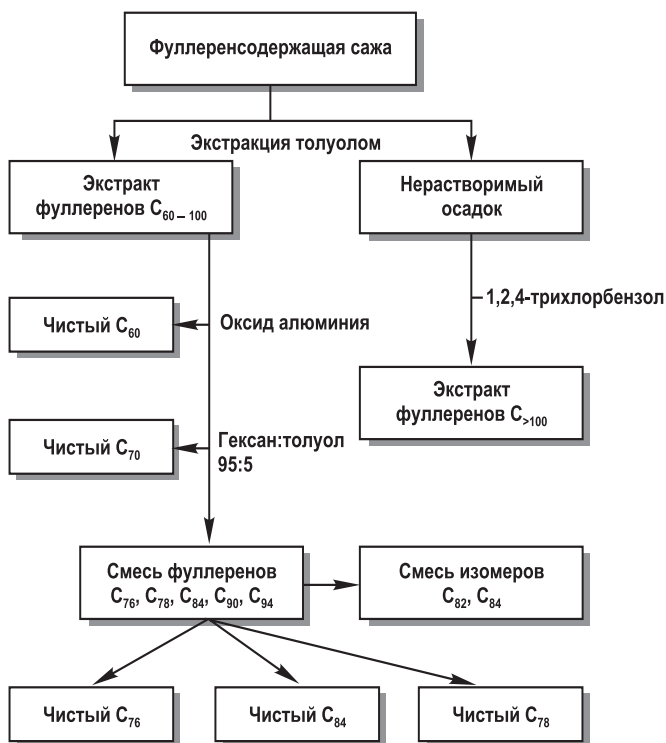


Рис. 3.13. Схема процесса разделения фуллеренов

Следует отметить, что разделение фуллеренов является одной из весьма трудоемких операций с использованием легковоспламеняющихся растворителей и должно проводиться в специально оборудованных помещениях.

Эндометаллофуллерены, как и полые фуллерены, могут быть выделены из сажи как экстракцией, так и сублимацией.

Процесс экстракции обычно проводят с использованием аппарата Сокслета. Для разделения полученных экстрактов на отдельные фракции применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Однако все методы малоэффективны для получения высокочистых фракций в существенных количествах.

Один из способов отделения полых фуллеренов от эндометаллофуллеренов заключается в использовании полярных растворителей, например диметилформамида, анилина, способных избирательно растворять эндометаллофуллерены, молекулы которых обладают дипольным моментом.

Другим подходом для разделения фуллеренов является *сублимация* при различных температурах, однако этот метод пока плохо разработан. Для получения эндометаллофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ использовали последовательно два подхода — сублимацию и жидкостную хроматографию. Сублимацией при температуре 475 °С в течение 1 ч в вакууме из сажи были выделены полые фуллерены, а при температуре 750–850 °С в течение 8 ч в вакууме выделен продукт, обогащенный эндометаллофуллеренами. Сублимиат был растворен в оксиголе с использованием ультразвука, а из полученного раствора смеси фуллеренов и эндофуллеренов методом жидкостной хроматографии были выделены эндометаллофуллерены.

Из-за низкого содержания эндоэдральных фуллеренов в экстракте для хроматографического выделения фракций требуется много стадий и сочетание различных типов сорбентов и растворителей. Еще сложнее разделить изомеры эндофуллеренов, которые обладают одинаковой массой, но разной пространственной структурой. Однако при использовании многоступенчатой хроматографической процедуры задача может быть решена. Например, эндоэдральное соединение $Sc@C_{82}$ выделили следующим образом: на первой стадии ВЭЖХ раствор экстракта эндометаллофуллеренов в толуоле разделяли и в качестве элюента применяли CS_2 . При этом отделяли фракцию, содержащую $Sc@C_{2n}$, от фракций $C_{60}C_{70}$ и высших фуллеренов ($C_{76} - C_{110}$). Разделение и очистку скандийсодержащих эндофуллеренов осуществляли на второй стадии ВЭЖХ с использованием в качестве элюента толуол.

Применяя оптимальные комбинации растворителей, колонок и элюентов на первой и второй стадиях процесса, можно получить образцы эндоэдральных металлофуллеренов чистотой около 95 % в количестве 1–2 мг в день. Однако процедура выделения эндоэдральных фуллеренов в чистом виде в макроскопических количествах остается весьма трудоемкой. Например, для получения 10 мг $Y@C_{82}$ необходимо выполнить 40–50 хроматографических загрузок в течение 25–35 ч, при этом требуется 30–40 л толуола.

3.4. Другие методы получения наноматериалов

Методы синтеза углеродных одно-, двух- и многостенных нанотрубок и графитовых нановолокон можно разбить на пять групп:

- лазерное испарение металлографитовых электродов;
- электродуговое испарение графита в присутствии катализаторов;
- каталитический пиролиз углеводородов;
- диспропорционирование оксида углерода на металлических катализаторах;
- электролиз расплавленных солей на графитовых электродах.

Наиболее вероятная схема образования углеродных нанотрубок (УНТ) из углеродного пара представлена на рис. 3.14.

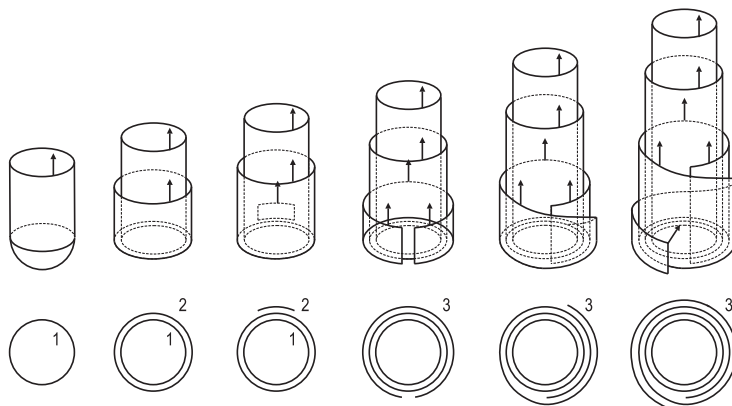


Рис. 3.14. Основные стадии роста углеродных нанотрубок различных типов: внизу – поперечные сечения; 1–3 – графитовые слои (отмечен край дислокаций)

Несколько иначе выглядит схема образования графитовых нановолокон каталитическим пиролизом углеродсодержащих соединений (рис. 3.15).

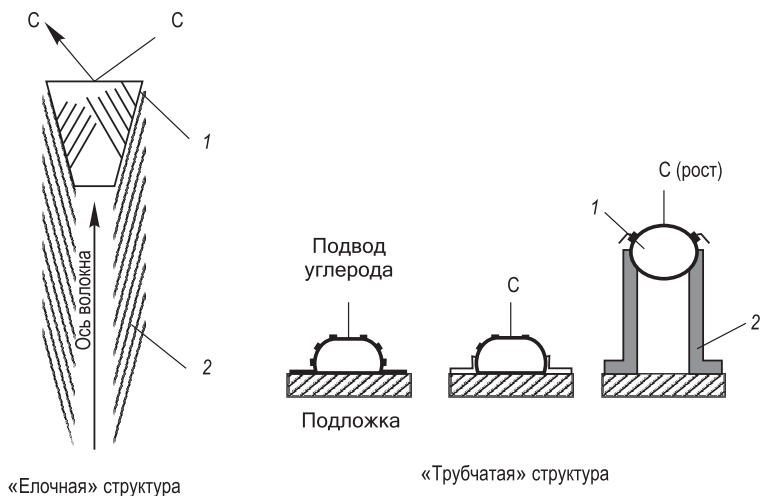


Рис. 3.15. Вероятная схема образования графитовых нановолокон:

1 – частицы катализатора; 2 – углеродная наноструктура

Как указывалось ранее, лазерным испарением графита были впервые получены фуллерены, а спустя несколько лет этот метод стали использовать для синтеза УНТ. Установка состояла из кварцевой трубы диаметром 2,5 см и длиной 50 см, внутрь которой помещался графитовый стержень диаметром 1,25 см (рис. 3.16). Сначала трубу вакуумировали и нагревали до температуры 1000–1200 °С, а затем продували аргоном под давлением 66,5 кПа со скоростью 0,2–2,0 см/с. Графит подвергали воздействию импульсного лазерного излучения (Nd-лазер, длина волны – 532 нм, частота – 10 Гц, мощность – 250 мДж, длительность – 10 нс, размер пятна – 3–6 мм). Состоящие в основном из многослойных нанотрубок (МНТ) продукты испарения уносились потоком газа и собирались на холодных стенках трубы и водоохлаждаемом медном сборнике. Производительность такого типа установки была очень маленькой – около 80 мг МНТ в сутки. Одной из причин такой низкой производительности являлось зарастание трубы паутинообразным осадком, что заставляло останавливать процесс синтеза.

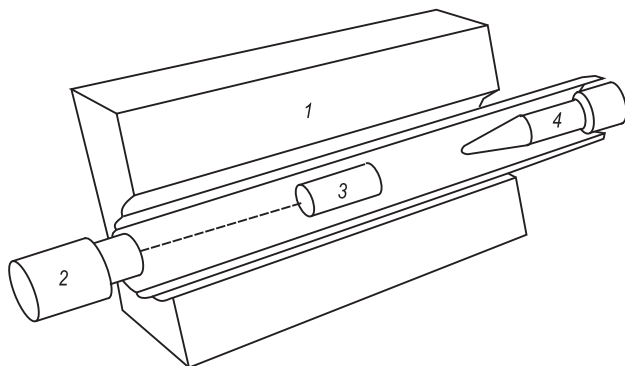


Рис. 3.16. Схема лазерной установки:

1 – печь; 2 – лазер; 3 – графитовая мишень; 4 – водоохлаждаемый сборник

В дальнейшем установка была усовершенствована. Путем увеличения диаметра кварцевой трубки до 5 см удалось добиться производительности 1 г в сутки. Содержание МНТ в продукте лазерного испарения графита составляло 60–90 %. Использование вместо одного двух импульсных лазеров (длины волн 532 нм и 1064 нм), излучающих попеременно с интервалом 42 нс, и увеличение мощности импульсов до 490 и 550 мДж позволило предотвратить зарастание трубы, что существенно повысило производительность синтеза МНТ.

Увеличивая диаметр трубы до 10 см и периодически меняя облучаемую сторону мишени, удается добиться суточной производительности до 10 г материала, содержащего 40–50 % нанотрубок.

На выход УНТ при лазерном синтезе существенное влияние оказывают градиент температуры вблизи испаряемого участка, давление и скорость потока инертного газа, температура печи, мощность лазерного излучения, диаметр светового пятна, диаметр реактора и другие факторы.

Для синтеза *однослойных нанотрубок* (ОНТ) графит испаряют в присутствии металлического катализатора. Например, при введении в графит по 0,6 % Со и Ni или 0,6 % Со и 0,2 % Pt получали ОНТ в виде сростков из сотен индивидуальных нанотрубок. Количество ОНТ в образующемся продукте превышало 70 % объема массы.

В качестве катализаторов применяли различные металлы. Сообщается, что высокий выход ОНТ достигается при использовании смесей Ni и Pt, Rh и Pd, Cu и Ni.

При лазерном синтезе образуются ОНТ диаметром 0,8–2,0 нм, но чаще всего – 1,0–1,5 нм. В процессе синтеза они обычно собираются вместе по несколько десятков штук, образуя так называемые «канаты» диаметром 10–50 нм. Иногда 10–40 «канатов» образуют «сростки». Диаметр образующихся ОНТ зависит от многих факторов – катализатора, состава и давления газа, температуры предварительного нагрева, условий охлаждения и конструкции установки. Отмечено, что увеличение температуры печи с 780 до 1050 °С приводит к росту диаметра ОНТ с 0,8 до 1,5 нм.

В настоящее время предложены разные модели образования данных трубок при лазерном синтезе. По наиболее вероятной из них полагается, что каталитически активные частицы (например, атомы металлов) адсорбируются на открытых концах изогнутых графеновых фрагментов и «обегают» их, способствуя дальнейшему росту трубки (см. рис. 3.14).

Есть работы, в которых сообщается о синтезе лазерным методом нанотрубок из BN и сложных нанотрубок из SiC – центральный слой, SiO₂ – промежуточный слой и внешней оболочки, состоящей из BN и C.

Наиболее широко распространен способ получения УНТ методом распыления графитового электрода в гелиевой плазме дугового разряда. Основной вариант метода разработан Кретчмером с сотрудниками для синтеза фуллеренов. Для получения нанотрубок метод был модифицирован: увеличены плотность тока и давление инертного газа.

На рис. 3.17 приведена схема электродуговой установки для получения нанотрубок.

Графитовые анод и катод располагают на расстоянии 1–2 мм, которое автоматически поддерживают постоянным в ходе процесса. При дуговом разряде на катоде конденсируется углерод в виде МНТ и аморфного углерода. Этот конденсат называют *депозитом*. Максимальный выход нанотрубок наблюдается при давлении гелия 500 Торр и минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного «горения». При использовании цилиндрических электродов диаметром 12,5 мм напряжение дуги составляло 17–20 В, а ток изменялся от 110 до 130 А; в случае применения электродов диаметром 19 мм значения указанных параметров составляли 17–19 В и 250–300 А. МНТ растут перпендикулярно плоской поверхности катода (рис. 3.18). Как правило, они собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм, их длина может достигать 40 мкм.

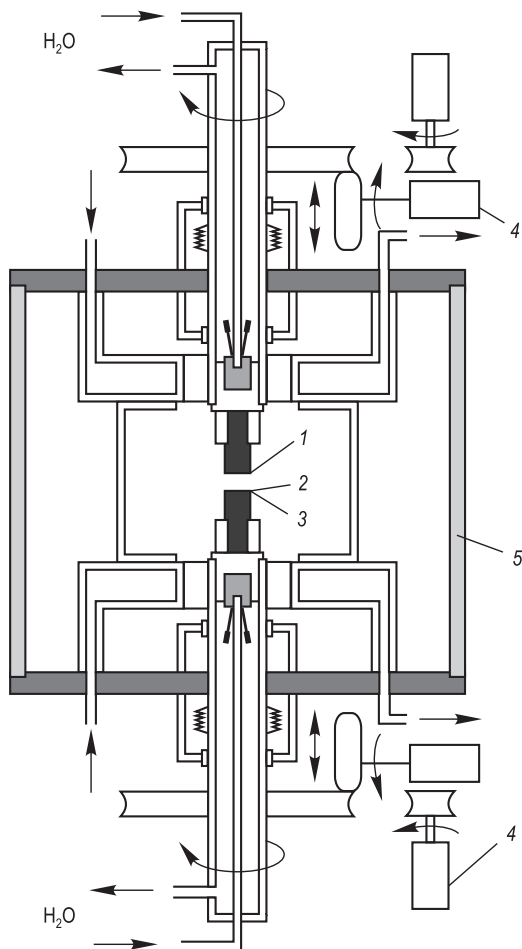


Рис. 3.17. Электродуговая установка для синтеза нанотрубок:
1 – графитовый анод; 2 – депозит из нанотрубок; 3 – графитовый катод; 4 – устройство для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенка камеры

Наряду с трубками в депозите также наблюдаются другие наночастицы, имеющие разнообразные формы. Для их отделения от нанотрубок измельченный депозит в виде взвеси в метаноле диспергируют при помощи ультразвука.

Надо отметить, что впервые УНТ упоминаются в работе Иидзимы, который исследовал продукты электродугового

испарения графита в атмосфере гелия. Параметры процесса были такие: диаметры анода и катода — 8 и 12 мм соответственно, сила тока — 100 А, напряжение — 10–35 В. В образующемся на катоде осадке с помощью электронного микроскопа наблюдали УНТ. Выход нанотрубок сильно зависит от давления гелия: оптимальным оказалось давление 67 кПа, при этих условиях три четверти испаряемого графита осаждалось на катоде, а выход нанотрубок составлял 25 % объема массы. Оказалось, что в аргоне и метане выход МНТ существенно ниже.

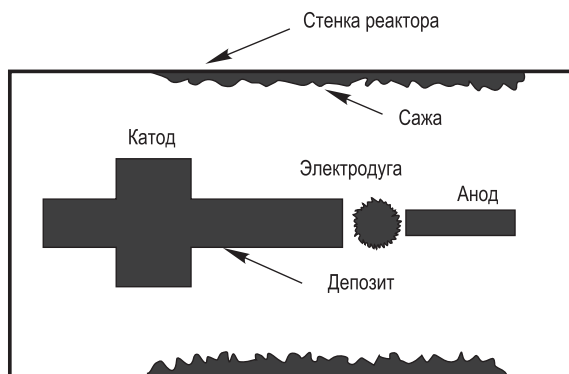


Рис. 3.18. Схема распределения фуллереносодержащей сажи (на стенках реактора) и МНТ (в катодном депозите) при электродуговом испарении графита

В настоящее время появилось огромное количество публикаций по электродуговому синтезу нанотрубок. В большинстве из них отмечается, что МНТ диаметром 2–20 нм объединяются в правильно организованные «сростки» или «канаты» диаметром в несколько микрон, которые образуют видимые невооруженным глазом волокна.

На выход и структуру МНТ влияют также диаметры электродов, напряжение, сила и плотность тока, температура плазмы, скорость испарения графита, давление и состав газовой среды, конструкция реактора, градиент температур в реакторе, чистота графита и многое другое. Все это затрудняет сопоставление и воспроизведение результатов разных ученых. До сих пор нет общепринятого механизма образования МНТ. Предпочтение отдается модели, при которой рост нанотрубок происходит за счет присоединения углеродных фрагментов (атомов или кластеров) к «висячим» связям на концах открытых нанотрубок.

При распылении графитового электрода с катализатором на стенках реактора и вокруг катода образуется сажа, в которой вместе с аморфным углеродом, фуллеренами и частицами катализатора находятся одно-, двух- и многослойные нанотрубки. Вид и форма сажи сильно зависят от ее местонахождения. На стенках реактора сажа представляет собой липкий резино- или бумагоподобный осадок, который можно снять в виде отдельных кусков или лент. Сажа вокруг катода похожа на кружевной воротник или мягкий пояс и обладает некоторой эластичностью. Между катодом и стенкой реактора сажа паутинообразная (рис. 3.19).

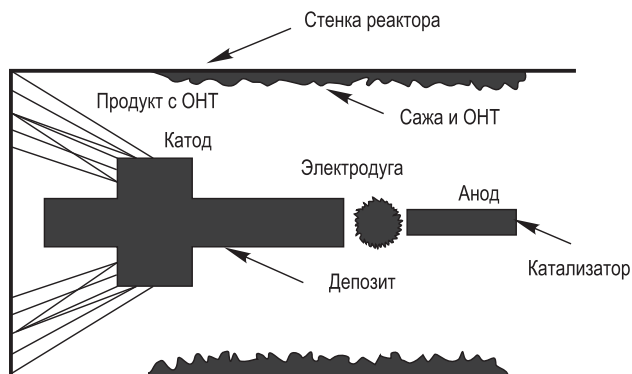


Рис. 3.19. Схема реактора электродугового распыления анода с катализатором и распределение в нем конденсированных продуктов

Уже изучены в качестве катализаторов образования ОНТ порошки металлов (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Y, Pt, Pd, Ru, Ag, Li, B, Al, In, Si, редкоземельные металлы и т.д.), смеси двух или более металлов и неметаллов, карбиды, сульфиды и оксиды, порошки сплавов и т.д.

На выход, качество (одно- или многослойные, сильно- или слабозагрязненные примесями аморфного углерода и фуллеренов), конфигурацию и локализацию углеродных НС влияют природа и количество катализатора, параметры электрического разряда, состав и давление газов, скорость охлаждения конденсированных продуктов и многое другое. Считается, что наиболее пригодными для синтеза ОНТ являются смеси порошков металлов восьмой группы Периодической таблицы и их смеси с натрием или медью, а в качестве среды – гелий.

Диаметр образующихся ОНТ при электродуговом испарении графита в присутствии 1–5 % смеси порошков кобальта, никеля и железа находится в пределах 1,0–1,5 нм, иногда интервал несколько шире – 0,7–3 нм. Добавки серы или сульфидов к металлическим катализаторам приводят к заметному расширению диапазона наблюдаемых значений диаметра ОНТ (1–6 нм), а в саже наряду с ОНТ обнаруживаются и двухслойные нанотрубки (ДНТ). Количество ДНТ увеличивается при замене гелия на смесь аргона с водородом.

При электродуговом синтезе в газовую фазу, основу которой составлял инертный газ, пытались добавлять также CH_4 , H_2 и CF_4 . Меняя газовую среду, можно изменять структуру ОНТ.

Механизм образования ОНТ, по-видимому, существенно отличается от механизма образования МНТ. Вероятнее всего, при синтезе ОНТ атомы углерода адсорбируются на поверхности частиц катализатора и перемещаются к основанию растущей нанотрубки. Считается, что структура растущей ОНТ зависит от размера частиц катализатора. Если средний размер частиц существенно больше диаметра нанотрубки, из нее растет множество закрытых ОНТ – образуется так называемый «ежик». Если диаметр частиц катализатора не превышает диаметра нанотрубки, катализатор перемещается вместе с растущим концом нанотрубки. В некоторых работах отмечается, что при использовании одного и того же металла выход и размеры нанотрубок зависят от концентрации катализатора, давления и состава газа, геометрии установки.

ОНТ при синтезе образуют «сростки» («пучки», «жгуты») из нескольких десятков нанотрубок, в которых оси отдельных ОНТ располагаются параллельно друг другу. Нередко «сростки» объединяются в «канаты» с двухмерной кристаллической решеткой.

Установлено, что при введении в графит В, B_2O_3 или BN образуются закрытые нанотрубки, содержащие на торцах бор. Добавки нитрида бора приводят к появлению отдельных участков, состоящих из BN. Если материалом для электродов служит BC_2N , то образуются нанотрубки, содержащие бор, углерод, азот. Распыление боргидридов циркония и гафния в токе азота позволяет получать нанотрубки из нитрида бора.

Об образовании углеродных материалов, которые сейчас принято называть *нанотрубками* или *нановолокнами*, впервые

сообщили советские ученые Л.В. Радишкевич и В.М. Лукьянович в 1952 г. Они разлагали оксид углерода на порошке железа в кварцевой трубке диаметром 2 см при температуре 600 °С и обнаружили, что основная часть образующейся сажи состоит из частиц длиной в несколько микрон, на концах которых были видны темные частицы металла (рис. 3.20).

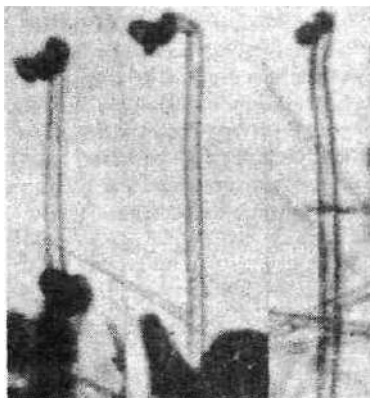


Рис. 3.20. Продукты разложения оксида углерода на порошке железа

Современный способ — это разложение смеси CO и CO₂ (20 % CO) с использованием катализатора Ni—Al₂O₃ при температуре 500 °С. Установлено, что вокруг частицы никеля образуется графитизированная оболочка, из которой растут УНТ. При термическом разложении чистого CO на Ni—Co-катализаторе, нанесенном на Al₂O₃, получены ОНТ. На катализаторе Mo—Al₂O₃ были получены УНТ диаметром 1–5 нм, на концах которых находились частицы катализатора. Полагают, что частица катализатора способствует диспропорционированию молекул CO с образованием C и CO₂, атом углерода диффундирует по поверхности или в объеме катализатора и встраивается в структуру нанотрубок (см. рис. 3.15). Таким образом, варьируя размеры частиц катализатора, можно получать УНТ с разными диаметрами. В качестве катализаторов разложения CO изучены также системы Ni—MgO, Co—MgO и Ni—AlPO₄.

В конце 2000 г. американские ученые заявили, что по разработанной ими технологии можно получить килограммы ОНТ.

Поток оксида углерода с небольшим количеством карбонила железа Fe(CO)₅ под давлением 1–10 атм пропускается через нагретый до 800–1200 °С реактор (рис. 3.21). Кластеры железа, являющиеся катализаторами и центрами роста ОНТ, образуются при термическом разложении Fe(CO)₅ в нагретом потоке CO. Считается, что процесс можно проводить непре-

рывно, а выход и диаметр нанотрубок – изменять варьируванием параметров. Учеными были получены ОНТ с разными диаметрами, в том числе с диаметром всего 0,7 нм. Отмечалось, что выход максимален при 1200 °С и 10 атм.

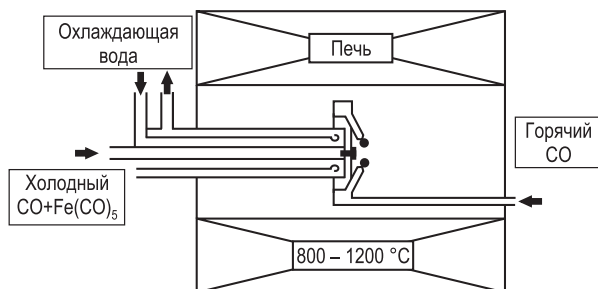


Рис. 3.21. Схема установки для синтеза УНТ разложением оксида углерода (стрелками указаны направления движения газового потока)

Углеродные наноматериалы можно также получать каталитическим разложением углеводородов. В зависимости от состава и структуры катализатора, температуры, состава и давления газообразного углеводорода продуктами пиролиза будут аморфный или графитизированный углерод и углеродные наноструктуры, которые называют *углеродными нанотрубками* или *графитовыми нановолокнами*. По-видимому, *углеродными нанотрубками* следует считать наноструктуры, имеющие в качестве основного элемента свернутый в цилиндр графеновый лист, а графитовыми нановолокнами – плоскопараллельные графеновые пластинки или графеновые конусы. Они отличаются своими свойствами. В частности, нановолокна при сгибании легко ломаются, а нанотрубки обладают гибкостью и эластичностью.

Большинство исследователей для синтеза углеродных наноматериалов используют ацетилен и этилен. Чаще всего в качестве катализаторов применяют порошки железа, кобальта, никеля или их смеси, а в качестве носителей – графит, SiO₂, Al₂O₃ или цеолит. Пиролиз обычно проводят при температурах 500–800 °С и парциальном давлении углеводорода

0,1–05 атм, в качестве газа-разбавителя используют N_2 или H_2 . Схема установки для пиролиза углеводородов приведена на рис. 3.22.

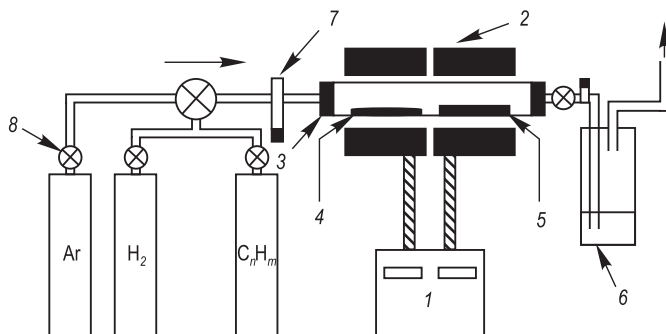


Рис. 3.22. Схема установки для пиролиза углеводородов:
1 – терморегулятор; 2 – печь; 3 – реактор; 4 – катализатор; 5 – подложка; 6 – ловушка;
7 – расходомер; 8 – вентили

Повышение температуры процесса обычно мало сказывается на длине нанотрубок, но приводит к росту количества аморфного углерода. Увеличение продолжительности пиролиза способствует увеличению выхода нанотрубок, их длины и диаметра. Состав газа-разбавителя почти не влияет на рост нанотрубок, хотя количество аморфного углерода при использовании H_2 несколько уменьшается. Многие ученые отмечают, что размер частиц катализатора определяет диаметр нанотрубки или нановолокна, а длительность процесса – их длину.

Наибольший выход углеродных наноматериалов (УНМ) достигнут при пиролизе ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетилена на катализаторе $Fe-SiO_2$. При этом внешний диаметр УНТ оказался равным 10–20 нм, а внутренний – 5–8 нм. Отмечено, что диаметр УНТ можно регулировать пористостью носителя SiO_2 . Полученный продукт пиролиза представлял собой «пшеничное поле», состоящее из параллельных друг другу «колосьев» нанотрубок, на концах которых находились частицы катализатора. При увеличении продолжительности процесса росла длина УНТ (за 2–5 ч она достигала 50–100 мкм), «колосья» искривлялись, и на их поверхности появлялся аморфный углерод. Для полу-

чения Fe-катализатора осаждали пленки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на кварцевую пластинку толщиной 30–50 мкм. При прокаливании в вакууме формировались мелкие частицы железа (5–50 нм), равномерно распределенные по поверхности носителя. Пиролиз смеси из 9 % C_2H_2 и 91 % N_2 при 600 °С и давлении 136,8 Па на таком катализаторе позволил получить УНТ с внешним диаметром 30–40 нм (внутренний – 10–15 нм), состоящие из 10–30 слоев. Отдельные нанотрубки находились друг от друга на расстоянии около 100 нм. Скорость роста достигала 30–40 мкм/ч, а длина нанотрубки (за 48 ч) приблизительно 2 мм.

Каталитический пиролиз C_2H_2 на кобальте и никеле, нанесенных на SiO_2 , цеолит или Al_2O_3 , протекает так же, как и в случае Fe-катализатора. Как известно, катализаторы можно получать путем пропитки носителя раствором солей металла с последующим их разложением, методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений или электроосаждением. Размер частиц металла может меняться от нескольких нанометров до десятков нанометров.

Многие исследователи отмечают, что хорошими матрицами для каталитического получения нанотрубок являются мембраны с регулируемой пористостью. В частности, меняя условия анодной обработки Al, легко регулировать диаметр пор (2–500 нм), толщину мембраны (50–500 нм) и плотность пор (10^7 – 10^{12} в см^2).

Пиролизом C_2H_2 при 700 °С на цеолитах, пропитанных растворами ацетатов кобальта и ванадия, были получены УНТ с 10–12 слоями, внешним диаметром 8–10 нм и внутренним диаметром 2,5–2,8 нм.

Углеродные наноструктуры можно получить каталитическим пиролизом и других углеводородов. Например, пиролизом CH_4 при 600 °С на катализаторе Ni–MgO получена сажа с высоким содержанием нанотрубок.

Сообщается также о синтезе длинных нанотрубок на Fe-катализаторах пиролизом смеси CH_4 и H_2 .

С помощью электронно-лучевой литографии в пленке из полиметилметакрилата проделывали квадратные отверстия, обрабатывали метанольными растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, MoO_2 с

частицами Al_2O_3 , удаляли растворитель и пленку, нагревом в аргоне получали островки катализатора. Пиролизом CH_4 за 10 мин получали прямые нанотрубки диаметром 1–3 нм и длиной до 20 мкм, практически не содержащие дефектов. Увеличение продолжительности процесса до нескольких часов привело к утолщению нанотрубок.

Углеродные наноструктуры можно получить пиролизом бензола и других жидких углеводородов, если в качестве катализатора использовать железо, кобальт, никель, в качестве носителя — SiO_2 , Al_2O_3 и цеолит, в качестве разбавителя — H_2 или N_2 . При пиролизе одновременно образуются нанотрубки и нановолокна, количественное соотношение которых зависит от размера частиц катализатора и состава смеси. На катализаторе с 5 %-ным объемом массы кобальта получали больше волокон, чем на катализаторе с 0,5 %-ным объемом массы кобальта с размером частиц 7 нм, а замена газа-разбавителя H_2 на N_2 повысила выход нанотрубок. Отмечено, что на концах нановолокон «елочной» структуры находятся частицы катализатора, тогда как нанотрубки обычно имели конические «шапочки», свободные от включений. Для получения нанотрубок из смеси C_6H_6 – H_2 на Fe-катализаторе требуются более низкие парциальное давление C_6H_6 и температура, чем для синтеза нановолокон. Особое внимание уделяется приготовлению катализаторов, поскольку от этого зависит текстура углеродного наноматериала.

Нередко катализатор на носителе покрывается слоем продуктов пиролиза углеводородов и дезактивируется, во избежание чего в систему вводят катализатор в виде летучих соединений, разлагающихся в зоне реакции с образованием каталитически активных частиц. В частности, для этого предлагают использовать фталоцианины и циклопентадиенилы никеля, кобальта и железа. Пиролиз проводится при температурах 700 °C и 800 °C. Считается, что такой подход позволит организовать непрерывный процесс получения нанотрубок и нановолокон. При пиролизе тιοфена с использованием ферроцена при температуре 1100–1200 °C образовывались ОНТ в виде «канатов» длиной 3–4 см и диаметром 0,1 мм, и лент шириной несколько миллиметров. «Ка-

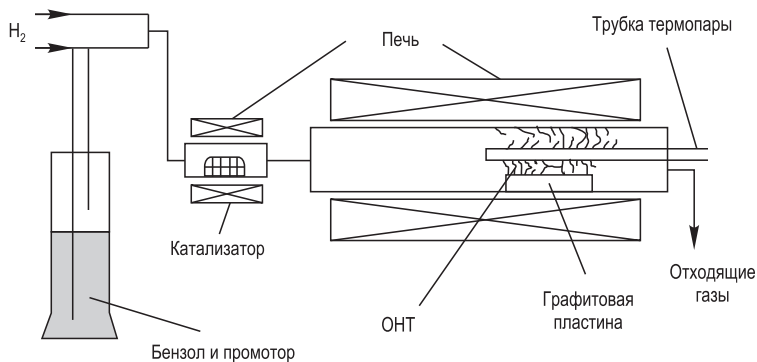


Рис. 3.23. Схема установки для синтеза УНМ пиролизом жидких углеводородов с использованием «летучих» катализаторов

наты» и ленты состояли из нитей, в которых находились «сростки» диаметром до 40 нм из ОНТ диаметром 1,7 нм (рис. 3.23).

3.5. Получение нанотрубок методом электролитического синтеза

При электролизе расплавленных солей на графитовом электроде также можно получать углеродные наноструктуры. Одна из установок для электролитического синтеза УНТ представлена на рис. 3.24.

В центр графитового стакана диаметром 4 см и длиной 10 см, выполняющего роль анода, погружается графитовый стержень (катод) диаметром 3 мм. В стакан засыпают сухой хлорид лития. Система заполняется аргоном (500 Торр). Стакан нагревается до температуры плавления хлорида лития (604 °С). Электролиз осуществляется при токе 50 А и напряжении 20 В. После окончания опыта содержимое графитового стакана обрабатывалось смесью толуола и воды, а затем — ацетоном. Сухой остаток содержал большое количество УНТ и нановолокон.

Для получения УНТ и нановолокон можно использовать также расплавленные хлориды лития, натрия или калия. Схема электролизера представлена на рис. 3.25.

В цилиндрическую печь помещают жаропрочный металлический контейнер с электролизером. Катодом служит графит-

товый стержень, а анодом — графитовый тигель, заключенный в металлическую сетку. В тигель вносят хлориды лития, натрия или калия. При нагреве печи до 600–1050 °С соль расплавляется. Электролиз проводят при постоянном токе в атмосфере аргона.

Условия электролиза: напряжение — 9 ± 1 В, плотность тока на катоде — $1 \cdot 10^4$ А/м². При электролизе на катоде выделяется щелочной металл, который интеркалируется в материал катода. При этом происходит интенсивная эрозия катода. Эрозия анода незначительна. В материале, полученном при эрозии катода, обнаруживаются нанотрубки с интеркалированными ионами лития, натрия или калия. Нанотрубки имеют диаметр 10–50 нм и длину от 100 нм до 20 мм. Выход нанотрубок доходит до 50 % от массы материала эрозии. В одном опыте можно получить до 10 г нанотрубок.

В литературе описаны разнообразные модификации методов получения углеродных НС. Предлагается, в частности, испарять графит и металл СВЧ-методом, нагреванием, электрическим или ионным пучком, солнечным светом.

Предлагается проводить процесс в магнитном поле, в качестве среды использовать углеводороды, спирты и кетоны.

Сообщается, что большой выход нанотрубок наблюдается при подаче исходного сырья в термическую плазму, генерируемую высокочастотными индукционными катушками.

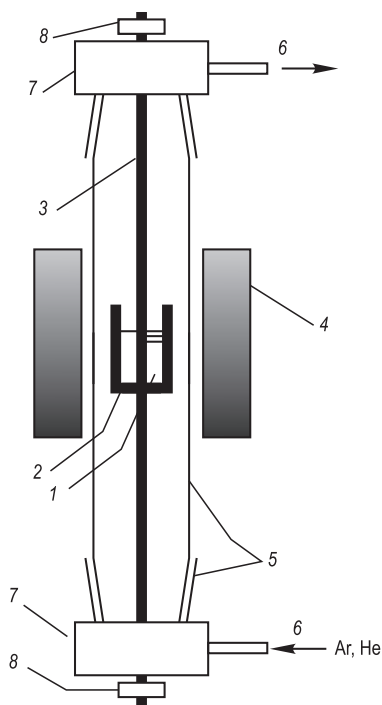


Рис. 3.24. Схема экспериментальной установки для электролитического синтеза нанотрубок:

1 — жидкий электролит; 2 — графитовый анод; 3 — графитовый катод; 4 — печь; 5 — кварцевая труба; 6 — трубки для прокачивания газа; 7 — медные фланцы; 8 — уплотнительные кольца

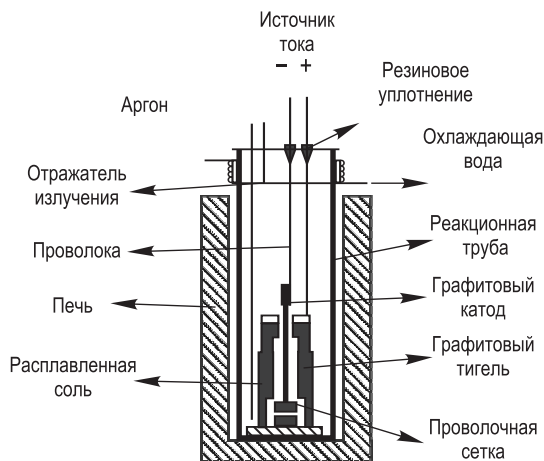


Рис. 3.25. Схема электролизера для получения УНТ в расплавленных солях

Разработана методика синтеза углеродных наноструктур путем нагревания смеси аморфного углерода с водой при 600–800 °С и давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Описывается синтез углеродных НС из метан-водородной плазмы.

Есть данные о получении углеродных НС пиролизом полимеров и нафталина.

Углеродные НС можно выращивать путем разложения карбидов, в частности карбида кремния. Лазерная абляция SiC приводила к возгонке кремния и образованию НС. Нагревание SiC в вакууме при температуре 1600–1800 °С также позволяет получать углеродные НС. Возможно, этот метод окажется приемлемым для получения катодов полевых эмиттеров электронов.

В заключение отметим, что *электродуговой, лазерный и электролизный методы синтеза*, по-видимому, применимы лишь в лабораторных условиях или для приготовления специальных изделий, а в промышленном масштабе реальнее использовать *пиролитический метод*. Он требует сравнительно простого оборудования, высокопроизводителен, его можно организовать в непрерывном режиме.

Поскольку в конденсированных продуктах испарения графита наряду с УНТ содержатся фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод, а также,

при использовании катализаторов, эндометаллофуллерены и частицы металлов, одной из важнейших задач является *очистка и выделение нановолокон и нанотрубок*. Чаще всего фуллерены и эндофуллерены удаляют путем растворения их в органических жидкостях (толуоле, бензоле, ксилоле, диметилформамиде) или сублимацией в вакууме при повышенных температурах. Значительное количество металлических частиц удаляется при обработке минеральными кислотами — HNO_3 , H_2SO_4 или HCl . Для удаления аморфного углерода и «раскрытия» нанотрубок чаще всего используют окисление воздухом, O_2 или CO_2 . Возможно применение и других реагентов — оксидов (Pb и Bi), нитратов (AgNO_3) и т.д.

Химические методы очистки нередко сочетаются с обработкой *ультразвуком, микрофльтрацией и центрифугированием*. Отмечается, что высокотемпературный отжиг в инертной среде при 1500–1600 °C приводит к упорядочению структуры, при 2000–2100 °C — к замыканию висячих связей соседних слоев раскрытых МНТ. Установлено, что при отжиге НТ в водороде или в инертной среде (выше 1500 °C) происходит увеличение их диаметра.

В большинстве работ изменение состава сажи при операциях очистки (окисление, травление кислотами) достаточно успешно контролируют с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Оказывается, что для этого удобно использовать метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Спектр КР кристаллического графита характеризуется узкой полосой с максимумом при 1580 см^{-1} (*G*-пик). Эта полоса вызвана симметричными колебаниями двух соседних атомов базовой плоскости. Уменьшение степени кристалличности приводит к появлению полосы с максимумом при 1350 см^{-1} (*D*-пик). Отношение интегральных интенсивностей I_D/I_G коррелирует с размером графитовых зерен.

Из первых работ по применению спектроскопии КР к исследованию образцов, содержащих нанотрубки, известно, что в спектре таких образцов, как правило, присутствуют оба упомянутых пика. В дальнейшем было установлено, что в образцах с высоким содержанием однослойных трубок пик *D* исчезает, а пик *G* расщепляется. Кроме того, в спектрах КР однослойных нанотрубок можно наблюдать пики в области ($150\text{--}200\text{ см}^{-1}$). ОНТ с диаметром *d* проявляется в этой области в виде узкой полосы с максимумом $\omega = 223,75/d$ (если ω

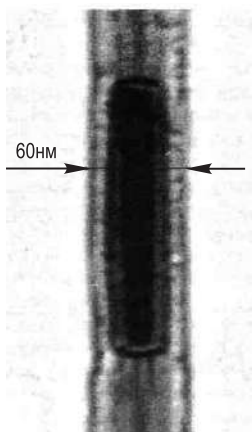


Рис. 3.26. Частица металла в МНТ

измерять в сантиметрах в минус первой степени, а d — в нанометрах).

При обработке кислотами полупродукта удаляются только открытые металлические частицы, а инкапсулированные внутри нанотрубок кластеры металла остаются в продуктах очистки. На рис. 3.26 представлена нанотрубка, содержащая внутри себя атомы металла.

3.6. Получение компактных нанокристаллических материалов

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (газофазное испарение, конденсация, осаждение из коллоидных растворов), исследования структуры и свойств наночастиц являются весьма сложными и трудоемкими, что связано, в частности, с высокой реакционной способностью наночастиц из-за их большой свободной поверхности. В связи с этим интерес вызывают компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения.

Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания. Такими параметрами являются *давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса.*

Компактирование нанопорошков можно проводить холодным статическим прессованием; односторонним или двусторонним приложением давления; горячим аксиальным прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; формованием литьем из коллоидных

гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием. К порошковой технологии можно отнести также предложенный немецким профессором Х. Гляйтером метод вакуумного компактирования наночастиц, полученных конденсацией из газовой фазы.

Основная трудность, возникающая при использовании порошковых технологий для получения беспористых (или с минимальной пористостью) изделий из нанопорошков, связана с интенсивной рекристаллизацией и остаточной пористостью. Сокращая продолжительность воздействия высокой температуры, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зерен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления для прессования нанопорошков при комнатной или высокой температуре позволяет уменьшить остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Нанесение пленок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешетки). Это обеспечивает большие возможности для применения пленок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий. Например, покрытия из нитрида титана TiN или карбонитрида титана TiC_xN_y существенно повышают износостойкость и режущие свойства металлообрабатывающего инструмента, коррозионную стойкость металлов и сплавов. Пленки различного состава широко применяются в электронных микросхемах.

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые закаливают из расплава в аморфное состояние. Кристаллизацию аморфных сплавов проводят при обычном и высоком давлении, совмещая с деформационной обработкой.

Интенсивная пластическая деформация позволяет получать беспористые металлы и сплавы с размером зерна около

100 нм и применима в основном к пластически деформируемым материалам.

Широкую известность и популярность приобрел *метод получения компактных нанокристаллических материалов*. Описанная технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия; при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением около 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка.

Одно из первых исследований, посвященных получению компактных наноматериалов, было выполнено в 1983 г. группой российских ученых на порошке нанокристаллического никеля Ni. Порошок Ni со средним размером частиц 60 нм был получен методом испарения и конденсации. Для получения компактных образцов порошок в течение 30 с был подвергнут прессованию при температуре от 673 до 1173 К и давлении до 5 ГПа. Благодаря кратковременному нагреву в полученных компактных образцах удалось сохранить наноструктуру.

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно *прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков*. При реализации данного способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leq 0,5T_{\text{melt}}$ (T_{melt} — температура плавления). Получение таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессова-

ния не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Применение *динамических методов сжатия нанопорошков* позволяет преодолеть силы адгезионного сцепления частиц и при одинаковом давлении достичь большей плотности компактных образцов, чем в условиях стационарного прессования.

Ультразвуковое прессование нанопорошков особенно эффективно для изготовления изделий сложной формы: втулок, конических шестеренок, спиралей и т.д. Полученные керамические изделия отличаются однородной микроструктурой и плотностью.

В целом существующие методы компактирования нанокристаллических порошков и спекания компактных наноматериалов уже позволяют получать высокоплотные керамические изделия сложной формы. Однако сохранить в спеченных наноматериалах тот же малый размер зерен, что и в исходных нанопорошках, не удается. В большинстве спеченных наноматериалов размер зерен достигает 200–300 нм, т.е. примерно в 5–10 раз больше, чем в исходных нанопорошках. Для сохранения малого размера зерен необходимо уменьшать температуру спекания и сокращать продолжительность спекания, проводить спекание при высоком динамическом или статическом давлении.

Осаждением на холодную или на подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов.

Эффективным методом нанесения покрытий и пленок является *импульсное электроосаждение*. Оно широко применяется для получения наноструктурированных металлов. Подложка помещается в раствор, содержащий ионы осаждаемого элемента. Между слоем осажденного металла на подложке и электродом, погруженным в раствор, создается изменяемая во времени (пульсирующая) разность потенциалов. Пульсирующее напряжение способствует созданию однородного покрытия.

Аморфные сплавы (их называют также *металлическими стеклами*) получают разными методами, основой которых является быстрый переход компонентов сплава из жидкого состояния в твердое. Следствие аморфной структуры — высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, исключительно высокая механическая прочность и большая твердость аморфных металлических сплавов.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из закаленного аморфного состояния активно развивается; быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом. Передовые позиции в создании нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из аморфного состояния и в их практическом применении занимают японские ученые.

Весьма привлекательным способом получения компактных субмикрокристаллических (сверхмелкозернистых) материалов со средним размером зерен около 100 нм является *интенсивная пластическая деформация*. В основе этого метода лежит формирование за счет больших деформаций сильнофрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации: $e = 4-7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов и некоторых других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, возрастает концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации. При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит механике процесса деформации — если она обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему материала, то процесс деформации является наиболее эффективным.

Основными методами, с помощью которых достигаются большие деформации, приводящие к заметному измельчению зерна без разрушения образцов, являются *кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование*.

Формирование деформационными методами субмикроструктурной структуры сопровождается заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с субмикроструктурной структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела.

В условиях термодинамического равновесия сильнонестехиометрические карбиды MC_y и нитриды MN_y могут находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии.

Неупорядоченное состояние термодинамически равновесно при температуре выше 1300–1500 К, а при температуре ниже 1000 К термодинамически равновесно только упорядоченное состояние. Однако неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов и нитридов легко сохраняется при низкой температуре с помощью закалки от высокой температуры. В этом случае неупорядоченное состояние существует как метастабильное. Фазовые превращения беспорядок—порядок в сильно нестехиометрических соединениях являются, как

правило, переходами первого рода и сопровождаются скачкообразным изменением периода решетки. Это позволяет использовать превращения беспорядок—порядок, т.е. упорядочение для формирования наноструктуры в нестехиометрических соединениях.

Превращения беспорядок—порядок, происходящие с изменением объема, могут применяться для формирования наноструктурного состояния не только в сильнонестехиометрических соединениях, но и в твердых растворах замещения. Для создания НС в компактных веществах предполагается использовать полиморфные фазовые превращения. В твердых растворах формирование НС может происходить также вследствие твердофазного распада.

Например, установлено, что при распаде карбидных твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ образуется НС с зернами размером около 70 нм.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

4.1. Фуллерен — новая аллотропная форма углерода

Хорошо известны две аллотропные формы углерода — алмаз и графит. Первый из них является одним из наиболее твердых веществ на Земле, второй — очень мягким материалом. Алмаз представляет собой трехмерную сетку объединенных простыми (одинарными) $s-p^3$ связями атомов углерода. Он обладает кубической гранецентрированной решеткой с периодом $a = 0,3554$ нм (рис. 4.1, а).

Графит построен в форме слабосвязанных друг с другом двумерных плоскостей-сеток, образованных шестичленными кольцами с $s-p^3$ -связями. Кратность связи углерод—углерод

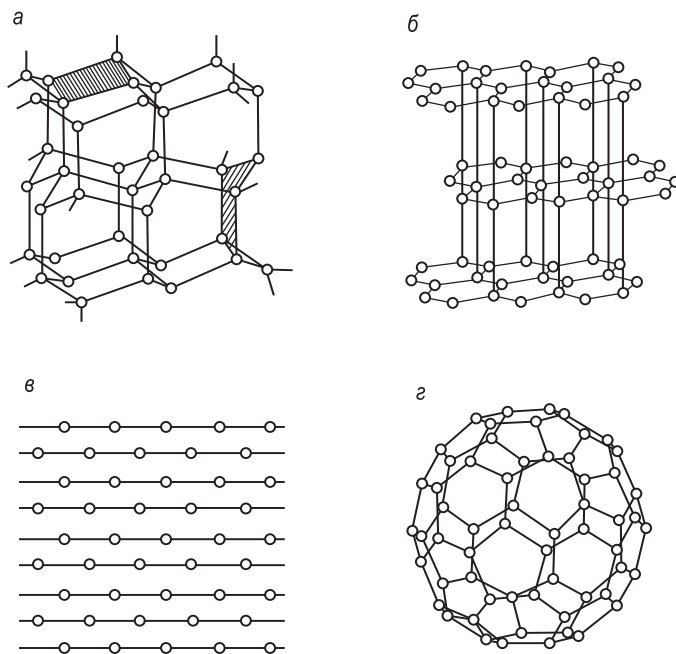


Рис. 4.1. Аллотропные формы углерода:

а — алмаз; б — s -графит; в — карбин; з — карбо-сикосаэз

равна 1,5. Кристаллическая решетка графита гексагональная, слоистая, с периодами $a = 0,2461$ нм и $c = 0,6708$ нм (рис. 4.1, б).

В 1967 г. в Институте элементоорганических соединений АН СССР была синтезирована третья аллотропная форма углерода — *карбин*, состоящая из линейных, палочкообразных молекул углерода с *sp*-электронной конфигурацией (рис. 4.1, в).

В 1973 г. Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин в СССР, а несколько ранее Е. Осава в Японии на основании квантово-химических расчетов предсказали возможность существования шаровидных молекул углерода, карбододекаэдра C_{20} и карбо-*з*-икосаэдра C_{60} . Благодаря замкнутой электронной оболочке и ароматичности они должны быть устойчивыми и обладать химической стабильностью. На рис. 4.1, г приведен предсказанный карбо-*з*-икосаэдр, который позже будет назван *фуллереном*.

В 1985 г. Р. Смолли, Н. Крото, Р. Керл смоделировали условия существования «углеродных звезд» путем испарения графита при температуре 10 000 °С под действием лазера в струе гелия. На масс-спектрограммах паров углерода они обнаружили четкий пик для массы 720 и небольшой пик для массы 840, соответствующие кластерам из 60 и 70 атомов углерода. В процессе дальнейших исследований было установлено, что эти кластеры являются индивидуальными молекулами, названными *фуллеренами* в честь американского архитектора и инженера Р. Фуллера (1895—1983), который впервые построил геодезический купол, состоящий из шести- и пятиугольников. За открытие и дальнейшие исследования фуллеренов Н. Крото, Р. Керлу, Р. Смолли в 1996 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Как уже отмечалось, в 1990 г. П. Кречмер и Д. Хаффман предложили и разработали метод получения фуллеренов путем испарения графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия. Кроме молекул C_{60} и C_{70} при этом образуется целый спектр других углеродных шаровидных молекул с большей массой. Наиболее широкоизвестный фуллерен из 60 атомов углерода имеет форму футбольного мяча (поэтому в ранних работах некоторые ученые называли его *футболеном*), а фуллерен из 70 атомов углерода — форму регбийного мяча.

В настоящее время фуллерены принято обозначать следующим образом: фуллерен C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{84} , C_{240} , C_{540} и т.д. (индекс — число атомов углерода). Дальнейшие исследования показали, что фуллерены можно выделить из конденсирован-

ных продуктов испарения графита путем экстрагирования ароматическими растворителями, например бензолом, толуолом или ксилолом. Кроме того, их можно выделить сублимацией в вакууме при температурах 450–600 °С.

После разработки простого способа получения фуллеренов в препаративных количествах начался «фуллереновый бум», поток сообщений об их удивительных свойствах резко возрос.

Молекула фуллерена C_{60} состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода, и обладает высокой симметрией. Все атомы углерода в молекуле эквивалентны. Как следствие, спектр ЯМР ^{13}C фуллерена C_{60} состоит только из одной узкой линии. Радиус фуллерена C_{60} равен 0,3512 нм, длина короткой связи, разделяющей шестиугольники, равна 0,1391 нм, а длина длинной связи, общей для шести- и пятиугольников – 0,1455 нм. Каждый атом углерода в молекуле фуллерена C_{60} связан с тремя другими атомами углерода одной короткой и двумя длинными связями. Сферическая форма молекулы приводит к тому, что угол между осью симметрии p -орбитали и направлением σ -связи отличается от 90°, что характерно для атомов углерода с sp^2 -гибридизацией. Эта особенность гибридизации атомных орбиталей углерода в молекуле называется *пирамидализацией*. Степень пирамидализации различна для молекул фуллерена разного состава. Пирамидализация обуславливает большое родство к электрону фуллеренов.

Для удобства восприятия пространственное строение сферических молекул, в том числе и фуллеренов, отображается диаграммами Шлегеля. Последние представляют собой наглядные изображения (графы), которые отвечают геометрическим фигурам, расположенным на сферической (фуллерены) или на цилиндрической (нанотрубки) поверхности. На рис. 4.2 приводится диаграмма Шлегеля для фуллерена C_{60} , а также другие его схематические изображения.

Фуллерен C_{60} обладает икосаэдрической симметрией. Квантово-механические расчеты показывают, что в нем валентные электроны должны быть распределены более или менее равномерно по сферической оболочке толщиной примерно 8 а. е. (1 а. е. = 0,0529 нм). Причем в центре фуллерена должна оставаться практически свободная от электронов полость радиусом около 2 а. е., так что молекула C_{60} является как бы пустой клеткой, куда могут входить атомы других элементов. Вначале теоретически, а затем экспериментально

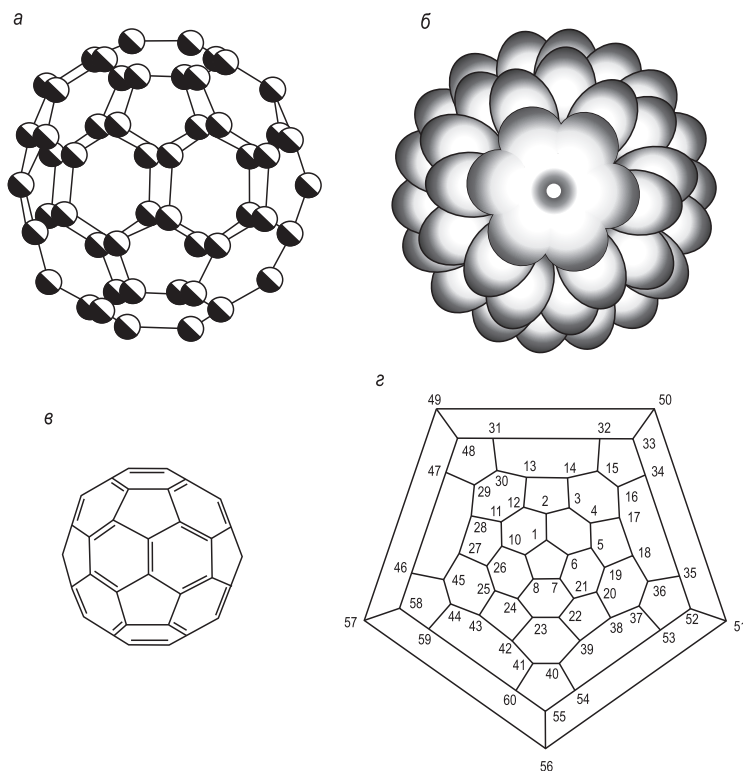


Рис. 4.2. Схематическое изображение фуллера C_{60} :
 а — в виде модели, в которой шары атомов углерода соединены стержнями; б — в виде электронного облака; в — с указанием двойных связей; г — диаграмма Шлегеля с пронумерованными атомами углерода

было показано, что во внутреннюю полость фуллера C_{60} проникают различные атомы и образуется эндоэдральный комплекс.

Фуллерены в кристаллическом состоянии принято называть *фуллеритами*. Для фуллерита C_{60} , имеющего при комнатной температуре гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, расстояние между центрами ближайших шаров C_{60} составляет приблизительно 1,0 нм. При понижении температуры ГЦК-решетка переходит в простую кубическую (ПК). Фазовый переход ГЦК \rightarrow ПК в чистом фуллерите имеет место при 255 К. При этом фазовом переходе не только меняется

тип решетки, но и затормаживается вращение молекул фуллерена вокруг своего центра тяжести. Молекулы фуллерена в кристалле связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Очевидно, что решетка, состоящая из больших шаров, имеет достаточно большие полости, которые могут заполняться молекулами растворителя, если у молекул последний размер, позволяющий им вписываться в данные полости. Кристаллы такого типа называются *клатратными кристаллами*. Как правило, клатраты имеют состав $C_{60}(Solv)_x$, где $x \leq 1$. Если растворитель образует с фуллереном соединения донорно-акцепторного типа, то при медленном испарении растворов с такими соединениями могут образовываться кристаллосольваты. Кристаллическая решетка таких кристаллов может быть самой разнообразной, но ее симметрия обычно ниже таковой у чистого фуллерита. Для многих клатратных и сольватных кристаллов также были обнаружены фазовые переходы, обусловленные ориентационным упорядочением молекул в фуллерите. Отметим, что температура фазовых переходов у таких кристаллов ниже 255 К.

Согласно расчетам по методу молекулярных орбиталей (МО) ГЦК-решетка фуллерита C_{60} описывается рядом перекрывающихся зон. В настоящее время принято считать, что фуллерит C_{60} с ГЦК-решеткой является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5–1,8 эВ.

Известно, что свойства полупроводников можно существенным образом изменять путем их допирования. Допант способен либо отдавать свои электроны в зону проводимости полупроводника, либо забирать электроны из валентной зоны полупроводника. При обработке фуллерита C_{60} парами щелочных металлов происходит его допирование по n -типу, электрон щелочного металла попадает в зону проводимости.

На рис. 4.3 представлены фотоэмиссионные спектры образцов фуллерита C_{60} , допированного калием, т.е. K_xC_{60} . Видно, что при допировании вблизи уровня Ферми появляется новая полоса, интенсивность которой растет с увеличением концентрации допанта x . Емкость валентной зоны, ограничена 6 электронами (в расчете на одну молекулу фуллерена). Поэтому при $0 < x < 3$ проводимость образца растет с увеличением x , а при $x = 6$ зона проводимости оказывается целиком заполненной и свойства образца зависят от структуры свободной зоны.

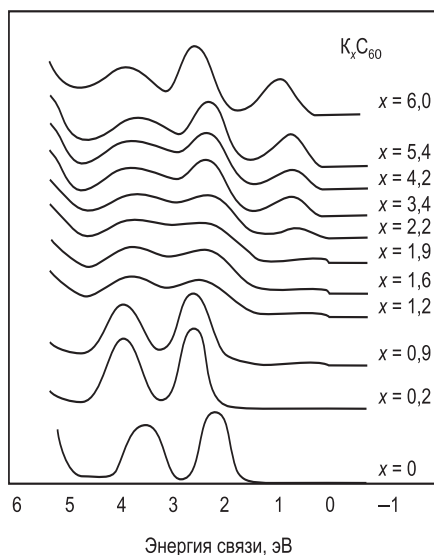


Рис. 4.3. Фотоэмиссионные спектры K_xC_{60}

При $x = 3$ зона проводимости заполнена наполовину. Именно в данном случае образец приобретает способность переходить в сверхпроводящее состояние при 19 К.

Фуллерены способны образовывать соединения с атомами, молекулами, ионами, радикалами и прочими видами частиц. При этом частицы могут присоединяться как снаружи молекулы фуллерена (*экзосоединения*), так и изнутри молекулы (*эндосоединения*). Экзосоединения фуллерена со щелочными и щелочно-земельными металлами принято называть *фуллеридами*. Обнаружение сверхпроводящих свойств у образцов состава M_3C_{60} (табл. 4.1) явилось одним из мощных стимулов для дальнейших работ по физике и химии фуллеренов.

Очень интересны химические свойства фуллеренов (рис. 4.4). Молекулы фуллерена могут легко принимать до шести электронов, образуя соответствующие *полианионы*. Они способны также присоединять большое число различных реагентов как с сохранением остова C_{60} , так и с его расширением. Фуллерены образуют разнообразные молекулярные комплексы и ион-радикальные соединения, «впитывают» значительное количество свободных радикалов, образуя новые стабильные радикалы. Как полинепредельные соединения, они могут образовывать различные полимеры.

Таблица 4.1. Значения критической температуры сверхпроводимости фуллеридов щелочных металлов и параметры решетки ГЦК-структуры

Материал	T_c , K	a_0 , нм
$RbCs_2C_{60}$	33	1,4555
$Rb_2Cs_2C_{60}$	31	1,4431
Rb_3C_{60}	29	1,4384
KRb_2C_{60}	27	1,4323
K_2CsC_{60}	24	1,4292
K_2RbC_{60}	23	1,4243
K_3C_{60}	19	1,4240
Na_2CsC_{60}	12	1,4134
Li_2CsC_{60}	12	1,4120
Na_2RbC_{60}	2,5	1,4028
Na_2KC_{60}	2,5	1,4025
C_{60}		1,4161

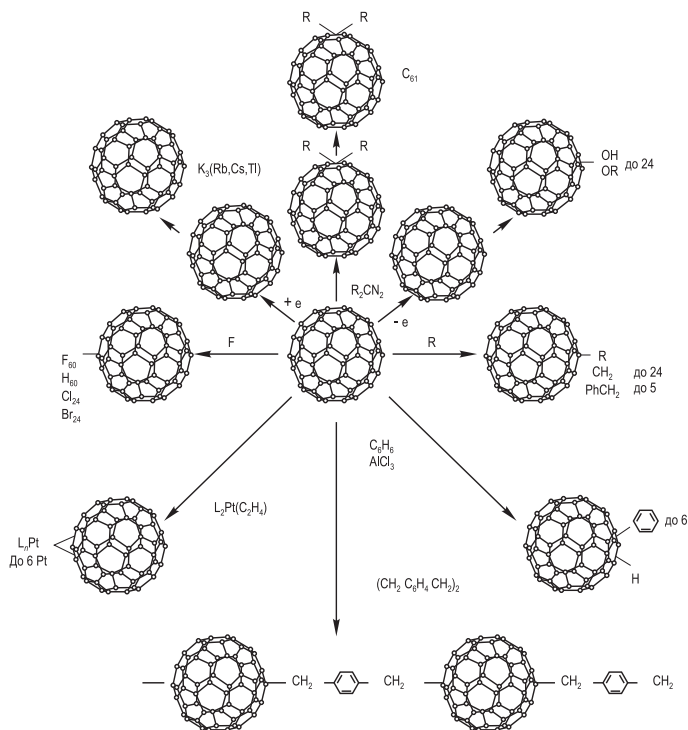


Рис. 4.4. Примеры химических реакций с участием фуллеренов

Возможности получения фуллереновых производных с разнообразными физическими и химическими свойствами, в том числе проявляющих биохимическую активность, вызывают огромный интерес исследователей в различных областях науки и техники.

Путем замещения одного или нескольких атомов углерода в фуллерене атомами других элементов, т.е. легированием, можно получать новые соединения, например $C_{59}N$, $C_{59}B$ и т.д. Однако в настоящее время такие соединения мало изучены.

В принципе, могут существовать молекулы из атомов углерода, состоящие из семи- и пятичленных колец. Молекула самого простого C_{28} состоит из двух семичленных и четырнадцати пятичленных циклов.

4.2. Фуллереносодержащие структуры для практических приложений

Датчики и оптические затворы. Фуллерены как принципиально новые молекулы позволяют создавать перспективные материалы путем образования химических соединений, твердых и жидких растворов, композитов.

Молекула C_{60} обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Диаметр молекулы 7,11 Å. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями вследствие высокой электроотрицательности и способности присоединять к себе до шести свободных электронов.

Металл-фуллереновые пленки являются хорошими сорбентами. Исследования электрических свойств тонких пленок $Cu - C_{60}$ разного состава (изменялось соотношение числа атомов меди в расчете на 1 молекулу фуллерена) показали высокую чувствительность их электрического сопротивления к сорбции кислорода. На рис. 4.5 приведены зависимости изменения электросопротивления пленок $Cu-C_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе.

Полученные изменения электрического сопротивления на десятки процентов говорят о хорошей перспективе использования подобных структур в качестве *сорбционных датчиков*.

На основе фуллереносодержащих материалов можно создать нелинейные оптические ограничители мощности, обеспечивающие защиту регистрирующей аппаратуры и органов зрения от случайного попадания мощного лазерного излучения.

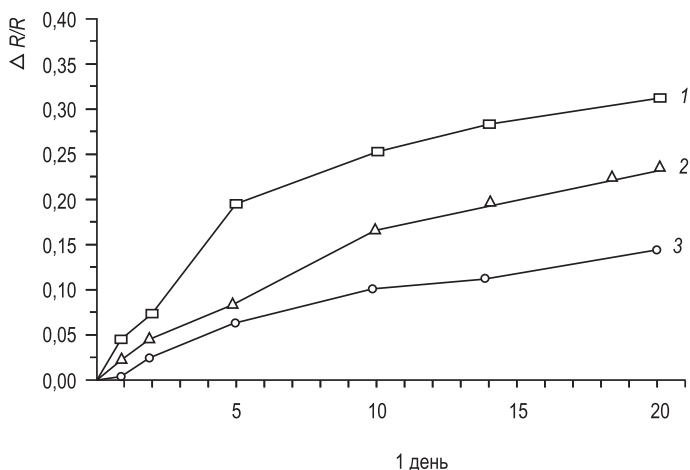


Рис. 4.5. Изменение электросопротивления пленок $\text{Cu}-\text{C}_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе:
1 — шесть атомов меди на 1 молекулу фуллерена; 2 — семь атомов меди на 1 молекулу фуллерена; 3 — девять атомов меди на 1 молекулу фуллерена

Проведенные в ИТМО НАН Беларуси исследования показали, что металл-фуллереновые пленочные структуры нелинейно уменьшают пропускание с увеличением мощности падающего на них излучения. На рис. 4.6 приведены зависимости мощности

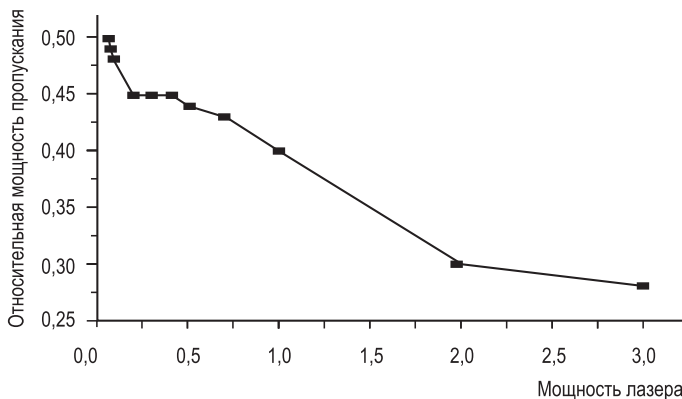


Рис. 4.6. Зависимость относительной мощности пропускания структуры $\text{Au}-\text{C}_{60}$ от мощности падающего излучения аргонного лазера в режиме непрерывного свечения

светового излучения, прошедшего через золото-фуллереновую структуру, от мощности падающего излучения лазера.

Фуллерены обладают фотопроводимостью в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм. Вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении 1 фотона составляет 0,9. На основе углеродных и металлических частиц можно создавать структуры двух типов: островковые (с изолированными включениями металла) и сетевые (с соединяющимися между собой включениями металла). Данные структуры с периодичностью, существенно меньшей длины волны электромагнитного излучения, ведут себя как фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной. В таких структурах происходит значительное изменение плазмонных частот.

При исследовании спектров пропускания НС фуллерита C_{60} , меди и C_{60} -Cu в видимом и ближнем ИК-диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров НС C_{60} -Cu, условий их получения и длительности хранения на воздухе (рис. 4.7).

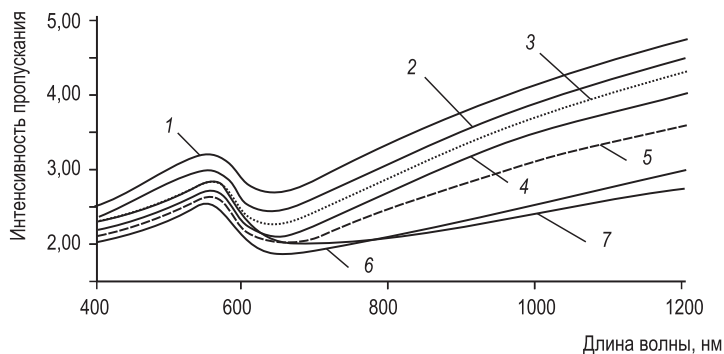


Рис. 4.7. Спектры пропускания наноструктур Cu- C_{60} , полученных в разных условиях, с различными объемными долями меди: 1 — 20 %; 2 — 23; 3 — 25; 4 — 32; 5 — 35; 6 — 40; 7 — 50 %

Высокая чувствительность оптических характеристик к параметрам исследованных НС и к внешним воздействиям обусловлена тем, что основное поглощение в фуллерите происходит на длинах волн, совпадающих с областью межзонного поглощения меди, а в области проявления плазмонных резонансов меди фуллерит обладает достаточно высокой прозрач-

ностью. Наличие атомов меди и кислорода в кристаллической структуре фуллеренов приводит к значительным изменениям электронной структуры системы, что существенно влияет на структуру оптических спектров. В зависимости от концентрации кислорода и меди меняются спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения структуры Cu-C_{60} .

Образование фаз в металл-фуллереновых структурах позволяет технологическими методами добиваться желаемых характеристик и высокой избирательности адсорбции. По этим параметрам видно, что фуллеренсодержащие материалы являются перспективными для сенсорных фотоэлектрических устройств.

Покрытия. Углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки) при введении в металлы, полимеры и керамику изменяют структуру и свойства материалов. Рассмотрим покрытия, разработанные на основе материалов, содержащих углеродные наночастицы.

Получение металл-углеродных покрытий осуществляли в вакуумной электродуговой установке для синтеза фуллеренов и УНТ, в которой один графитовый электрод заменяли стальным, служившим основанием для нанесения покрытия.

Проведенные исследования структуры и свойств покрытий позволили оптимизировать технологические условия, обеспечивающие высокое качество покрытий: плотных, однородных (без кратеров и наростов), сплошных и не требующих последующей обработки. Например, металл-фуллереновые покрытия на сталях, полученные в дуговом разряде в гелиевой среде, отличаются высокими значениями твердости и износостойкости. Зависимости микротвердости углеродного покрытия и исходного материала от расстояния до центра образца приведены на рис. 4.8.

Покрытия имеют высокую адгезионную прочность, электропроводность, характерную для металлов, низкий коэффициент трения, а также высокую микротвердость (в 4–4,5 раза выше по сравнению с микротвердостью исходного материала).

Полученные в вакууме покрытия из совмещенных атомно-молекулярных потоков металла и фуллерена C_{60} обладают низкими коэффициентами трения и электрическим сопротивлением, высокими химической устойчивостью и биологической совместимостью.

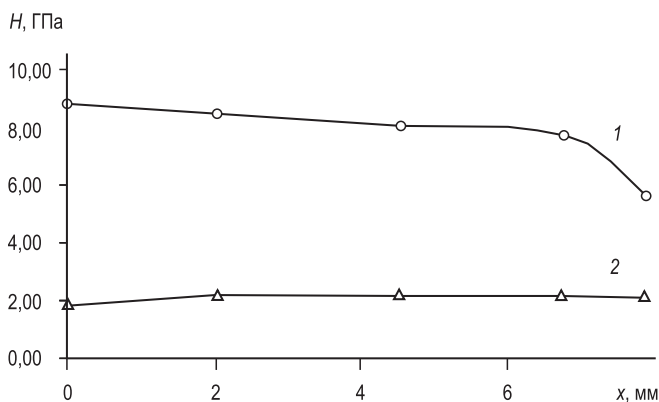


Рис. 4.8. Зависимости микротвердости углеродного покрытия от расстояния до центра образца (сталь 45):
1 – с покрытием; 2 – без покрытия

Структуры на основе фуллеренов и металлов могут служить покрытиями разного функционального назначения:

а) пленки систем $\text{Cu}-\text{C}_{60}$, $\text{Al}-\text{C}_{60}$ имеют достаточно высокую электрическую проводимость и низкий коэффициент трения. Они пригодны для применения в качестве покрытий для подвижных электрических контактов;

б) пленки $\text{Ti}-\text{C}_{60}$ сочетают высокие прочностные характеристики, низкий коэффициент трения, высокую биологическую совместимость, низкую адгезию клеток крови. Покрытия на основе данных структур можно рекомендовать для эндопротезов, в том числе для протезов подвижных суставов (коленных, локтевых и др.);

в) пленки системы $\text{Fe}-\text{C}_{60}$ имеют высокую твердость и низкую хрупкость. Покрытия на основе этих структур могут использоваться для узлов трения в машиностроении.

В табл. 4.2 представлены некоторые характеристики покрытий, полученных совместной конденсацией металлов и фуллеренов.

Введение фуллеренов в оксидокерамику приводит к коренному изменению характера изнашивания, увеличивая несущую способность более чем в 4 раза и многократно уменьшая износ покрытий.

В табл. 4.3 представлены характеристики оксидокерамических покрытий, модифицированных и немодифицированных фуллеренами. Улучшение триботехнических свойств покрытий,

включающих C_{60} , обусловлено формированием на поверхности покрытий тонкой пленки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытываемую поверхность.

Таблица 4.2. Характеристики покрытий, полученных совместной конденсацией металлов и фуллеренов

Система	Нанотвердость, ГПа	Коэффициент	Модуль Юнга, ГПа
C_{60}	1,02	0,21	62,2
$Cu-C_{60}$	1,29	0,18	56,2
$Ti-C_{60}$	3,96	0,16	85,8
$Ti-C_{60}$	4,2	0,12	84,6

Таблица 4.3. Характеристики оксидокерамических покрытий, модифицированных и немодифицированных фуллеренами

Тип покрытия	Нанотвердость, ГПа	Коэффициент граничного трения	Предельное удельное давление, ГПа
Оксидокерамическое немодифицированное	16,9	0,09	8,2
Оксидокерамическое модифицированное	17,2	0,08	34

Введение фуллереноподобного углеродного наполнителя (C_{60} , УНТ) в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа и пылеобразование в узлах трения (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Характеристики оксидокерамических покрытий, модифицированных фуллеренами

Тип покрытия	Нанотвердость, ГПа	Коэффициент сухого трения	Число циклов без заметных изменений
Лакополимерное	6,2	0,22	2300
Лакополимерное	9,1	0,14	7600

Внешние воздействия слабо влияют на интенсивность износа и пылеобразование покрытий на основе полимеров и фуллереноподобных углеродных структур. Выдержка подложек с покрытием в агрессивных средах (15 % КОН, 15 % HCl) существенно не изменяет свойств покрытий.

Тензодатчики могут быть построены как на УНТ, так и на металл-фуллереновых пленках. Последние имеют высокий коэффициент тензочувствительности (более 10), в то время как самое высокое значение для металлов имеет платина (1,6). В табл. 4.5 представлены значения коэффициентов тензочувствительности для металл-фуллереновых структур.

Таблица 4.5. Характеристики металл-фуллереновых пленок

Система	Массовая доля C_{60} , %	d , нм	R_{\square} , Ом/□	γ
Cu- C_{60}	3,0–6,0	20–15	6,60; 112	6,9; 10,2
Sn- C_{60}	3,0–6,0	30–20	39,4; 319	7,3; 9,9
Ti- C_{60}	6,0–12,0	25–10	52,0; 418	6,2; 9,1

Примечание: d — диаметр зерна; R_{\square} — электросопротивление; γ — коэффициент тензочувствительности.

Матрица тензодатчиков на УНТ может обеспечить автоматическое позиционирование изделий с точностью до нанометров.

При формировании двумерных систем на основе фуллеренов и металлов из совмещенных атомно-молекулярных потоков образуются новые фазы, имеющие собственную кристаллическую решетку. Наличие таких фаз зафиксировано для систем Cu- C_{60} и Sn- C_{60} , металлические компоненты которых не взаимодействуют с углеродом.

При некоторых долевых составах компонентов в пленках Sn- C_{60} обнаружены дифракционные максимумы, не свойственные ни олову, ни фуллериту, что свидетельствует о наличии новых фаз (рис. 4.9).

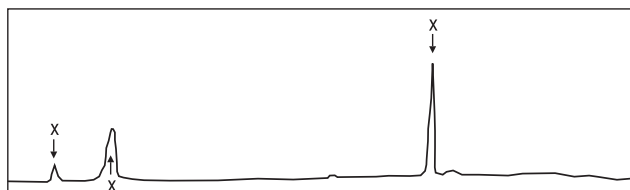


Рис. 4.9. Рентгенограммы пленок Sn- C_{60} . Знаком x отмечены дифракционные линии новых фаз

Обнаружение металл-фуллереновых фаз представляется важным результатом, так как принято считать, что медь и олово не образуют карбидных фаз, а растворимость углерода в них мала (менее 0,002 %).

Проведенные исследования показали, что двумерные системы на основе фуллеренов и металлов обладают технологически управляемыми свойствами и могут найти самое широкое применение в качестве электротехнических структур. Достоинства таких систем заключаются в следующем:

а) электрические свойства двумерных систем на основе фуллеренов и металлов управляемо могут изменяться в широких пределах (от 10^{-6} до 10^9 Ом · см);

б) на переменном токе структуры на основе фуллеренов и металлов проявляют свойства R—C—L цепочек;

в) получение структур на основе фуллеренов и металлов вписывается в технологию изготовления интегральных схем.

Уникальные свойства фуллеренов и материалов на их основе открывают широкие возможности для применения таких структур в узлах трения и при резании, а также в биомедицине, оптоэлектронике, для создания устройств сенсорной электроники при использовании их в качестве активных элементов.

4.3. Углеродные нанотрубки и графеновые нановолокна

Углеродные нанотрубки впервые были обнаружены в продуктах электродугового испарения графита в 1991 г. Однослойные нанотрубки имеют в качестве основного элемента свернутый в цилиндр графеновый лист. *Графеновый лист* — это лист графита моноатомной толщины. ОНТ различаются не только по диаметру, но и по расположению шестиугольников. Для описания геометрической структуры ОНТ обычно пользуются двумя индексами — m и n , являющимися коэффициентами разложения по базисным векторам \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 (рис. 4.10) отрезка, соединяющего два атома, находящихся на противоположных сторонах ленты. При сворачивании эти два атома «сливаются». Если при сворачивании графеновой ленты каждая пара сторон шестиугольников расположена к оси трубки под углом, отличным от 0 и 90° , такие ОНТ называются *хиральными*. Если две стороны каждого шестиугольника перпендикулярны оси трубки, такие трубки называются *ахиральными типа «кресла»*.

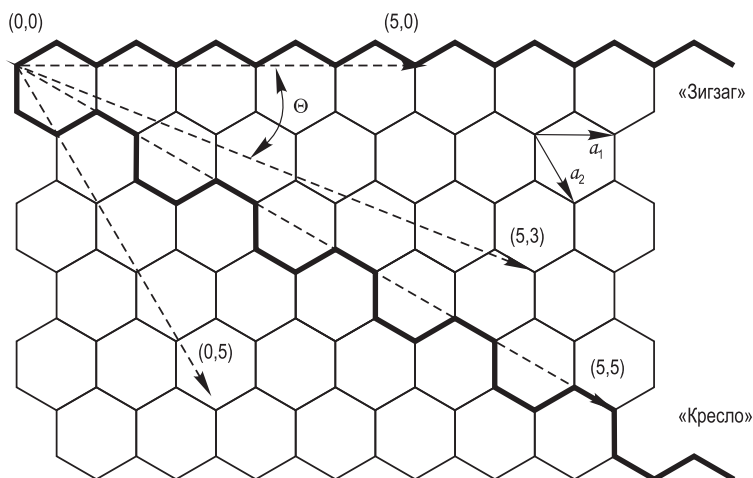


Рис. 4.10. Схематическое изображение строения УНТ

У *ахиральных трубок типа «зигзаг»* две стороны каждого шестиугольника параллельны оси трубки. Для ахиральных трубок типа «зигзаг» значение m или n равно нулю, а для трубок типа «кресла» $m = n$. В случае $m \neq n$ мы имеем дело с хиральными трубками.

Электронные и колебательные свойства существенным образом зависят от типа трубок. Так, например, если разница $|m - n|$ кратна 3, такие трубки обладают металлическими свойствами. Металлами являются также все ахиральные трубки типа «кресла».

При образовании ОНТ на торцах трубок возникают «шапочки» конической или полусферической формы, которые в отличие от боковых поверхностей содержат не только шестиугольники из атомов С, но и пятиугольники. *Полусферы* — это половинки молекул фуллеренов (см. рис. 4.10). «*Шапочки*» наиболее известных ОНТ (10,10) представляют собой половинки фуллерена C_{240} .

С точки зрения атомной структуры ОНТ представляют собой замкнутые сетки, построенные из квази- sp^2 -гибридизованных углеродных атомов. Сетка состоит из гексагональных ячеек (на боковой поверхности цилиндра и его «торцевых полусферах») и пентагональных ячеек, расположенных только на торцевых полусферах (рис. 4.11).

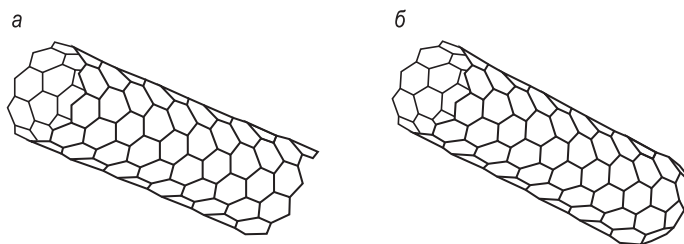


Рис. 4.11. Схема ОНТ:
а — открытой; б — закрытой с одной стороны

Диаметры и длины ОНТ варьируют соответственно в пределах 0,8–5 нм (в основном около 1–2 нм) и 1–500 мкм (чаще всего около 5–50 мкм). Углеродные ОНТ характеризуются узким интервалом изменения диаметров, что контрастирует с активированными углями, в которых размеры макро-, мезо- и микропор отличаются в сотни раз.

Для ОНТ характерно образование достаточно прочных молекулярных агрегатов — их называют *пучками*, *пряжками*, *веревками* или *жгутами*, в которых оси отдельных ОНТ располагаются параллельно друг другу. Наименьшее расстояние между углеродными слоями соседних ОНТ в пучках составляет 0,32 нм. Это значение близко к величине расстояния между отдельными слоями в графите и может быть изменено путем введения неорганических или органических интеркалантов, поверхностно-активных веществ или химической модификации цилиндрической поверхности нанотрубки.

Углеродные ОНТ получают при конденсации смешанного углеродно-металлического пара, что обеспечивается испарением соответствующей композиции, или каталитическим пиролизом углеводородов.

Идеальные (бездефектные) электродуговые МНТ составлены из вложенных друг в друга коаксиальных ОНТ. Идеальные многослойные нанотрубки образуются в углеродной дуге без добавок в испаряемый графит металлического катализатора. Расстояния между слоями в МНТ близки к межслоевому расстоянию в графите. Внешний диаметр электродуговых МНТ составляет 5–40 нм (наиболее типично — 15 нм), внутренний — 1–4 нм (в основном около 2 нм), а длина — 0,5–7 мкм (чаще около 2 мкм). Так как МНТ обычно содержат большое число дефектов, многие исследователи считают, что их сечение — это

не правильные концентрические окружности, а «рулон бумаги» или даже «папье-маше». Действительно, в зависимости от условий синтеза могут образовываться нанотрубки разной формы или одновременно нескольких форм. Однако существуют условия, при которых у образующихся МНТ поперечное сечение представляет собой набор вложенных друг в друга концентрических окружностей.

Графитовые нановолокна (ГНВ) могут состоять из плоскопараллельных графеновых пластинок, перпендикулярных оси волокна (рис. 4.12, б), из длинной стопки графеновых конусов (рис. 4.12, а) или усеченных конусов (рис. 4.12, в).

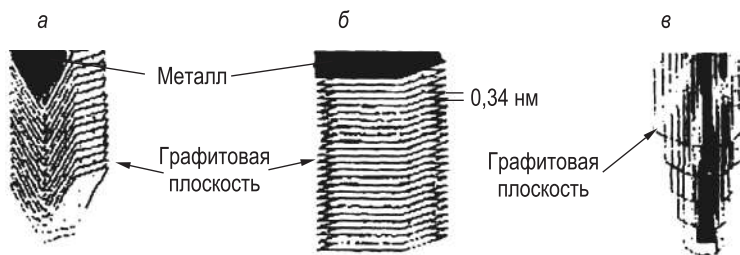


Рис. 4.12. Схематическое изображение ГНВ

Нередко наноразмерные тубулярные структуры рассматривают как новую квазиодномерную (1D) форму углерода, занимающую промежуточное место в ряду известных форм углерода различной размерности: 3D (алмаз), 2D (графит) и 0D (фуллерен).

Несмотря на короткий промежуток времени с момента открытия УНТ уже определился ряд перспективных областей их применения. Одни направления использования нанотрубок совпадают с таковыми для фуллеренов (химические источники тока, аккумуляторы водорода, оптические фильтры). Другие основаны на близости свойств нанотрубок и углеродных волокон (высокопрочные композиты, литиевые батарейки). Существуют также области применения, которые обусловлены уникальными свойствами самих нанотрубок (полупроводниковые приборы, полевые эмиттеры, зонды туннельных микроскопов, «квантовые проволоки»).

Современному состоянию методов получения, исследования свойств углеродных наноструктур и их применению посвящено много исследований.

4.4. Физические свойства углеродных нанотрубок

Рассмотрим вначале удельное сопротивление. Вследствие малых размеров УНТ непосредственно измерить четырехзондовым методом их удельное электросопротивление ρ удалось лишь в 1996 г. При этом расстояние между контактами на нанотрубках составляло 0,3–1,0 мкм. Установлено, что в зависимости от состава и технологии их получения удельное электросопротивление нанотрубок может изменяться от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,8 Ом · см. Минимальное значение ρ для них на порядок меньше, чем для графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая — проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны $\Delta E_g = 0,1\text{--}2$ эВ. Величина ΔE_g существенно зависит от состава и технологических условий формирования нанотрубок. В частности, легирование МНТ бором приводит к снижению удельного сопротивления, а температурная зависимость $\rho(T)$ более слабая, что связывают с уменьшением энергии активации для электронов проводимости от 190–290 мэВ до 55–70 мэВ.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) исследован электронный спектр ОНТ. Выявлено, что он зависит от хиральности (m, n) нанотрубок. В направлении скручивания (вдоль направления c) периодически реализуются граничные условия в виде $c \cdot \mathbf{k} = 2\pi q$, где \mathbf{k} — волновой вектор, q — целое число. Значения \mathbf{k} могут быть сопоставлены с дисперсионными соотношениями гексагональной сетки графита и вычислены для различных одномерных мод. Расчеты показали, что при $n = m$ в электронном спектре нанотрубок образуется зона, пересекающая уровень Ферми. В этом случае нанотрубки должны обладать металлическими свойствами. Для всех других типов нанотрубок (хиральных и типа «зигзаг») реализуются 2 возможности: в случае, когда $n - m = 3l$ (где l — целое число), нанотрубки обладают металлической проводимостью; в случае, когда $n - m \neq 3l$, они приобретают полупроводниковые свойства с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0,5$ эВ. Величина E_g зависит только от диаметра трубки d : $E_g = 2\gamma_0 a_{cc}/d$, где γ_0 — энергия перекрытия связей С–С, находящихся на ближайшем расстоянии (0,142 нм).

Вольт-амперные кривые, полученные с помощью СТМ, для различных нанотрубок представлены на рис. 4.13. Большинство зависимостей $I = f(V)$ показывает низкую проводимость при отрицательных напряжениях, которая затем возрастает

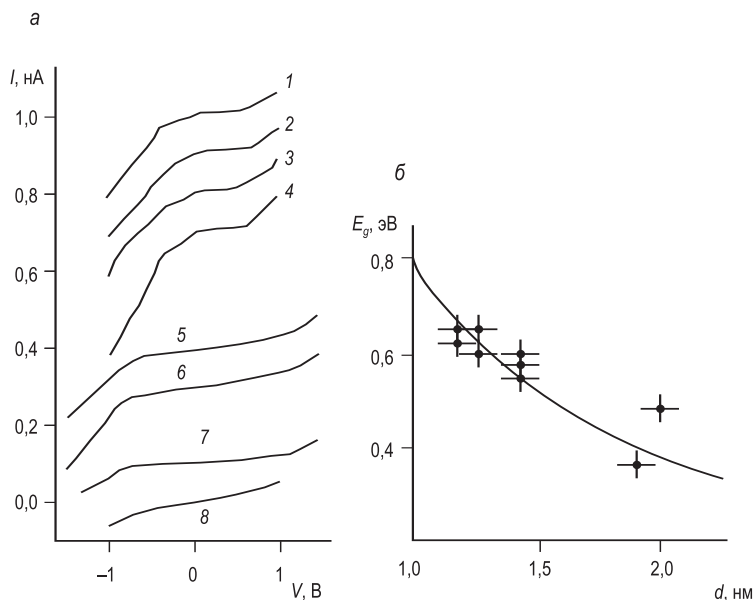


Рис. 4.13. Электронные свойства однослойных УНТ:

a – вольт-амперные кривые, полученные с помощью СТМ на различных нанотрубках: 1–6 – хиральные трубки; 7 – трубка типа «зигзаг»; 8 – трубка типа «гофр»; b – энергия запрещенной зоны в зависимости от диаметра d для полупроводниковых хиральных нанотрубок

нелинейно с увеличением напряжения. Исследованные нанотрубки разделяют на 2 группы: в первую группу входят нанотрубки с $E_g \sim 0,5\text{--}0,6$ эВ, а во вторую с $E_g = 1,7\text{--}2,0$ эВ, что согласуется с расчетом для трубок ($n - m = 3l$) диаметра 1,4 нм.

На УНТ наблюдается эффект Ааронова–Бома, который проявляется в том, что при протекании электрического тока в поперечном направлении через цилиндрический проводник, ориентированный вдоль силовых линий магнитного поля, проводимость цилиндра становится периодической функцией магнитного потока. Этот эффект представляет собой один из видов квантовой интерференции токов. На МНТ наблюдалась возрастающая зависимость электросопротивления от напряженности магнитного поля, промодулированная осциллирующей функцией с глубиной модуляции около 30 %. Амплитуда модуляции соизмерима с величиной квантового сопротивления $h/2e^2$. Расстояние между пиками осцилляций составля-

ет 8,8 Тл. Предполагается, что определяющий вклад в проводимость МНТ вносит внешний цилиндр.

Электронные свойства гетероатомных тубулярных форм зависят от их протяженности, диаметра, взаимного расположения атомов, строения и состава концевых фрагментов нанотрубок. Ширина запрещенной зоны E_g в электронных спектрах трубчатых нитридов бора достигает 5–6 эВ и слабо зависит от диаметра тубулена. В УНТ величина E_g изменяется от 0 до 3 эВ и сильно зависит от диаметра. Поскольку потенциал ионизации атома углерода близок к среднему значению потенциалов ионизации атомов азота и бора, то внедрение кластеров углерода в гексагональную решетку нитрида бора, расположенную на цилиндрической поверхности BN-нанотрубки, может вызывать в запрещенной зоне либо появление дискретных уровней энергии (таммовские уровни), либо минизон. Показано, что на полубесконечных C–BN- и C-нанотрубках при определенных условиях могут возникать таммовские уровни, волновые функции которых локализованы на концевом фрагменте. Для C–BN-нанотрубок существуют связанные состояния, локализованные на атомах углеродного фрагмента. Если на конце полубесконечной BN-нанотрубки расположен кластер углерода цилиндрической формы, то такую систему можно рассматривать как простейшую модель квантовой точки.

Результаты изучения *автоэмиссионных свойств* материала, где нанотрубки ориентированы перпендикулярно к подложке, оказались весьма интересны для практического использования. Плотность тока эмиссии I с площади 1 мм² при напряжении 6,5 кВ составил 0,5 мА.

Высокие значения эмиссии могут быть получены, если работа выхода электронов будет достаточно низкой. Для определения работы выхода электронов исследовались ОНТ диаметра 0,8–1,1 нм, скрученные в жгуты диаметром 10–30 нм, нанесенные на кремниевую подложку. В качестве анода использовался молибденовый стержень диаметром 0,6 мм, отстоящий от поверхности пленки на расстоянии 15 мкм. Автоэлектронная эмиссия ОНТ наблюдалась при напряженности электрического поля $E^* = 1,6 \cdot 10$ В/см. Плотность тока эмиссии $I = 0,03$ А/см². Оценки, сделанные по формуле Фаулера–Нордгейма, показали, что работа выхода электронов из нанотрубок равна около 1 эВ. Эти результаты позволяют рас-

смаатривать нанотрубки как лучший материал для использования в качестве холодных автоэммиттеров.

Одной из особенностей УНТ являются высокие значения диамагнитной восприимчивости χ , которая определялась для нанотрубок, собранных в жгут. Результаты измерений, в сравнении с другими формами углеродных материалов, представлены на рис. 4.14. Обнаружена значительная отрицательная магнитная восприимчивость нанотрубок. Предполагается, что диамагнетизм обусловлен протеканием электронных токов по окружности нанотрубок. Диамагнетизм усиливается при низких температурах. Это свидетельствует о том, что помимо диамагнетизма, обусловленного вибрацией электронных орбит, действует механизм, характерный для сверхпроводников.

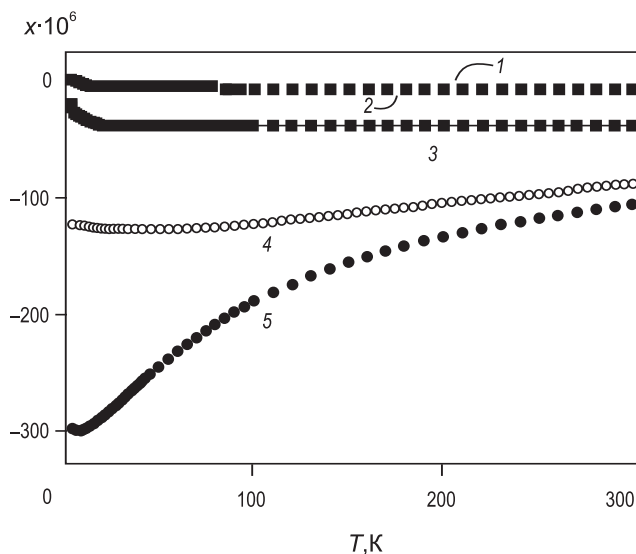


Рис. 4.14. Температурные зависимости диамагнитной восприимчивости различных форм углеродных материалов:

1 – фуллерит C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – активированный уголь; 4 – высокоориентированный пиролитический графит; 5 – нанотрубки

Температурные зависимости магнитной восприимчивости УНТ в параллельном и перпендикулярном оси трубки магнитном поле имеют нетривиальный вид, что связано с квазиоднополярностью нанотрубок (отношение длины к диаметру

достигает 10^3 – 10^5). Зонная структура нанотрубок зависит от симметрии, определяемой хиральным вектором C_h . Магнитное поле влияет на величину щели между валентной зоной и зоной проводимости, причем в магнитном поле неметаллическая нанотрубка может стать металлической. Это приводит к весьма необычному поведению магнетосопротивления. Введение незначительного количества донорной или акцепторной примеси в нанотрубку вызывает сильное уменьшение диамагнитной восприимчивости.

Предполагается, что положительный заряд в объеме нанотрубки, заполненной калием, рубидием, цезием, и отрицательный на ее поверхности распределены равномерно, так что потенциальная энергия электрона проводимости внутри нанотрубки квадратично зависит от расстояния до ее центра. В одноэлектронном приближении получена зависимость квазиимпульса Ферми электронов проводимости внутри нанотрубки от их объемной плотности и радиуса трубки для произвольного числа подзон поперечного движения. По формуле Ландауэра рассчитана зависимость проводимости металлической подсистемы нанотрубки от ее радиуса. Установлено, что уменьшение радиуса УНТ приводит к возрастанию плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Теплопроводность λ нанотрубок линейно растет с повышением температуры. На температурной зависимости $\lambda(T)$ наблюдается перегиб при $T \approx 40$ К. Абсолютное значение теплопроводности образца, максимально плотно заполненного нанотрубками, при $T = 300$ К составляет 35 Вт/м·К, что примерно в 60 раз меньше теплопроводности графита в направлении вдоль графитовой плоскости. Считается, что основной вклад в теплопроводность композита на основе ОНТ вносит фононный механизм.

4.5. Применение нанотрубок

Общие положения. Малые размеры, возможность при синтезе получать необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки перспективным материалом для производства рабочих элементов в микроэлектронике. Теоретические расчеты показали, что если в бездефектной однослойной ОНТ с хираль-

ностью (8,0) создать дефект в виде пары пятиугольник–семиугольник, то хиральность нанотрубки в области существования дефекта становится (7,1). Нанотрубка с хиральностью (8,0) является полупроводником с $E_g = 1,2$ эВ, тогда как нанотрубка с хиральностью (7,1) является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны близка к нулю. Нанотрубка с внедренным дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл–полупроводник, который может составить основу полупроводникового элемента рекордно малых размеров.

В настоящее время усилия ученых направлены на разработку технологии получения УНТ, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом. Итогом решения этой проблемы явилось бы создание токопроводящих соединений, позволяющих перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих.

Единичные нанотрубки могут применяться в качестве тончайших зондов для исследования поверхности с шероховатостью на нанометровом уровне. В данном случае используется чрезвычайно высокая механическая прочность нанотрубок. Модуль упругости E вдоль продольной оси нанотрубки равен примерно 7000 ГПа, тогда как зонды, сделанные из стали и иридия, едва достигают значений $E = 200$ и 520 ГПа соответственно. Кроме того, ОНТ могут упруго удлиняться на 16 %. Зонд из нанотрубки со сверхупругими свойствами при превышении некоторого усилия будет изгибаться упруго и тем самым обеспечивать контакт с поверхностью. В частности, наконечники из УНТ в сканирующих зондовых микроскопах незаменимы при исследовании внутренней структуры узких углублений на поверхности элементов микроэлектронных схем, при изучении биологических и полимерных структур и др. Высокие значения модуля упругости УНТ позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно получить сверхмягкую и сверхпрочную ткань. Из УНТ изготавливают нанощестерни.

Характерно, что поперечное сечение ОНТ при изгибе на 180° из круглого становится овальным. Возникающие при этом механические напряжения стремятся вернуть нанотрубку в исходное состояние, т.е. трубки обладают способностью запасать механическую энергию. Максимальное значение запасенной энергии оценивается в 0,18 эВ/атом углерода.

На основе толстых УНТ изготавливают нановесы для измерения массы объектов в диапазоне 10^{-12} – 10^{-15} г. Принцип работы нановесов основан на изменении резонансной частоты колебаний нанотрубки.

Для УНТ характерна анизотропия закона дисперсии. Это свойство можно использовать для создания на базе нанотрубок атомных насосов и направленного перемещения атомов.

Рассмотрение сферы применения УНТ связано с разработкой воспроизводимой технологии их получения. Используя подложку из Al_2O_3 , на которой предварительно методом анодизации формируют упорядоченную систему нанопор диаметром 43,8 нм и расстоянием между ними 104,2 нм, методом пиролиза смеси ацетилена и азота при 1000 К в присутствии катализатора из порошкообразного кобальта внутри каждой поры выращивают совершенные УНТ. Средняя плотность упаковки нанотрубок диаметром $(50 \pm 0,7)$ нм составляет 10^{10} см^{-2} , толщина стенок – примерно 10 графитовых слоев. Размеры подложки в этом методе получения нанотрубок можно увеличивать до нескольких квадратных метров, что весьма важно для изготовления широкоформатных плоских экранов на основе холодного нанотрубного катода.

Автоэммиттеры на основе УНТ обладают высокой устойчивостью к агрессивным средам и могут работать в условиях технического вакуума. Атомарные размеры заостренных участков эмиттирующей поверхности обеспечивают создание электрических полей $E = 50 \text{ В/мкм}$, а плотность упаковки автоэмиссионных центров может достигать 10^{12} – 10^{14} см^{-2} . Плотность автоэмиссионного тока превышает 10 А/см . Характерно, что под действием внешнего электрического поля нанотрубки наряду с электронами испускают видимое излучение. Однако распределение интенсивности люминесценции по поверхности эмиттера неоднородно. Спектры люминесценции МНТ находятся в интервале $0,6$ – $0,75 \text{ мкм}$ с максимумом интенсивности при $\lambda = 0,68 \text{ мкм}$.

Наличие эффекта нелинейной прозрачности в нанотрубках дает возможность использовать их в качестве оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения.

Наряду с фуллеренами исходным материалом для получения искусственных алмазов могут служить углеродные МНТ. Подвергнутые сжатию при $p = 8 \text{ ГПа}$ и отжигу при $T = 1900 \text{ К}$ в течение 5 с, покрытые никелем УНТ превращаются в алмаз

с кубической решеткой ($a = 0,356$ нм). Слой никеля на поверхности нанотрубки действует как активный катализатор.

Углеродная нанотрубка может служить квантовым ситом для разделения изотопов водорода. Нанотрубки могут быть использованы для фильтрации радиоактивной тяжелой воды. Тритий поглощается нанотрубками в 13 тыс. раз сильнее, чем водород.

Высокая удельная поверхность материала нанотрубок представляет интерес при решении многих технологических задач. Нанотрубки в процессе роста образуют случайным образом ориентированные спиралевидные структуры, что приводит к созданию значительного количества полостей нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала из нанотрубок достигает значения около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность открывает возможность использования такого пористого материала в фильтрах и аппаратах химической технологии.

Материал из нанотрубок предлагается использовать в качестве электродов высокочастотных электрохимических конденсаторов большой удельной мощности. Материалом для электродов служат нанотрубки длиной 20 мкм, входящие в состав пучков диаметром 2 мкм, которые отделяются друг от друга путем ультразвукового диспергирования в азотной кислоте. В результате присоединения к нанотрубкам функциональных химических групп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ образуется сплошная взаимосвязанная структура, которая служит для изготовления электродов. Плотность материала электродов составляет $0,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и может изменяться в зависимости от технологии приготовления. Полученный материал характеризуется высокой пористостью, доступной для электролита, высокой химической и термической стабильностью. Удельная поверхность материала электродов составляет $450 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельное сопротивление материала электрода — $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная емкость конденсатора при постоянном токе — $10^4 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Энергетические показатели таких конденсаторов весьма внушительны: удельная мощность прибора превышает 8 кВт/кг при удельном энергосодержании 1,5 кДж/кг. Таким образом, электрохимические конденсаторы на основе нанотрубок вполне могут конкурировать с лучшими образцами аналогичного назначения.

Полевая эмиссия и экранирование. При приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки с ее концов

происходит очень интенсивная эмиссия электронов. Подобные явления называют *полевой эмиссией*. Этот эффект можно вызвать, приложив небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Некоторое количество трубок окажется перпендикулярными электроду, что позволит наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений данного эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов. Корейская корпорация *Samsung* разрабатывает плоский дисплей с электронной эмиссией УНТ. Тонкая пленка нанотрубок помещается на слой с управляющей электроникой и покрывается сверху стеклянной пластиной, покрытой слоем люминофора. Одна японская компания применяет эффект электронной эмиссии в осветительных вакуумных лампах, таких же ярких, как и обычные лампы накаливания, но более эффективных и долговечных. При разработке новых способов генерации микроволнового излучения также используют вышеупомянутый эффект.

Высокая электрическая проводимость УНТ означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

Компьютеры. В настоящее время появилась возможность конструирования полевых транзисторов — переключающих элементов в компьютере, на основе полупроводниковых УНТ, соединяющих 2 золотых электрода. Схематически такое устройство показано на рис. 4.15. При приложении небольшого напряжения к затвору, которым является кремниевая подложка, по нанотрубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», в противном случае — в состоянии «выключено». Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз, что сравнимо со значе-

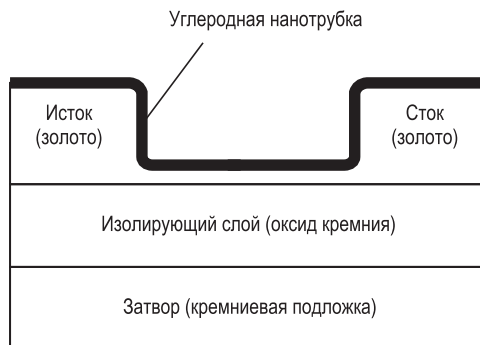


Рис. 4.15. Схема полевого транзистора на основе УНТ

ниями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким, а тактовая частота оценочно составит Терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка 1 нм. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока эти устройства делаются в лабораторных условиях поштучно, а для использования в приложениях, таких, как компьютерные чипы, еще предстоит разработать недорогие способы массового производства подобных элементов на чипе.

Основной целью разработчиков компьютерной техники является увеличение количества переключателей на чипе. Подход к этой проблеме заключается в использовании переключателей меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при использовании существующих переключателей и соединяющих их металлических проводов возникают некоторые трудности. При уменьшении поперечного сечения металлического, например медного, проводника увеличивается его сопротивление, а следовательно, и выделяющееся при протекании тока тепло. Нагрев может достигать таких значений, при которых возникает опасность плавления или испарения проводников. Однако УНТ диаметром 2 нм имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что позволяет пропускать по нано-

трубкам большие токи без существенного нагрева. Это делает их пригодными в качестве соединительных проводов. Очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро отводить с чипа избыточную теплоту.

Другой активно развиваемой идеей является создание компьютера из нанотрубок. Компьютер был бы массивом параллельных нанотрубок на подложке. Над

ними с небольшим промежутком располагался бы массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединялась бы с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. 4.16. Точки пересечения являлись бы переключателями компьютера. Когда трубки не соприкасаются в точке пересечения, переключатель выключен, так как сопротивление между ними велико. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, а сопротивление соединения мало. Управление состоянием «включено — выключено» может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей, на квадратном сантиметре чипа можно разместить 10^{12} таких элементов. (На современных процессорах *Пентиум* расположено около 10^8 переключателей.) Скорость переключения таких устройств приблизительно в 100 раз выше, чем на нынешнем поколении «интеловских» чипов. В идеале хотелось бы иметь полупроводящую трубку внизу и металлическую наверху, тогда при контакте образуется переход «металл — полупроводник», пропускающий ток только в одном направлении. Такой переход был бы выпрямителем.

Топливные элементы. Углеродные нанотрубки могут быть использованы в изготовлении батареек. Литий, являющийся носителем заряда в некоторых батарейках, помещают внутрь нанотрубок. В трубке размещают 1 атом лития на каждые 6 атомов углерода.

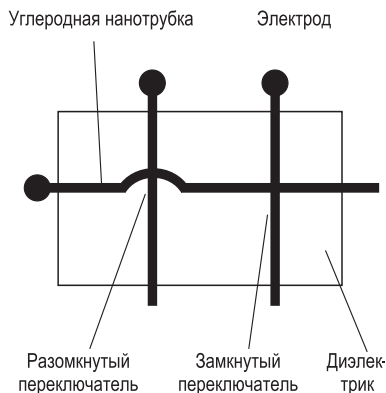


Рис. 4.16. Иллюстрация концепции вычислительного переключющего устройства на основе УНТ

Другим возможным применением нанотрубок является хранение в них водорода, что используется при конструировании *топливных элементов* как источников электрической энергии в будущих автомобилях.

Топливный элемент состоит из 2 электродов и специального электролита, пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны. Водород направляется на анод, где он ионизируется. Свободные электроны движутся к катоду по внешней цепи, а ионы водорода диффундируют к катоду через электролит, где из этих ионов, электронов и кислорода образуются молекулы воды. Такой системе необходим источник водорода. Одна из возможностей состоит в хранении водорода внутри УНТ. По существующим оценкам, для эффективного использования в этом качестве трубка должна поглощать 6,5 % водорода по массе. В настоящее время в трубку удалось поместить только 4 % водорода по массе.

Применяя метод заполнения УНТ водородом, необходимо использовать электрохимическую ячейку, показанную на рис. 4.17. Однослойные нанотрубки в форме листа бумаги

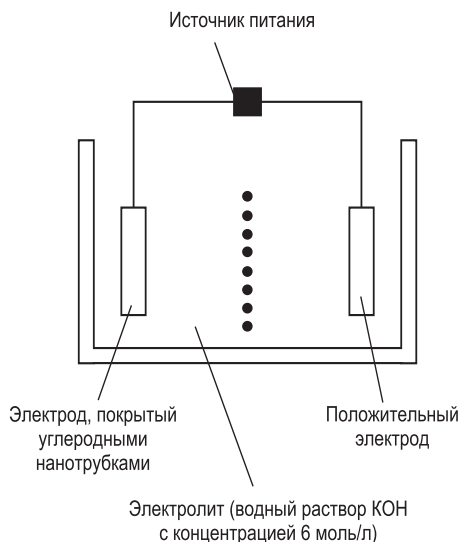


Рис. 4.17. Электрохимическая ячейка, используемая для введения водорода в УНТ. Ячейка содержит электролит на основе КОН, а отрицательный электрод состоит из листа УНТ. При подаче на электроды напряжения ионы H^+ движутся к отрицательному электроду

составляют отрицательный электрод в растворе КОН, являющемся электролитом. Другой электрод состоит из $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Вода электролита разлагается с образованием положительных ионов водорода (H^+), движущихся к отрицательному электроду из нанотрубок. Наличие связанного в трубках водорода определяется по падению интенсивности рамановского рассеяния, как показано на рис. 4.18. На рисунке представлены рамановские спектры материала до и после того, как он был подвергнут вышеописанной электрохимической обработке.

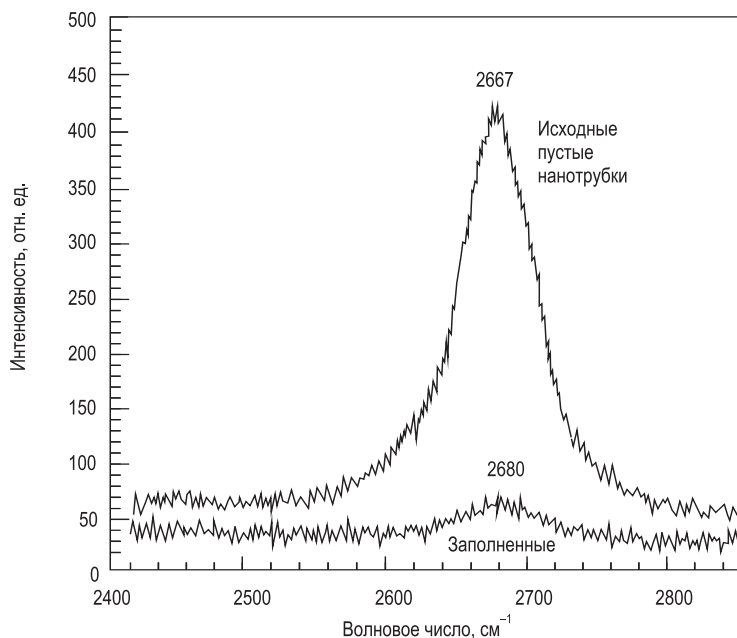


Рис. 4.18. Рамановский спектр УНТ с максимумом интенсивности, приходящимся на 2667 см^{-1} , полученный до обработки (пустые нанотрубки) и после обработки (заполненные водородом нанотрубки) в электрохимической ячейке, показанной на рис. 4.17

Химические сенсоры. Установлено, что полевой транзистор, аналогичный показанному на рис. 4.13 и сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором различных газов. Полевой транзистор помещался в сосуд вместимостью 500 мл с выводами электропитания и 2 клапанами для ввода и вывода газа, омывающего транзи-

стор. Протекание газа, содержащего от 2 до 200 ppm NO_2 , со скоростью 700 мл/мин на протяжении 10 мин привело к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. На рис. 4.19 показана вольт-амперная характеристика транзистора до и после контакта с NO_2 , демонстрирующая еще больший эффект. Эти данные получены при напряжении затвора, составлявшем 4 В. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании NO_2 с нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу NO_2 , увеличивая концентрацию дырок в нанотрубке и ее проводимость.

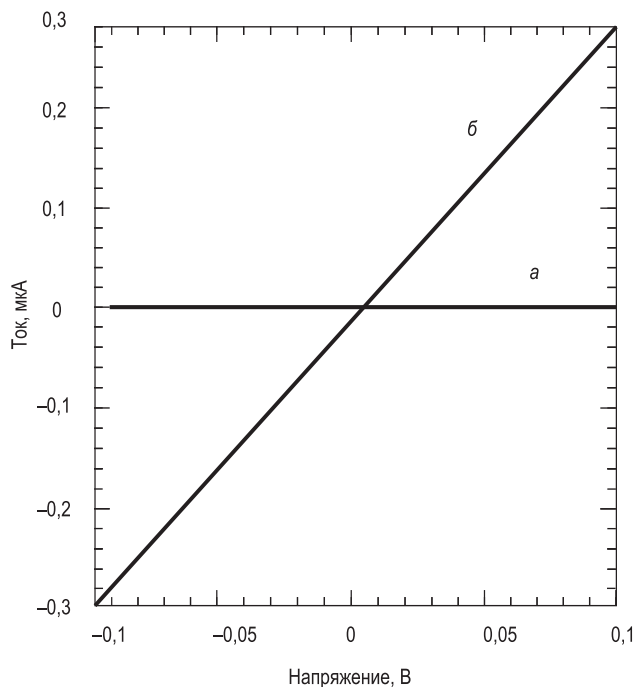


Рис. 4.19. Зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке до (а) и после (б) воздействия газообразного NO_2 . Эти данные получены для напряжения затвора, составляющего 4 В

Частота одной из нормальных мод колебаний, имеющих очень сильную линию в рамановском спектре, также очень чувствительна к присутствию посторонних молекул на поверхности нанотрубки. Направление и величина смещения зависят от типа молекул на поверхности. Этот эффект также может

лечь в основу новых химических газовых сенсоров на основе УНТ.

Катализ. Катализатором называется вещество, обычно металл или сплав, увеличивающее скорость протекания химической реакции. Для некоторых химических реакций УНТ являются катализаторами. Например, показано, что МНТ со связанными с ними снаружи атомами рутения имеют сильный каталитический эффект на реакцию гидрогенизации коричневого альдегида ($C_6H_5CH = CHCHO$) в жидкой фазе по сравнению с эффектом того же рутения, находящегося на других углеродных субстратах. Также проводились химические реакции и внутри УНТ, например восстановление оксида никеля NiO до металлического никеля и $AlCl_3$ до алюминия. Поток газообразного водорода H_2 при температуре $475\text{ }^{\circ}C$ частично восстанавливает MoO_3 до MoO_2 с сопутствующим образованием паров воды внутри МНТ. Кристаллы сульфида кадмия CdS образуются внутри нанотрубок при реакции кристаллического оксида кадмия CdO с сероводородом H_2S при температуре $400\text{ }^{\circ}C$.

Механическое упрочнение. Использование длинных углеродных волокон, таких, как полиакрилонитрил, является отработанной технологией увеличения прочности пластиковых композитов. Полиакрилонитрил имеет прочность на разрыв порядка 7 ГПа и диаметр 1–10 мкм. Использование этих волокон для упрочнения требует разработки методов равномерного распределения и ориентирования их в нужном направлении в материале. Волокно должно выдерживать условия, возникающие при обработке.

Важными параметрами, определяющими эффективность упрочнения композита такими волокнами, являются прочность волокна на разрыв и отношение его длины к диаметру, а также способность волокна к деформированию в матрице. Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр УНТ должны оказаться очень хорошим материалом для упрочнения композитов. В этой области уже проведена некоторая предварительная работа. Показано, что добавка 11,5 весовых процентов МНТ диаметром 0,2 мкм к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв.

Исследования показали, что добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. Композиты получали

горячим прессованием и горячей экструзией. Алюминиевая пудра и УНТ смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме, а затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией получали стержни. Данная работа очень важна тем, что в ней показано – УНТ можно ввести в алюминий, и при последующей обработке они остаются химически устойчивыми.

Исследователи полагают, что, получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по направлениям УНТ в материале, можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв. Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале около 10 объемных процентов его прочность на разрыв должна увеличиться в 6 раз.

С одной стороны, возможность проскальзывания слоев относительно друг друга в МНТ и проскальзывания отдельных ОНТ в пучке может уменьшить реально достижимые значения прочности. Атомно-гладкие поверхности нанотрубок могут привести к их слабому сцеплению с упрочняемым материалом.

С другой стороны, показано: УНТ могут образовывать прочные связи с железом, являющимся основным компонентом стали, что позволяет искать возможности увеличения прочности на разрыв сталей с помощью УНТ. На рис. 4.20 представлены результаты вычисления прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли ОНТ диаметром 10 нм и длиной 100 мкм по формуле, называемой уравнением Келли–Тайсона. Эти вычисления дают увеличение прочности стали в 7 раз при 30 %-ном содержании ориентированных УНТ.

Несмотря на то что результаты выглядят многообещающими, предстоит сделать еще очень многое, особенно в области разработки методов введения нанотрубок в металлы и пластики.

Данное конкретное применение, как и некоторые другие из рассматриваемых выше, очевидно, требует масштабного недорогого способа производства нанотрубок.

Сорбция водорода УНТ. Углеродный материал, полученный электродуговым методом и содержащий несколько процентов ОНТ в виде пучков из 7–14 штук, аморфный углерод и катализатор (~ 20 %), адсорбирует в пересчете на чистые ОНТ 5–10 % H_2 при 133 К и 300 Торр. Согласно данным по температурно-программируемой десорбции (ТПД), водород десорбируется

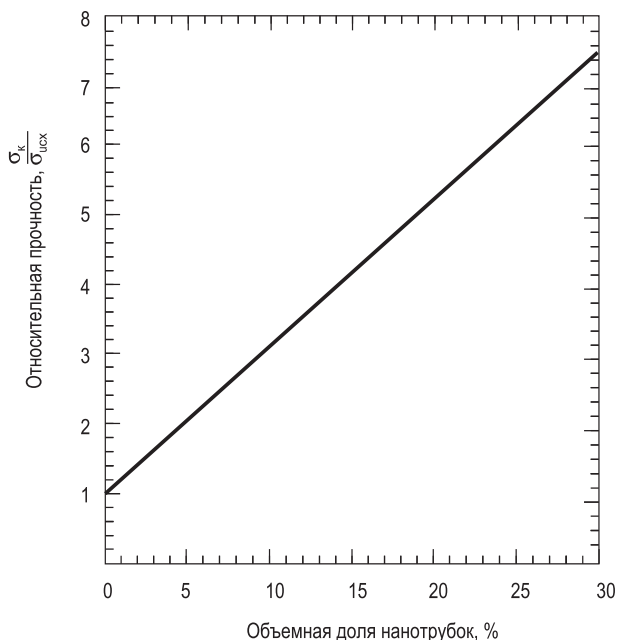


Рис. 4.20. Расчетный предел прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли УНТ, вычисленный по формуле Келли–Тайсона. Длина нанотрубок принималась равной 100 мкм, а диаметр – 10 нм:

σ_k – прочность композита, содержащего трубки; $\sigma_{исх}$ – прочность исходного материала (без трубок)

из нанотрубок и активированного угля при фиксированной температуре –133 К. Однако предварительная обработка образцов с целью открыть торцевые «заглушки» на концах ОНТ приводит к появлению в спектре ТПД второго пика выделения водорода при температуре, близкой к комнатной (290 К). Появление этого пика объясняют выделением водорода, адсорбированного во внутреннем канале ОНТ в результате проникновения молекул H_2 через открытые концы трубок. Высокотемпературный пик не наблюдается при десорбции водорода из образцов активированного угля или фуллереновой сажи, полученной в отсутствие катализатора. Основное количество «высокотемпературного» водорода в образце находится в каналах ОНТ, а «низкотемпературный» водород адсорбирован на аморфном углероде, на внешней поверхности ОНТ и(или) в пространстве между трубками пучка ОНТ.

Количество адсорбированного водорода чистотой 99,9999 % для препаратов относительно чистых ОНТ, полученных лазерным методом, составляет более 8 % H_2 при давлении 10–12 МПа и температуре 80 К. При этом средний диаметр и удельная поверхность отдельной ОНТ равны соответственно около 1,3 нм и 1300 м²/г. Диаметр пучков ОНТ составляет около 6–12 нм. Внешняя удельная поверхность пучков равна 285 ± 5 м²/г. Для свежеприготовленных образцов чистых ОНТ отношение С/Н ~ 1, т.е. ~ 8,25 % (мас.) водорода, достигалось при 80 К и давлении 7 МПа. Водород сначала адсорбируется на внешней поверхности пучка. Наблюдаемое увеличение количества поглощенного водорода с ростом давления до 12 МПа объясняют проникновением его молекул в межтрубное пространство пучков, приводящим к разделению их на отдельные ОНТ с полным заполнением внешней и частично внутренней поверхности трубок молекулами H_2 (рис. 4.21). Отмечено, что увеличение расстояния между трубками внутри пучка ОНТ можно регистрировать рентгенографическим методом и с помощью спектроскопии ЯМР. Показано, что после погружения образца в раствор азотной кислоты диаметр пучка ОНТ увеличивается, а после деинтеркаляции HNO_3 пучок снова сжимается до исходной толщины, так что указанное изменение диаметра пучков ОНТ обратимо.

УНТ были синтезированы электродуговым методом (с выходом до 2 г ОНТ/ч) в атмосфере водорода с применением катализатора — смеси порошков никеля, кобальта и железа состава Ni : Co : Fe = 3 : 0,75 : 0,75 %, а также FeS в качестве ускорителя роста ОНТ. Оцененное содержание ОНТ в полученном таким путем материале составляет около 60 %. При этом средний размер ОНТ равен 1,85 нм, а диаметр пучков ОНТ — около 20 нм. Адсорбция водорода чистотой 99,999 % при комнатной температуре и давлении водорода 10 МПа составляет 4,2 % H_2 , что соответствует соотношению Н/С = 0,52. До 78 % этого водорода десорбировалось при нормальных условиях. Оставшийся водород — 0,52–0,95 % для разных образцов ОНТ — десорбировался при нагревании образца до 423 К. Адсорбция H_2 , равная 4,2 %, достигалась для образца ОНТ после его предварительной обработки, включающей в том числе прогрев при 770 К.

Исследования водородсорбционных свойств углеродного материала, полученного электродуговым методом и содержащего около 70 % ОНТ, показали, что он адсорбирует около 3,5 % водорода при 10 МПа.

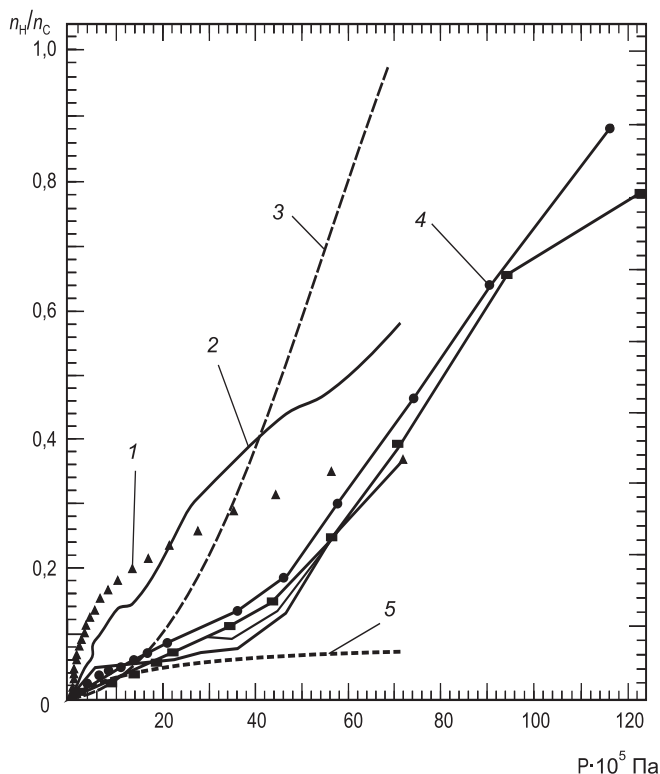


Рис. 4.21. Адсорбция водорода различными образцами ОНТ и сажи:
 n_H — число атомов водорода; n_C — число атомов углерода; 1–5 — для различных типов трубок

Представляет также интерес сообщение о поглощении в ОНТ до 6,5–7 % водорода при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа.

На величину удельной поверхности и сорбционную емкость углеродных материалов существенное влияние оказывает предварительная термическая обработка. Показано, что нагревание ОНТ при температуре 600 К и выше ведет к выделению CH_4 , CO , CO_2 и H_2 . Газовыделение ученые связывают с кислотным травлением, которое использовали для очистки ОНТ. Предварительный отжиг в вакууме приводит к значительному увеличению количества ксенона, адсорбированного

ОНТ при 95 К. Образцы ОНТ, отожженные при 1073 К, поглощают в 20 раз больше ксенона по сравнению с образцами, отожженными при 623 К. Возрастание адсорбционной способности ОНТ при высокотемпературном отжиге объяснено термодеструкцией блокирующих сорбцию карбоксильных групп, находящихся на концах нанотрубок, и дефектах слоя ОНТ. Очевидно, такая термообработка должна влиять и на величину адсорбционной емкости для водорода.

В ОНТ можно хранить водород, полученный и электрохимическим методом, причем с довольно высокой степенью обратимости процесса. Относительно невысокая, но вполне надежно измеренная емкость по водороду в процессе реакции



для ряда образцов ОНТ составляет около 0,4 %. При этом отрицательным электродом служит ОНТ/Au, положительным – Ni, электродом сравнения является Hg/HgO/OH⁻, а электролитом – 6 М раствор КОН. Величина емкости уменьшается всего на 30 % после 100 циклов зарядки–разрядки.

ГЛАВА 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИМЕРЫ

5.1. Основные определения

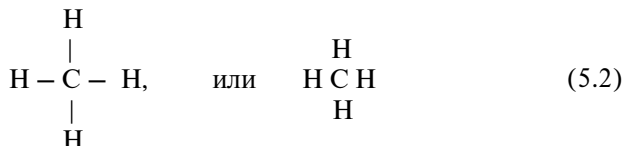
Наночастицы можно получить из больших органических молекул различных типов, а также из полимеров, состоящих из органических блоков. В этой главе описаны некоторые такие наноструктуры. *Органическими соединениями* называют соединения, содержащие атом углерода (С). Немногими исключениями являются угарный газ (СО), углекислый газ (СО₂) и карбонаты (например, СаСО₃), которые классифицируются как *неорганические соединения*.

Почти все органические соединения также содержат атомы водорода (Н), а те, которые состоят только из углерода и водорода, называются *углеводородами*.

Прежде чем перейти к обсуждению органических наночастиц следует рассмотреть небольшой вводный материал о некоторых основных концепциях химии, которые будут использоваться в дальнейшем. Углерод имеет валентность (IV), а водород — валентность (I), таким образом, их можно записывать в форме



где горизонтальные (—) и вертикальные (|) черточки означают химические связи. Соединение метан, СН₄, структурная формула которого может быть записана двумя способами:



является одним из простейших органических соединений. На рис. 5.1 представлены примеры структурных формул других углеводородов. В линейной молекуле пентана С₅Н₁₂ все связи одинарные, а в бутadiене С₄Н₆, т.е. соединении с π-связью, одинарные и двойные связи чередуются. Простейшее аромати-

ческое, или по-другому циклическое соединение с π -связями, т.е. молекула с чередующимися одинарными и двойными связями — это бензол C_6H_6 . На рис. 5.1 показаны 2 способа, которыми он может быть изображен. Формула бензола может быть записана в виде $H\bigcirc$, где фенильная группа \bigcirc — бензольное кольцо, в котором отсутствует атом водорода. Таким образом, значок \bigcirc заменяет $-C_6H_5$, а черта обозначает незавершенную химическую связь.

Нафталин ($C_{10}H_8$) — это простейшее сопряженное ароматическое соединение, т.е. молекула с несколькими связанными бензольными кольцами. В нижней части (см. рис. 5.1) представлены соединения с тройной связью — ацетилен и диацетилен. Помимо углерода и водорода ароматические соединения могут содержать другие атомы: хлора (Cl), азота (N), кислорода (O), серы (S), а также атомные группы или радикалы: amino- ($-NH_2$), нитро- ($-NO_2$), кислотные ($-COOH$) и др.

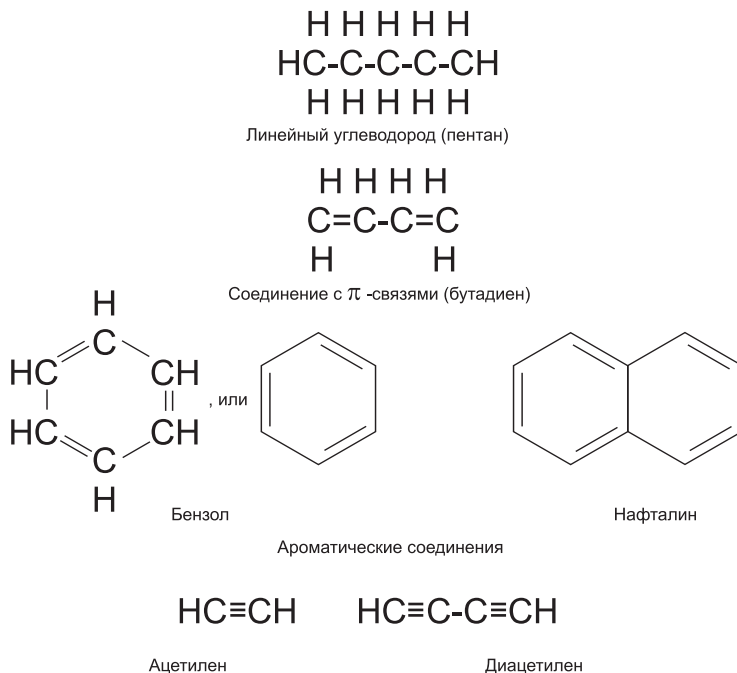
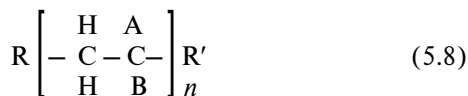
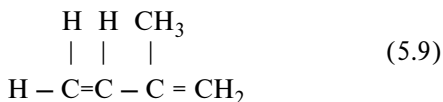


Рис. 5.1. Примеры органических молекул. Ацетилен и диацетилен выступают в качестве мономеров при образовании полимеров

образует полимер



Если А — это метиловый радикал $-\text{CH}_3$, а В — это радикал $-\text{COOCH}_3$, то образуется полимер — полиметилметакрилат. Обычно он имеет молекулярную массу от 10^5 до 10^6 г/моль. Поскольку молекулярная масса мономера $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ составляет 100 г/моль, можно сделать вывод, что в полимере находится от 1000 до 10 000 мономерных звеньев. Полимеры образуются из множества других радикалов: аллила ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), винила ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и др. Натуральный каучук — это полимер, основанный на молекуле изопрена:



которая имеет 2 двойные связи. Вторая двойная связь используется для формирования сшивок между соседними линейными полимерными цепочками.

Полимеры обычно классифицируют по их молекулярной массе. Имея в виду то, что они могут образовывать наночастицы, опишем способы перевода молекулярной массы в размер полимера d . Объем V в кубических нанометрах (нм^3) вещества с молекулярной массой M_w и плотностью ρ вычисляется по формуле

$$V = 0,001661 \frac{M_w}{\rho}, \quad (5.10)$$

где M_w выражается в граммах на моль (г/моль), а ρ — в граммах на сантиметр кубический (г/см³). Если форма наночастицы близка к сферической, то приблизительная оценка ее размера, которая называется *размерным параметром* d — кубический корень из выражения (5.10):

$$d = 0,1184 \left(\frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \text{ нм}. \quad (5.11)$$

Это выражение является точным для кубической формы, но оно может быть использовано и для оценки среднего диаметра полимеров различной формы. Если молекула является сферой с диаметром D_0 , то, как известно из стереометрии, ее объем $V = \pi D_0^3/6$. Подставляя данное выражение в уравнение (5.10), получаем $d_{SPH} = D_0 = 0,1469(M_{w/\rho})^{1/3}$ нм. Для молекулы цилиндрической формы диаметром D и длиной L с таким же объемом, как у сферы диаметром D_0 , имеем выражение $\pi D_0^3/6 = \pi D^2 L/4$, из которого получаем

$$D_0 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} (D^2 L)^{1/3} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} D \left(\frac{L}{D} \right)^{1/3} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} L \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3}. \quad (5.12)$$

Эти эквивалентные соотношения позволяют записать выражения для диаметра и длины цилиндра в терминах соотношения длина — диаметр и молекулярной массы молекулы (рис. 5.2, 5.3):

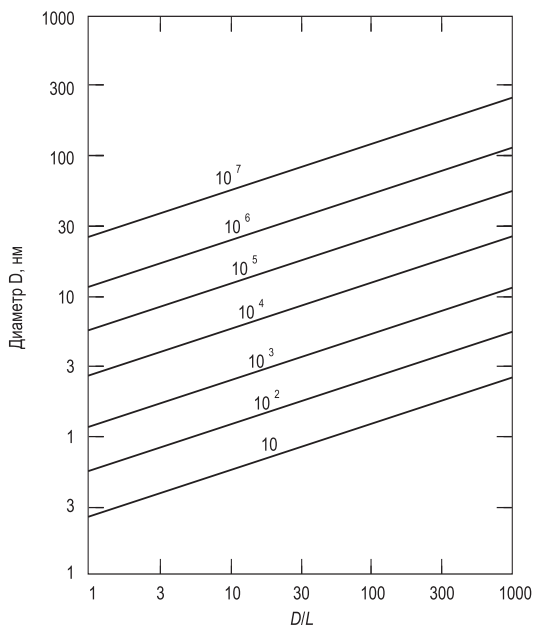


Рис. 5.2. Зависимость диаметра D цилиндрического полимера от отношения D/L для молекулярных масс от 10 до 10^7 г/моль, как указано на кривых. При построении кривых в выражении (5.13) было принято значение плотности $\rho = 1$ г/см³

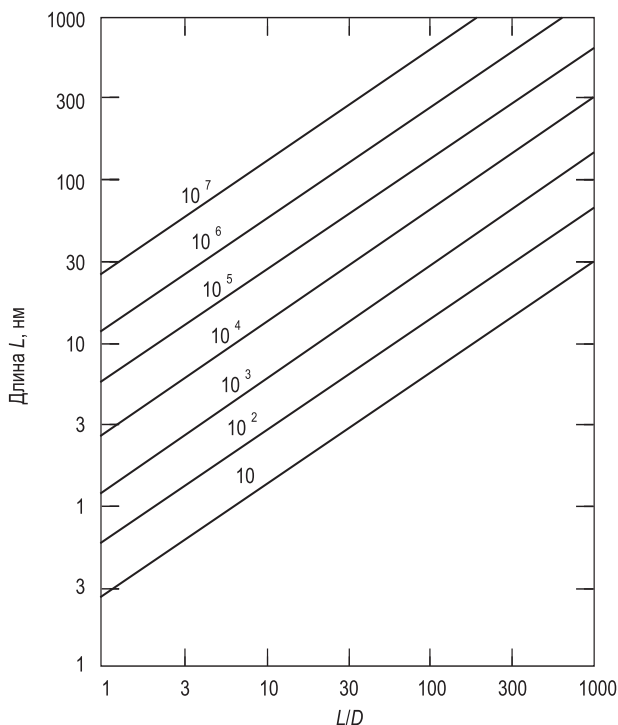


Рис. 5.3. Зависимость длины L цилиндрического полимера от отношения L/D для молекулярных масс от 10 до 10^7 г/моль, как указано на кривых. При построении кривых в уравнении (5.14) было принято значение плотности $\rho = 1$ г/см³

$$D = 0,128 \left(\frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{D}{L} \right)^{1/3}; \quad (5.13)$$

$$L = 0,128 \left(\frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{L}{D} \right)^{2/3}, \quad (5.14)$$

где D и L имеют размерность нанометров. Эти выражения отображены на рис. 5.2 и 5.3 для $D > L$ и $L > D$ соответственно. Данные рисунки можно использовать при оценке размеров плоских или вытянутых полимеров, если известны их молекулярная масса, плотность и соотношение длина — диаметр.

Кривые на этих графиках были построены для плотности $\rho = 1$ г/см, но поправку на плотность сделать легко, так как плотность большинства полимеров близка к 1. Типичные полимеры имеют молекулярную массу в диапазоне от 10^4 до 10^7 г/моль.

5.2. Нанокристаллы

Большое количество работ посвящено получению, испытанию и применению неорганических нанокристаллов, особенно полупроводникового типа, таких, как CdS, CdSe и GaAs, а также стекол с примесями золота и серебра. На изучение органических нанокристаллов было затрачено гораздо меньше усилий. Примеры некоторых органических соединений для получения нанокристаллов приведены на рис. 5.4. Соединения, перечисленные в верхней части табл. 5.1, были получены репреципитатным способом, заключающемся в разведении обогащенного раствора слабым растворителем, которым обычно является вода, во время интенсивного перемешивания, например ультразвукового. Сразу после разбавления в растворе присутствуют очень мелкие капли, собирающиеся затем в дисперсные кластеры, в которых происходят процессы зародышеобразования и роста, пока в конце концов не образуются нанокристаллы.

После образования кристалликов они начинают рассеивать свет, и его интенсивность $I_s(t)$, отнесенная к интенсивности падающего излучения I_0 , может быть использована для контроля скорости роста нанокристаллов во времени t . На рис. 5.5 изображена зависимость нормированной интенсивности рассеянного света $I_s(t)/I_0$ от времени, которая доказывает, что рост происходит тем быстрее, чем выше температура. Временная зависимость $I_s(t)/I_0$ подчиняется выражению $[1 - \exp(-a_{app}t)]^2$, где постоянная скорости роста a_{app} зависит от температуры, как показано на рис. 5.6. Линейный характер аррениусовской зависимости дает возможность определить активационную энергию процесса роста кристаллов, составляющую для нанокристаллов перилена 68 кДж/моль. Размером кристаллитов можно управлять, изменяя концентрацию, температуру и процедуру смешивания, а также используя поверхностно-активные вещества, которые видоизменяют поверхность частиц или уменьшают поверхностное натяжение

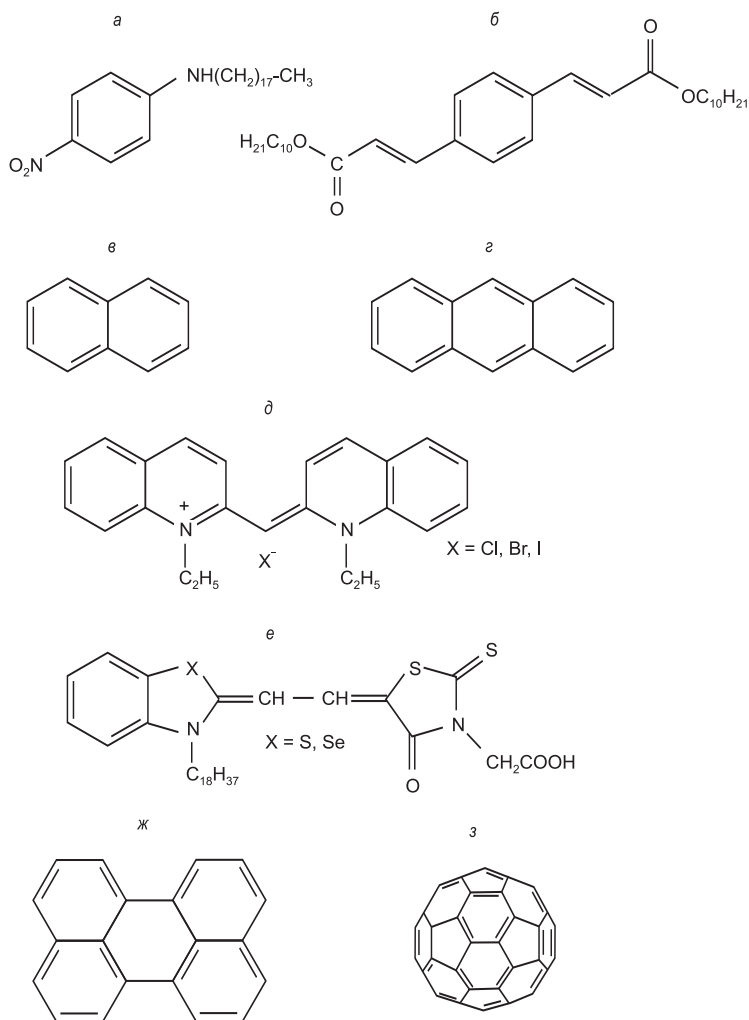


Рис. 5.4. Химические структуры органических соединений с π -связью, используемых для получения органических нанокристаллов:

a – N-октадецил-4-нитроанилин; *б* – дидецил-1,4-фенилендиакрилат; *в* – нафталин; *г* – антрацен; *д* – псевдоцианиновый роданиновый краситель (PIC); *е* – мероцианиновый роданиновый краситель; *ж* – перилен

Таблица 5.1. Нанокристаллы, полученные рекристаллизацией четырех соединений с π -связями, показанных на рис. 5.4, и четырех диацетиленовых полимеров с боковыми цепями, показанных на рис. 5.7

Вещество	Тип	Размер кристаллов
Антрацен $C_{14}H_{10}$	Соединение с π -связями	150 нм – 1 мкм
PIC	Соединение с π -связями	200 – 300 нм
Перилен $C_{20}H_{12}$	Соединение с π -связями	50 – 200 нм
Фуллерен C_{60}	Соединение с π -связями	200 нм
4-BCMU	Полидиацетилен	200 нм – 1 мкм
DCHD	Полидиацетилен	15 нм – 1 мкм
DCHD	Полидиацетилен	Волокно длиной 1 мкм и диаметром 60 нм
14-8ADA	Полидиацетилен	15 – 200 нм

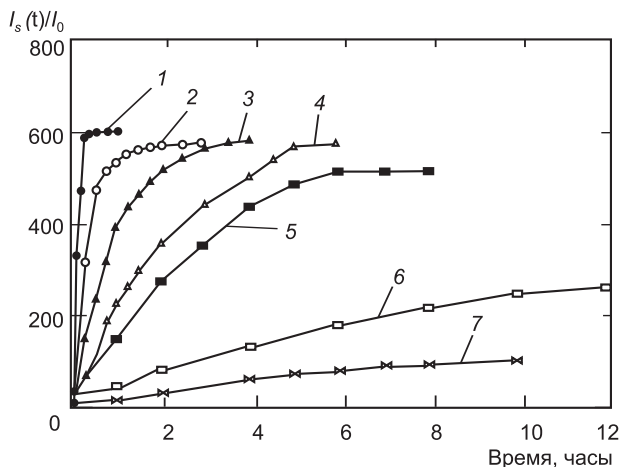


Рис. 5.5. Рост интенсивности рассеянного света $I_s(t)/I_0$ от частиц перилена, взвешенных в воде, при различных температурах в процессе образования нанокристаллов по репреципитатному механизму:

I_0 – интенсивность падающего света; 1 – 70 °C; 2 – 60 °C; 3 – 50 °C; 4 – 40 °C; 5 – 35 °C; 6 – 30 °C; 7 – 25 °C

раствора. В случае перилена размер образующихся нанокристаллов почти один и тот же для роста при различных температурах.

Многие органические соединения с π -связью в монокристаллах и тонких пленках проявляют нелинейные оптические свойства третьего порядка, что дает возможность использовать их для преобразования видимого света в ультрафиолетовое

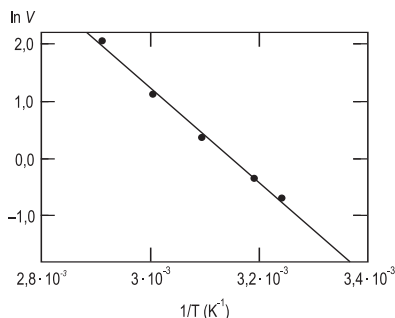
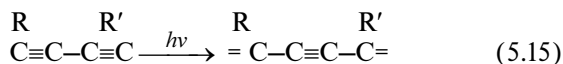


Рис. 5.6. Температурная зависимость логарифма константы скорости роста a_{ppp} периленовых нанокристаллов в аррениусовских координатах. Угол наклона этой прямой позволяет определить активационную энергию для роста кристаллов при репреципитатном процессе

излучение. Кроме того, они имеют очень маленькое время отклика на изменение интенсивности света. Это позволяет применять их для переключения светового луча между состояниями «включено» и «выключено» в электрооптическом затворе (ячейке Керра), в котором приложение сильного электрического поля активизирует двулучепреломление. Монокристаллы, содержащие связанные полимерные цепи, растянутые вдоль всей длины кристалла, могут быть подходящим материалом для разработки молекулярных устройств. В объемных кристаллах перилена можно возбудить автолокализованные экситоны, которые обеспечивают люминесценцию на длине волны $\lambda = 560$ нм. Однако в нанокристаллах люминесценция свободных экситонов наблюдается со сдвигом длины волны в область от $\lambda = 470$ до 482 нм при изменении их размеров от 50 до 200 нм.

Нанокристаллы, помещенные внизу табл. 5.1, были получены рекристаллизацией полидиацетиленового полимера. Его основой является диацетиленовая молекула, которая имеет структуру, показанную в нижней части рис. 5.1. Исходная структура $RC\equiv C-C\equiv CR'$ и примеры групп R и R' даны на рис. 5.7. Мономер для синтеза полимера образуется посредством обмена тройных и одинарных связей таким образом:



где получающаяся открытая связь (=) на концах структуры используется для присоединения последующих мономеров друг к другу во время полимеризации. Процесс полимеризации в твердом состоянии можно индуцировать нагреванием, ультрафиолетовым излучением, γ -излучением, что обозначено

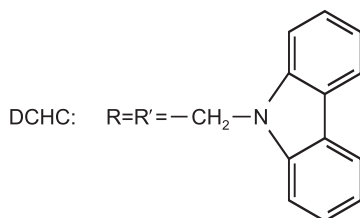
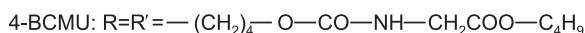
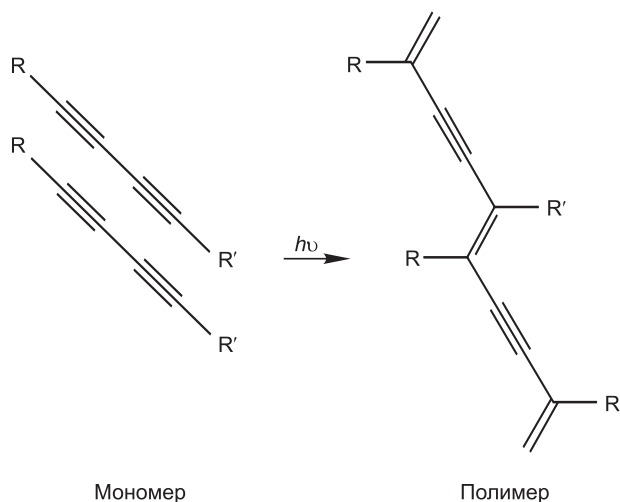


Рис. 5.7. Химические структуры диацетиленовых мономеров для получения полиацетиленовых нанокристаллов

символом $h\nu$ в уравнении (5.15). Основная цепь полимера образована и поддерживается системой чередующихся одинарных, двойных и тройных связей. Как в твердом состоянии, так и в растворе, полимеры диацетилена демонстрируют многие яркие цвета: красный, желтый, зеленый, синий и золотистый.

Диацетиленовые полимеры могут образовывать совершенные кристаллы в твердом состоянии, причем каждая полимерная цепочка пронизывает кристалл от одного его конца до другого. Это происходит в том случае, когда размер кристалла меньше характерной длины полимера в объемном материале, что и является причиной зависимости молекулярной массы

полимера от размера нанокристалла. Типичная молекулярная масса составляет 10^6 г/моль. На рис. 5.8 изображен 130-нанометровый прямоугольный монокристалл полимера 4-ВСМУ, химическая структура которого показана на рис. 5.7. Обнаружено, что соединение DCHD (см. рис. 5.7) образует как нанокристаллы типа изображенного на рис. 5.8, так и нановолокна длиной около 7 мкм и диаметром около 60 нм.

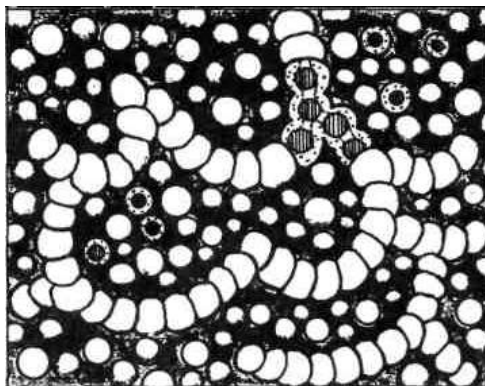


Рис. 5.8. Схема структуры проводящего полимерного материала, содержащего полиацетиленовые наночастицы диаметром около 9,6 нм. Верхние половины нескольких наночастиц удалены для того, чтобы показать высокопроводящее ядро диаметром около 8 нм с квазиметаллической проводимостью и плохо проводящую аморфную оболочку толщиной около 0,8 нм. Эта иллюстрация реконструирована на основе данных сканирующей электронной микроскопии

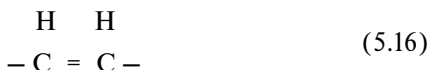
Эти материалы имеют ряд важных применений, например в нелинейной оптике. Маленькие нанокристаллы полидиациетиленового соединения DCHD демонстрируют квантовые размерные эффекты, в частности, экситонные пики поглощения наблюдаются на длинах волн 640, 656 и 662 нм для 70-, 100- и 150-нанометровых кристаллов соответственно. С увеличением размера частицы проявляется ожидаемое смещение пиков в сторону более низких энергий (т.е. более длинных волн).

5.3. Полимеры

Многие наночастицы, например частицы золота Au55, приготавливаются из металлов, в объемном виде являющихся хорошими проводниками электричества. Существуют и поли-

меры, которые хорошо проводят электричество, например полиацетилен. Их называют *проводящими полимерами* или *органическими металлами*. Многие полимеры, основанные на полианилине, по положению в электрохимическом ряду, в котором вещества располагаются в порядке их электрохимических потенциалов или склонности к окислению, близки к серебру.

Ацетилену $\text{HC}\equiv\text{CH}$ соответствует мономерное звено



образующее в результате полимеризации $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$. Другие примеры соединений, образующих проводящие полимеры, — это производное бензола — анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, который также может быть записан в виде ONH_2 , и два соединения с пятичленными кольцами — пиррол ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$) и тиофен ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Во всех этих молекулах двойные химические связи чередуются с одинарными, следовательно, они способны образовывать полимеры с π -связью.

Углеродные π -связи в ориентированных полимерных цепях обеспечивают канал для движения электронов проводимости, что способствует повышению электрической проводимости отдельных полимерных наночастиц.

Поляроны (окруженные фононными облаками электроны) могут также вносить вклад в проводимость. Однако макроскопическое сопротивление среды зависит не только от проводимости отдельных областей, но и от структуры материала в целом. В результате для полимерных проводников эффективная проводимость значительно уступает по величине проводимости отдельных хорошо проводящих участков.

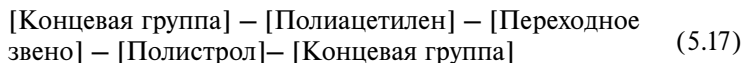
Весслинг (2000) предложил объяснение высокой электропроводности проводящих полимеров, таких, как полиацетилен и полианилин, используя данные электронной сканирующей микроскопии об их наноструктуре. Основные элементы этой структуры — первичные частицы с высокопроводящим ядром диаметром около 8 нм, окруженные аморфным непроводящим слоем толщиной 0,8 нм такого же состава $[\text{C}_2\text{H}_2]$ (см. рис. 5.8). Отдельные частицы объединены в сети, содержащие 30–50 частиц, с разветвлениями примерно через каждые 10 частиц. Несколько наночастиц изображены с удаленными верхними половинами, чтобы показать внутреннее про-

водящее ядро и окружающий его аморфный слой. Электропроводность внутри каждой частицы имеет квазиметаллический характер, а между ними осуществляется туннелированием электронов через внешний аморфный слой от одной частицы к другой. Таким образом, объемные проводящие полимеры действительно являются наноматериалами, потому что характерные размеры их микроструктуры составляют около 10 нм.

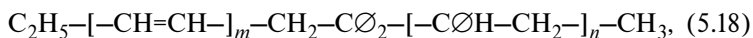
Во многих случаях оказывается проще изготовить проводящие полимеры с размерами частиц в области нанометров, чем обычные металлические частицы таких размеров.

Полианилин и его аналоги при приложении определенного напряжения или воздействии соответствующих химикатов меняют цвет, т.е. они являются электрохроматическими и хемотроматическими. Это делает возможным их использование в светодиодах. Другие перспективные применения: окончательная обработка поверхности печатных плат; антикоррозионная защита металлических поверхностей; полупрозрачные антистатические покрытия для электронных изделий; полимерные гальванические элементы и электромагнитное экранирование.

Полимер — очень большая молекула, состоящая из цепочки мономеров, объединенных в определенную последовательность. *Сополимер* — это макромолекула, содержащая два или более типов мономеров, а блок-сополимер содержит эти основные типы элементов в виде длинных последовательностей одинаковых мономеров, называемых *блоками*. Особо интересен диблоковый сополимер $(A)_m(B)_n$, который содержит линейную последовательность из m мономеров типа А, объединенных через переходный сегмент с линейной последовательностью из n мономеров типа В. Примером диблокового полимера является полиацетилен—переходный сегмент—полистирол со следующей структурой:



В частном случае он может быть представлен в более подробном виде как



где концевыми группами были выбраны радикалы этила $-C_2H_5$ и метила $-CH_3$, а переходным звеном, соединяющим

2 полимерные последовательности, — химическая группа $-\text{CH}_2-\text{CO}_2-$. Для практического применения важнее более сложные сополимеры, содержащие несколько или много мономерных последовательностей.

При подходящих условиях отдельные полимеры могут самосборкой образовывать сополимеры. Во многих случаях один компонент полимера растворяется в воде, а другой — не растворяется. Некоторые образцы наноструктур, созданных из сополимеров, — «волосатые наносферы», звездообразные полимеры и полимерные щетки — показаны на рис. 5.9.

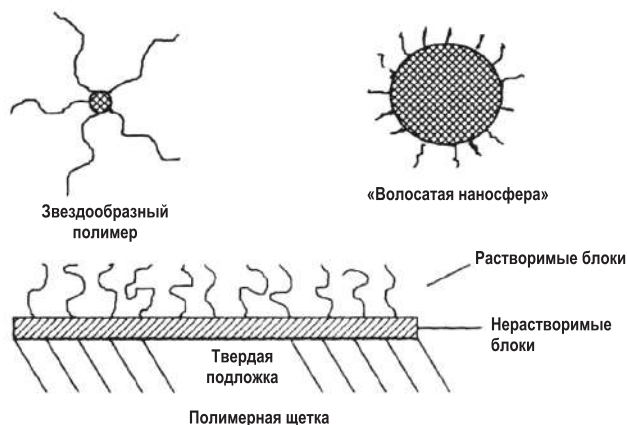


Рис. 5.9. Изображения звездообразного полимера, «волосатой наносферы» и полимерной щетки

Наносферы могут быть построены из одного длинного полимера $(A)_m$, который сворачивается с образованием поперечных связей между соседними фрагментами, придавая сфере жесткость. Выступы на поверхности наносферы состоят из другого сополимера $(B)_n$, прикрепленного к сферической поверхности из полимера $(A)_m$. Если длины выступов, образованных $(B)_n$, малы по сравнению с диаметром сферы, наноструктура называется «волосатой наносферой», а если сфера мала, а выступающие части длинные — звездообразным полимером. Если наносфера полая, то нити полимера $(B)_n$ могут также выступать из внутренней поверхности сферической оболочки.

Звездообразные полимеры используются в промышленности для того, чтобы улучшить механические свойства расплавлен-

ных пластмасс. «Волосатые наносферы» начали использовать как в дисперсной форме, так и в форме твердых микрочастиц для удаления из воды органических примесей. Полимерные щетки эффективны при диспергировании латекса и пигментных частиц краски.

Наноструктуры, состоящие из блок-сополимеров, выступают в качестве катализаторов при производстве наноразмерных электронных устройств и находят применение в процессах очистки воды. Ученые показали, что блок-сополимеры, адсорбирующиеся на поверхности в виде щетки или мицелл, обеспечивают мощный инструмент управления характеристиками поверхностей и границ раздела. Ожидаются новые применения блок-сополимеров, особенно биомедицинского назначения.

5.4. Супрамолекулярные структуры

Супрамолекулярные структуры — это большие молекулы, образованные группировкой или связыванием нескольких меньших молекул. В данном параграфе будут обсуждаться вопросы, касающиеся сборки супрамолекулярных структур с высокой степенью симметрии в виде молекулярных квадратов, которые содержат переходные металлы.

Аналогичные конструкции были синтезированы в форме равносторонних треугольников, пятиугольников, шестиугольников и даже трехмерного октаэдра. Зачастую эти конфигурации могут образовываться в результате процесса самосборки. Использование процедуры самосборки в промышленности может привести к понижению себестоимости химических продуктов.

Квадратные супрамолекулярные структуры могут быть получены путем синтеза угловых подгрупп с последующим их присоединением к линейным или к другим угловым подгруппам, как это изображено на рис. 5.10.

Первый процесс, изображенный на рис. 5.11, использовался для получения конструкции, показанной на рис. 5.12, в которой переходными металлами являются палладий (Pd) или платина (Pt); 8 близлежащих однозарядных противоионов $^{-}\text{OSO}_2\text{CF}_3$ компенсируют 2 положительных элементарных заряда (+2) каждого из четырех ионов металла M^{2+} .

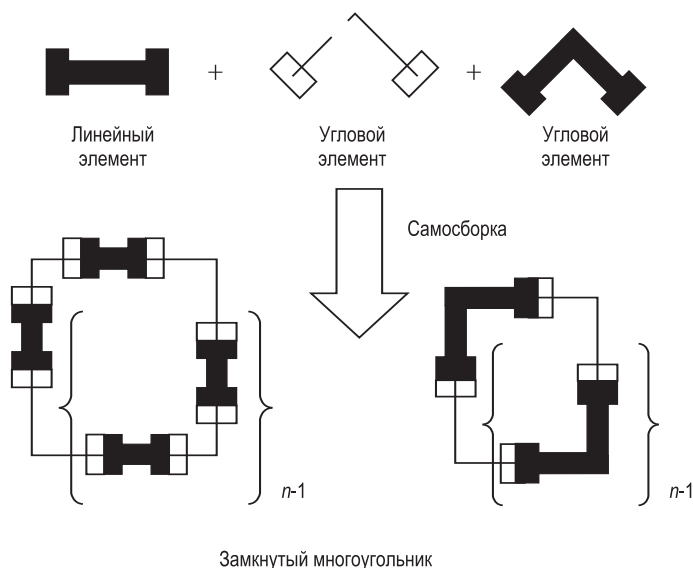


Рис. 5.10. Замкнутые многоугольники (внизу), построенные из конструктивных блоков (вверху) с использованием линейных и угловых элементов (внизу слева), и двух типов угловых элементов (внизу справа)

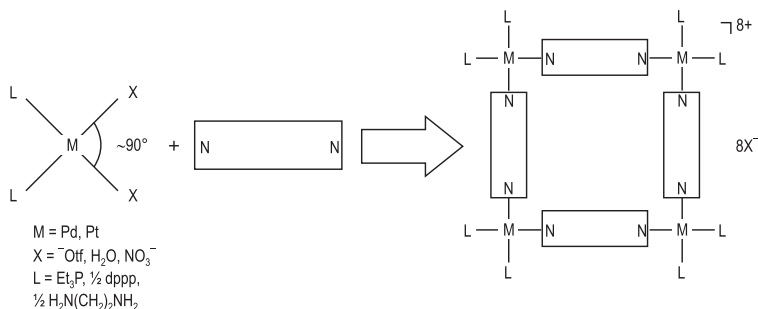


Рис. 5.11. Программируемая самосборка четырех линейных и четырех 90° -ных угловых элементов в молекулярный квадрат

Второй процесс образования молекулы, близкой к квадратной, проиллюстрирован на рис. 5.13, а структура получившейся квадратной молекулы изображена на рис. 5.14. На этом рисунке приведены длины и углы связей и показано, что расстояния Pd–Pd и Pt–Pt составляют 1,4 и 1,3 нм соответственно.

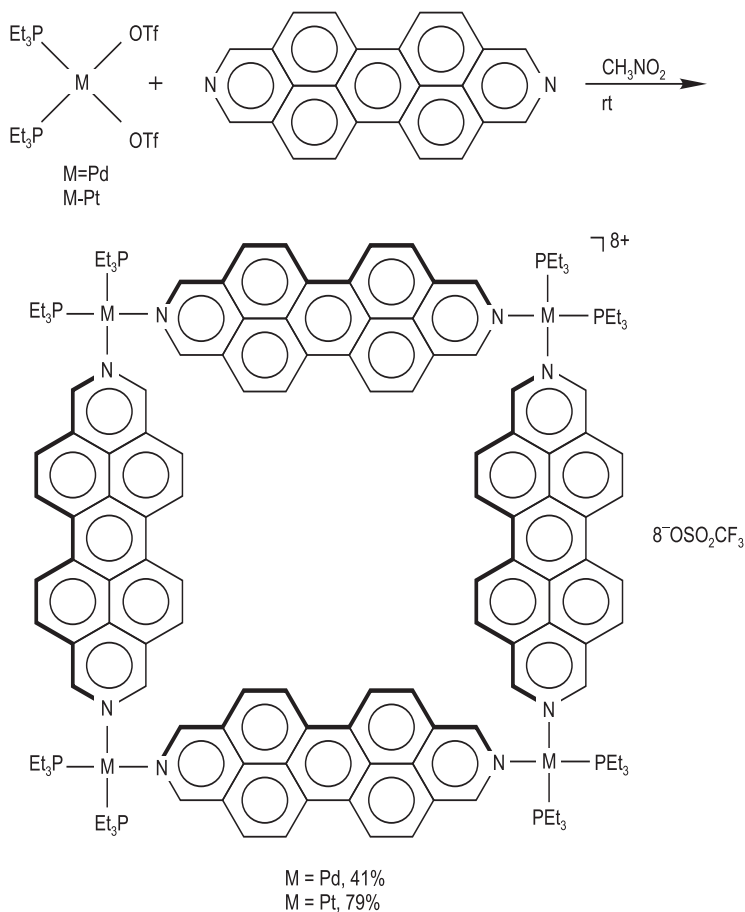


Рис. 5.12. Молекулярный квадрат, созданный самосборкой элементов из ациклического бисфосфана (вверху слева) и 2,9-дiazобензо[cd, lm]перилена (вверху справа). Et обозначает группу этила $-C_2H_5$, а М может означать атом Pd или Pt. Общий заряд (+8) структуры скомпенсирован восемью противоионами $-OSO_3CF_3$, как показано на рисунке

И опять 2 положительных заряда ионов Pd компенсируются 4 противоионами $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$. Общая геометрия центрального квадрата практически плоская, с незначительными отклонениями от идеальной плоскости.

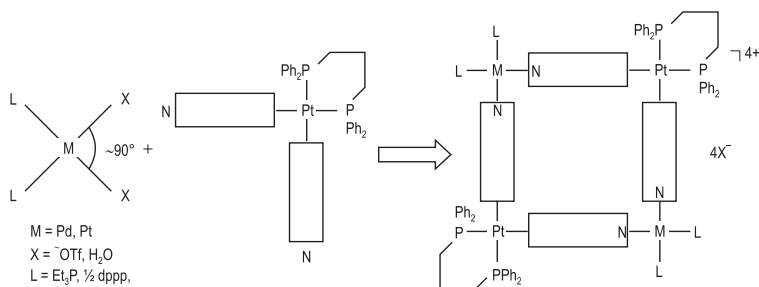


Рис. 5.13. Программируемая самосборка двух типов угловых элементов, приводящая к созданию молекулярного квадрата

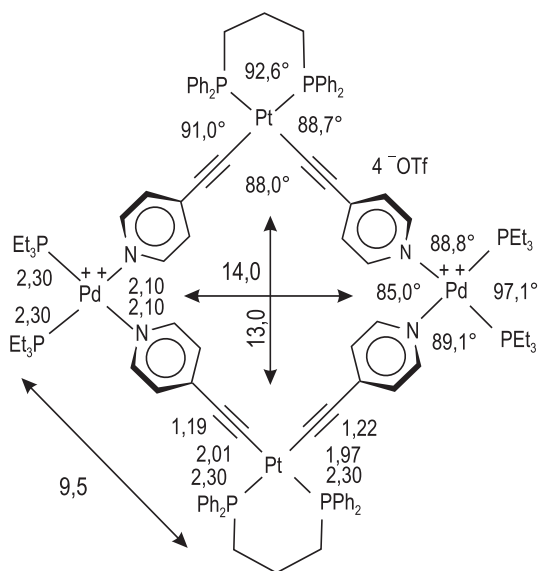


Рис. 5.14. Молекулярный квадрат, образованный процессом самосборки, который показан на рис. 5.14. Приведены длины связей, углы между ними и межатомные расстояния, выраженные в ангстремах, данные о которых были получены путем рентгеновской дифракции на монокристаллах. Символ Et обозначает группу этила $-\text{C}_2\text{H}_5$, Ph – группу фенила $-\text{C}_6\text{H}_5$. Общий заряд структуры +4 скомпенсирован четырьмя противоионами $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$

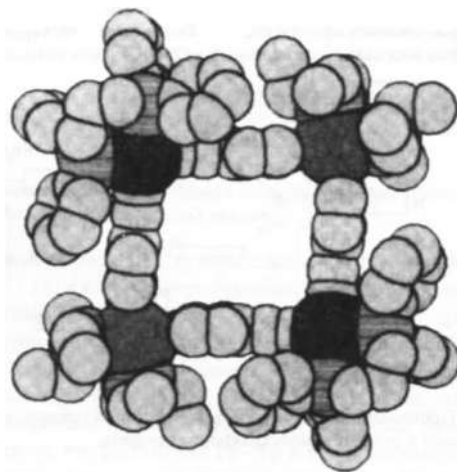


Рис. 5.15. Пространственная модель молекулярного квадрата, построенная на основе данных рентгеновской дифракции

Изображенная на рис. 5.15 трехмерная модель поясняет, как соседние молекулы соединяются друг с другом в пространстве.

Все знакомы с ветвящейся структурой дерева, когда от основного ствола отходят несколько больших веток, каждая из которых образует меньшие ветки и т.д. Корни дерева демонстрируют аналогичный ветвистый тип роста. Такой тип структуры является *фрактальным*, а связанная с ним размерность имеет не целочисленное значение, например 2 или 3, а дробное. Существуют молекулы, называемые *дендритами* или *каскадными молекулами*, потому что они образуются в каскадном процессе.

Схема получения дендритов, приведенная на рис. 5.16, начинается с трех различных соединений диамина: самого диамина ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), *m*-фенилендиамина и 2,6-диаминопиридина. Сначала исходное соединение $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{NH}_2$ вступает в реакцию с винилцианидом ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), замещающим атомы водорода в аминогруппах (NH_2) на цианогруппы CN , в результате чего образуется дициан-производное $(\text{CN})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{CN})_2$. Это соединение затем вступает в реакцию с боргидридом натрия (NaBH_4), катализируемую ионами Co^{2+} , с образованием соединения $(\text{H}_2\text{N})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{NH}_2)_2$ – второго

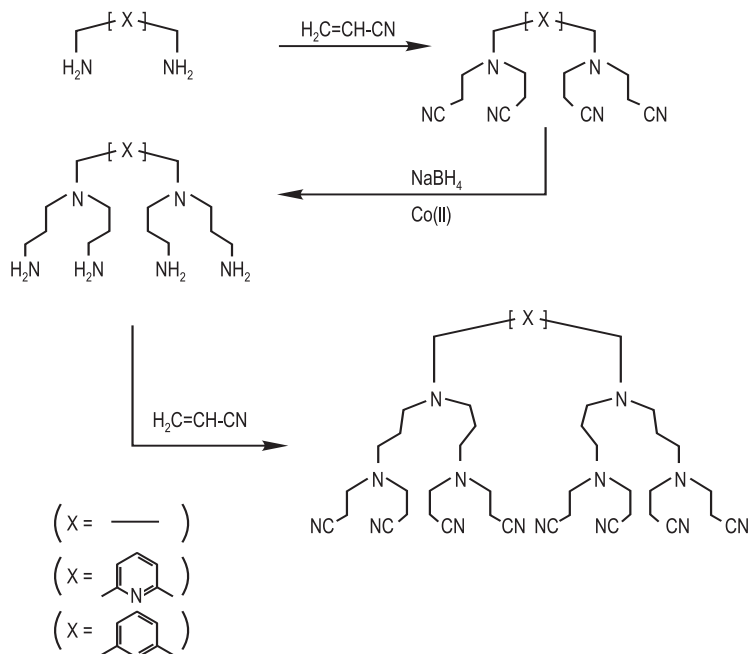


Рис. 5.16. Схема пошаговой самосборки полиаминовых дендритов посредством чередующихся этапов замены атомов водорода в аминогруппах на группы цианида ($-\text{NH}_2 \Rightarrow -\text{N}(\text{CN})_2$) и этапов добавления атомов водорода к азоту цианида ($-\text{CN} \Rightarrow -\text{CNH}_2$)

поколения дендритной итерационной последовательности. Далее цикл повторяется. Полимер, полученный за 2 итерации, принято называть *соединением третьего поколения*. Химические структуры X в *m*-фенилендиамине и 2,6-диаминпиридине, разновидностях первоначального диаминового соединения $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{NH}_2$ показаны в левой нижней части рис. 5.16. Рис. 5.17 дает еще один пример полиаминового дендримера (РАМАМ). Для оценки размера дендримера, подобного этому, можно использовать кристаллографические данные для трех обыкновенных (т.е. неразветвленных) алифатических соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 8, 18, 36$. Средние поперечные размеры элементарной ячейки составляют: $a_0 = 0,415$ нм и $b_0 = 0,496$ нм, что соответствует площади поперечного сечения

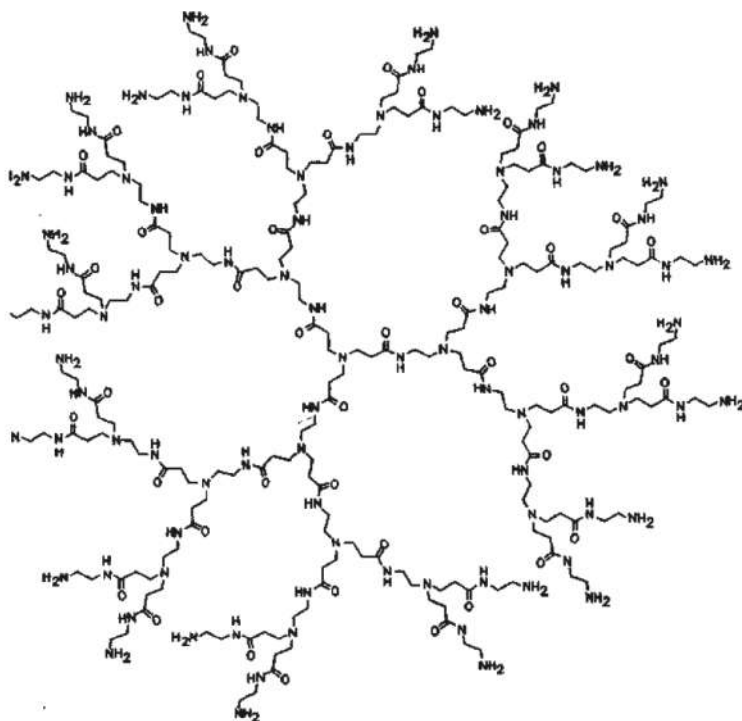


Рис. 5.17. Пятое поколение полиамидаминового дендрита

$a_0 b_0 = 0,206 \text{ нм}^2$. Длина одной ячейки c_0 пропорциональна числу атомов углерода n и имеет среднее значение $0,137 \text{ нм}$ на 1 атом углерода. Это согласуется с расстояниями приблизительно $2,2 \text{ нм}$ в самособранном монослое ундекантиола $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{S}-]$. Каждый мономер содержит 5 атомов углерода и 2 атома водорода, что соответствует $n = 7$ и дает длину $0,96 \text{ нм}$. Изгиб в точках бифуркации (ветвления) увеличивает радиус примерно на $1,3 \text{ нм}$ с каждым поколением (в итоге 13 нм для 10 поколений). Таким образом, дендриты данного типа имеют характерные для наночастиц размеры.

Дендриты, обсуждавшиеся до сих пор, были структурами, у которых после каждого ветвления число концевых групп удваивается. Полиамин, изображенный на рис. 5.16, растет

согласно последовательности 2, 4, 8, 16, ..., а полиамидамин, представленный на рис. 5.17, — согласно последовательности 3, 6, 12, 24, ... Это непрерывное умножение называется *дивергентным ростом*, а процесс — *дивергентным синтезом*. Каждый главный ветвящийся комплекс, выходящий из ядра, называется *клином*, т.е. дендрит полиамина имеет 2 клина, а полиамидоамина — 3 клина. Таким образом, типичный дендрит состоит из центрального ствола плюс 2, 3 или более клиньев, каждый из которых заканчивается внешней областью, или периферией, состоящей из концевых групп.

Поскольку этапы синтеза дендримера повторяются (как это происходит в случае диамина, с чередующимися винилцианидными — натрий-борогидридными реакциями, показанными на рис. 5.16), процесс роста, приводящий к окончательному расположению концевых групп, подобен процессам самосборки. Чтобы получить функционально полезную молекулу, процесс ветвления или бифуркации может быть завершен после нескольких итераций с таким расчетом, чтобы наперед заданные концевые группы обеспечивали определенные свойства. Впоследствии они могут служить местами для присоединения других функциональных групп, например катализаторов, молекулярных переключателей или светочувствительных хромофоров. (Хромофоры — это соединения, которые окрашиваются при облучении видимым или ультрафиолетовым светом.)

Концевые группы дендритов могут содержать каталитические участки и сами по себе. Примером служит дендрит на карбосилановой основе, построенной из молекул силана SiH_4 путем замещения атомов водорода в SiH_4 атомами углерода углеводородных молекул $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Эти длинные цепные углеводородные молекулы показаны на рис. 5.18 зигзагообразными линиями. Концевыми группами такого дендрита являются арил-никелевые комплексы (ароматические соединения, содержащие Ni), находящиеся на периферии карбосилановой основы. Он может, например, катализировать химическую реакцию добавления тетрахлорметана (CCl_4) к мономеру метилметакрилату ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$), называемую *реакцией Караша*. Благодаря большому размеру дендритные катализаторы, подобные изображенному на рис. 5.18, легко выделяются из прореагировавшей смеси по окончанию реакции. В случае размещения каталитических участков на существенно меньших молекулах или твердых полимерных подложках

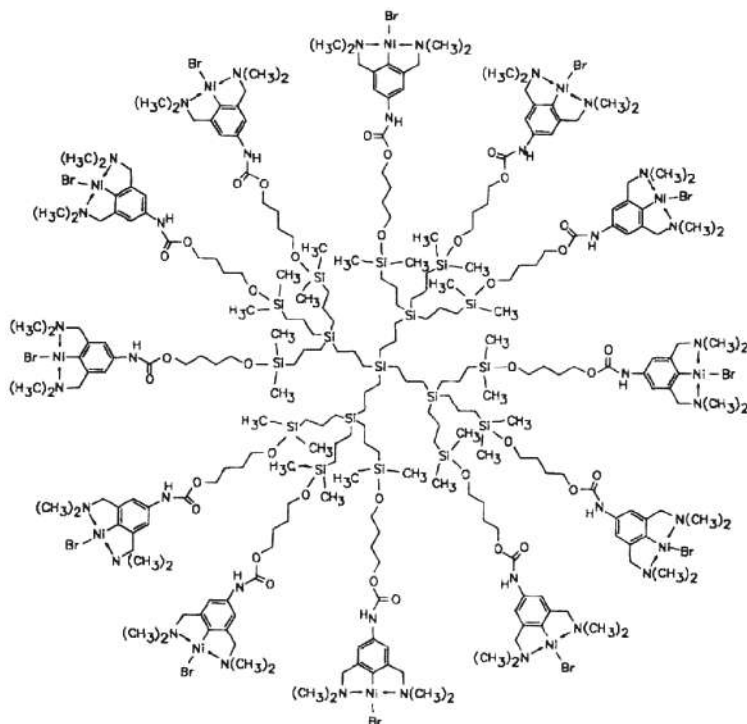


Рис. 5.18. Дендритный катализатор с ядром из кремния и каталитически активными арил-никелевыми функциональными комплексами в качестве концевых групп

осуществить это становится гораздо сложнее. Являясь, по существу, гетерогенными катализаторами, дендриты способны действовать в растворах и как гомогенные катализаторы. Функциональные группы могут находиться и в ядре дендримера. В данном случае окружающая бифуркационная область служит защитой активной группы в ядре.

Отдельные дендриты можно связывать в более крупные структуры, называемые *супрамолекулярными дендритами*. Такая процедура объединения называется *супрамолекулярной самосборкой*. В качестве примера рассмотрим дендрит, изображенный в левой верхней части рис. 5.19. Его ядро состоит из центрального бензольного кольца, связанного со сложным ароматическим полициклическим комплексом, расположенным

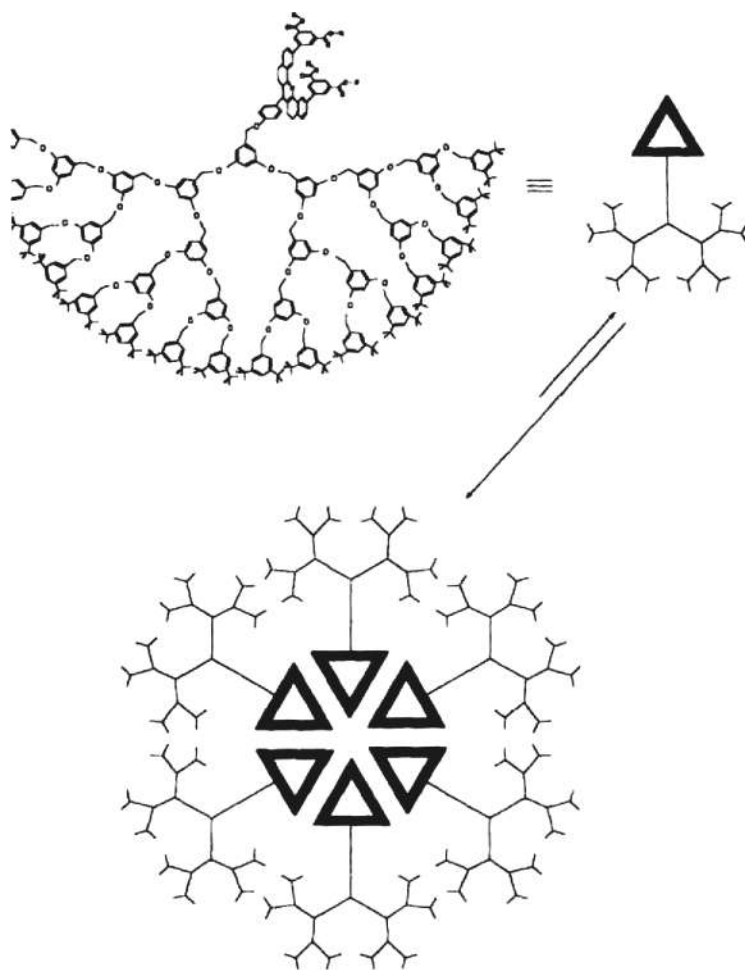


Рис. 5.19. Изображение шестичленного (гексамерного) супрамолекулярного дендритного комплекса, показывающее структурную формулу индивидуальных компонентов дендрита (вверху слева), символическое обозначение этого же компонента (вверху справа) и окончательную самособранную конфигурацию из шести компонентов (внизу)

выше на рисунке, и двух ветвящихся клиньев, показанных под ним. Для упрощения записи этот дендрит обозначается как показано в верхней правой части рисунка, где треугольник, нарисованный жирной линией, символизирует сложный комплекс, прикрепленный к центральному бензольному кольцу. Нижняя часть рисунка показывает супрамолекулярный дендритный комплекс, называемый гексамером, самособранным посредством водородных связей из шести таких дендритов, образующих его клинья. Супрамолекулярные дендритные структуры с большой молекулярной массой были также получены с использованием металлического координирования и водородной связи.

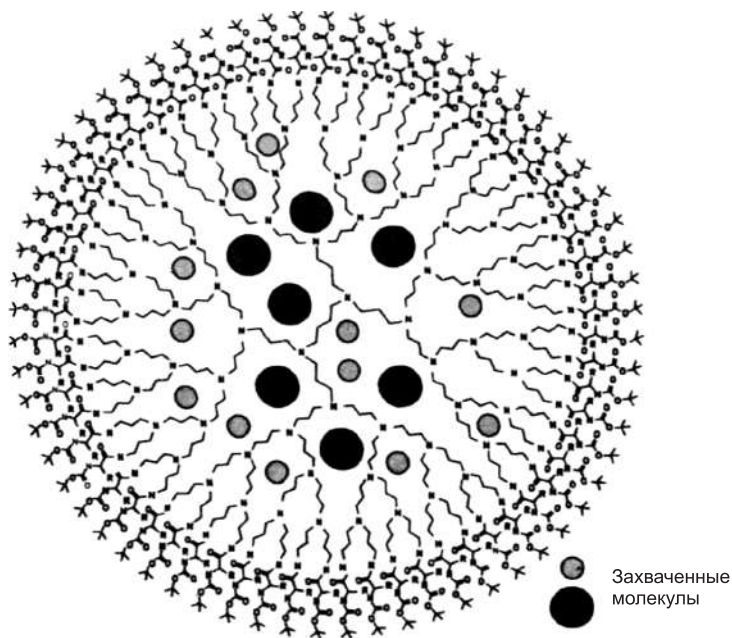


Рис. 5.20. Маленькие и большие инородные молекулы, попавшие во внутренние полости полиаминового дендрита

Многие дендриты прочно связывают некоторые растворители, а некоторые могут захватывать такие объекты, как молекулы, радикалы, заряженные части молекул, красители. При разном размере захваченных молекул их можно селективно освобождать постепенным гидролизом внешних и промежуточных слоев дендримера. На рис. 5.20 изображен дендрит,

захвативший два вида молекул. Дендриты этого типа можно использовать для увеличения времени жизни неустойчивых химических молекул.

Тороидальная молекула β -циклодекстрина со структурой, показанной на рис. 5.21, имеет гидрофобную центральную полость, внутренний радиус которой лежит в диапазоне от 0,5 до 0,8 нм (в зависимости от количества элементов D-гликозила в круговой полимерной цепи); β -циклодекстрин способен захватывать активные молекулы, например тринитроазеридин, и удалять их из сточных вод, чтобы они не загрязняли окружающую среду.

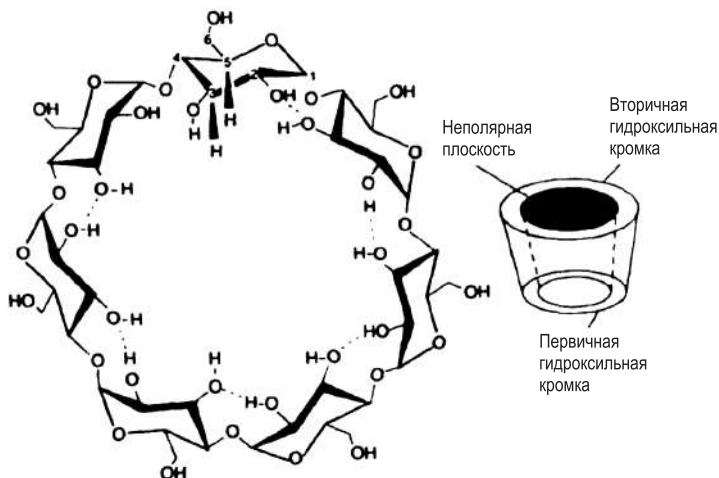


Рис. 5.21. Химическая структура (слева) и схема тороидальной полости (справа) β -циклодекстринового полимера

Мицеллы — это шарообразные агрегаты молекул, содержащих гидрофобные (*избегающие воду*) хвосты, обращенные внутрь, и гидрофильные (*ищущие воду*) головы, вытягивающиеся наружу к окружающему водному раствору. Были получены дендримеры, эквивалентные мономолекулярным мицеллам, с внутренней частью, в большинстве своем состоящей из гидрофобных углеводородных цепей, и периферией из гидрофильных концевых групп. На рис. 5.22 показана структура мицеллярного кислотного дендримера, т.е. синтетической мицеллы, в которой в качестве концевых гидрофильных групп

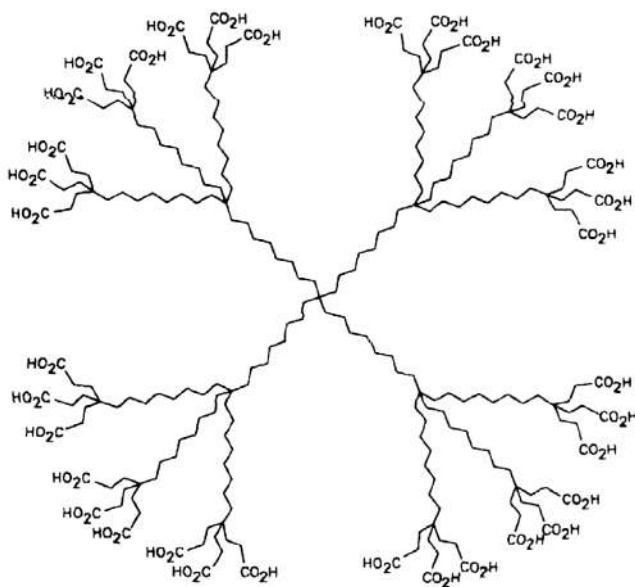


Рис. 5.22. Дендритная мицелла с внутренней структурой из гидрофобных углеводородных цепей, изображенных волнистыми линиями, и гидрофильными кислотными группами $-\text{COOH}$ по периметру

выступают группы органических кислот ($-\text{COOH}$). Также были синтезированы и обращенные дендритные мицеллы с гидрофильной внутренней частью и гидрофобной периферией.

В заключение рассмотрим пример блок-сополимера, из которого можно сформировать покрытие, изменяющее химические свойства подложки. Блок-сополимер образуется из двух связанных друг с другом сегментов. Один из них — полилактидный полимер с двойной полимеризуемой концевой связью, а второй — полиэтиленгликолевый полимер с ацетальной функциональной группой $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ на его внешнем конце, как показано в центральной части рис. 5.23. Полилактидные компоненты взаимодействуют с подложкой, а полиэтиленгликолевые сегменты образуют наружный слой (верхняя часть рис. 5.23). После такой модификации подложки концевые функциональные группы полиэтиленгликолевых сегментов могут специфическим образом реагировать с определенными протеинами. Нижняя часть рисунка показывает

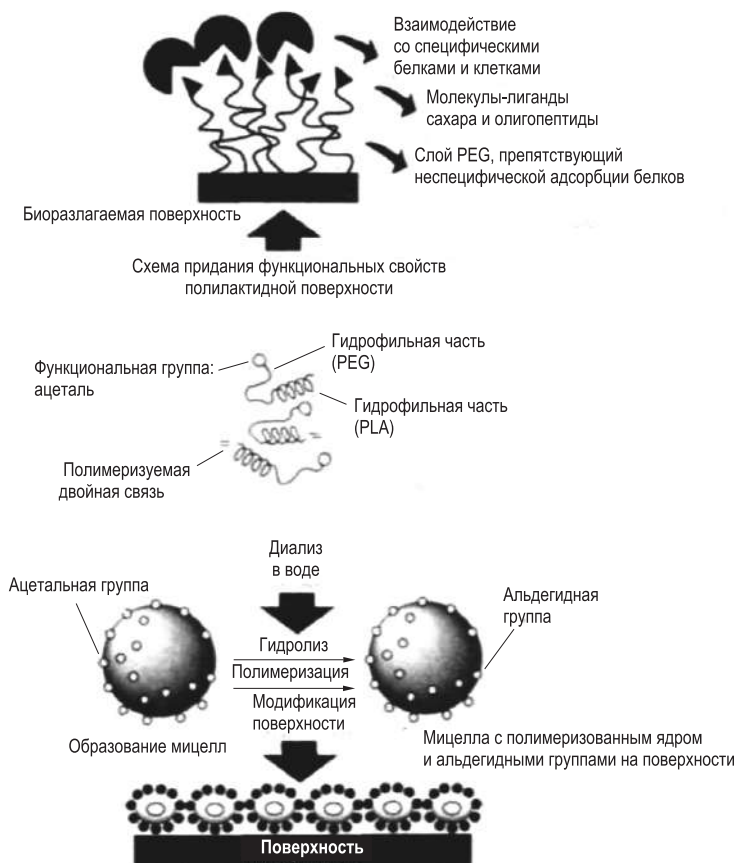


Рис. 5.23. Схема модификации поверхности агрегатами блок-сополимера на основе полилактида (PLA)/полиэтиленгликоля (PEG). Верхняя часть рисунка показывает, как эти сополимеры образуют PEG-слой, препятствующий неселективной адсорбции белков. В центральной части рисунка изображена структура молекул блок-сополимера PLA-PEG. Внизу показано, как эти сополимеры образуют мицеллы, покрывающие и модифицирующие поверхность

как диализ, или разделение на мембране в водной среде, применяется для образования сферических мицелл из блок-сополимера с ацетальными или альдегидными ($-\text{CHO}$) функциональными группами на поверхности. Затем мицеллы можно использовать для модификации поверхности, как показано на рисунке.

Для изучения альдегидных ($-\text{CHO}$) групп на поверхности сополимера применялся электронный парамагнитный резонанс

нанс (ЭПР). В качестве спиновой метки брали соединение на основе 2,2,6,6-тетраметил пиперидиноксила, сокращенная формула которого приведена на рис. 5.24. Спектральная характеристика спиновой метки, состоящая из трех характерных ЭПР-линий (спектр *a* на рисунке), показывает присоединение

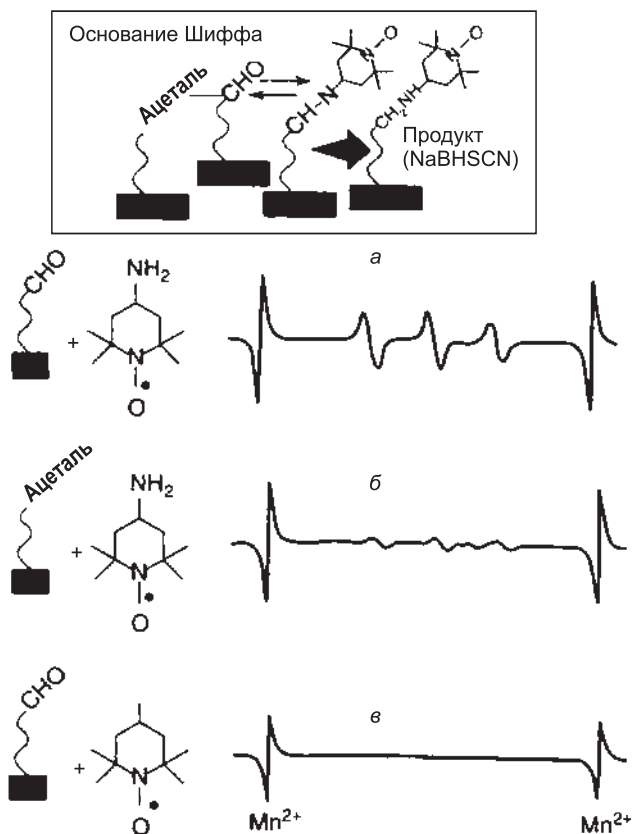


Рис. 5.24. Спектры электронного парамагнитного резонанса PEG-PLA поверхности, содержащей ацетальные или альдегидные группы, полученные в результате введения спиновой метки TEMPO, которая дает характерный триплет линий в ЭПР-спектре. Спектры показаны для трех случаев: *a* — когда альдегидная поверхность взаимодействует с 4-амино-TEMPO; *б* — когда ацетальная поверхность взаимодействует с 4-амино-TEMPO; *в* — когда альдегидная поверхность взаимодействует с TEMPO, в котором отсутствует аминогруппа —NH_2 . Интенсивные линии на расстоянии 90 мТл друг от друга по краям ЭПР-спектров возникают из-за наличия ионов Mn^{2+} , специально вводимых для калибровки горизонтальной оси

спиновой метки ТЕМРО к альдегидной группе на конце РЕГ-сегмента на поверхности. В случаях, когда ацетальная поверхность была обработана ТЕМРО до замещения ацетальных групп альдегидными, ЭПР-триплеты были очень слабыми (спектр б), вероятно, вследствие прямой физической адсорбции молекул ТЕМРО на поверхности. Рис. 5.24, в показывает, что ЭПР-сигнал спиновой метки не появляется, если альдегидную поверхность обрабатывать разновидностью ТЕМРО, в которой отсутствует аминогруппа ($-\text{NH}_2$). На верхней части рисунка можно видеть, как молекула ТЕМРО связывается с альдегидной ($-\text{CHO}$) группой, расположенной на конце этиленгликольного сополимерного сегмента.

5.5. Биологические наноструктуры

Традиционно наночастицы или наноструктуры определяют как объекты в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. Таким образом, многие биологические материалы классифицируются как наночастицы.

Бактерии, интервал размеров которых находится между 1 и 10 мкм, принадлежит миру мезоскопических масштабов, в то время как *вирусы* с размерами от 10 до 200 нм находятся в верхней части диапазона наночастиц.

Белки, размеры которых обычно лежат между 4 и 50 нм, находятся внизу нанометрового диапазона. Строительные блоки белков — 20 аминокислот, имеют размеры около 1 нм каждая, что находится вблизи нижней официальной границы наноструктур. В природе встречается более 100 аминокислот, но только 20 из них используются организмами при синтезе белков. При формировании молекулы белка они последовательно соединяются друг с другом прочными пептидными химическими связями и образуют длинные полипептидные цепи, содержащие сотни, а в некоторых случаях — тысячи аминокислот. Иногда их можно уподобить нанопроволокам. В результате изгибов и сворачивания полипептидные наноцепи упаковываются в сравнительно небольшой объем, соответствующий полипептидной наночастице с типичным диаметром в диапазоне 4–50 нм. Таким образом, *белок — это наночастица*, которая представляет собой упакованную определенным образом полипептидную наноцепь. Генетический материал — дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) — также имеет

структуру упакованной наноцепи. Ее строительные блоки — 4 нуклеотида, которые связываются в длинные двойные спиральные наноцепи. У человека ДНК содержат последовательности около 140×10^6 нуклеотидов. Таким образом, молекула ДНК — двойная наноцепь, 2 нуклеотидные наноцепи закручены относительно друг друга с периодом 3,4 нм и диаметром 2 нм. Упаковываясь в хромосому длиной около 6 мкм и шириной 1,4 мкм, ДНК вынуждена многократно скручиваться и складываться. Сама по себе хромосома не настолько мала, чтобы считаться наночастицей, поскольку ее размеры лежат в мезоскопическом диапазоне.

Для более полного охвата темы частиц нанометровых размеров, вовлеченных в построение биологических структур, рассмотрим как типичный объект человеческое сухожилие, указывая в скобках характерные размеры структурных единиц. Назначение сухожилия — прикрепление мускула к кости. С точки зрения биологии, основная строительная единица сухожилия — совокупность аминокислот (0,6 нм), образующих желатиноподобный белок, называемый *коллагеном* (1 нм), который свивается в тройную спираль (2 нм). Затем следует тройная последовательность волокнистых или фибриллярных наноструктур: микрофибриллы (3,5 нм), субфибриллы (10–20 нм) и собственно фибриллы (50–500 нм). Масштабы двух последних структурных уровней, а именно групп волокон, называемых связкой (50–300 мкм) и собственно сантиметровых сухожилий лежат далеко за пределами нанометрового диапазона размеров. Размер связки считается мезоскопическим, а сухожилия — макроскопическим. Поскольку наименьшая аминокислота, глицин, имеет размер около 0,42 нм, а некоторые вирусы достигают 200 нм, по-видимому, уместно номинально определить биологические наноструктуры как находящиеся в этом диапазоне.

Существует множество способов определения или оценки размерных параметров d основных биологических строительных блоков, т.е. аминокислот для белков и нуклеотидов для ДНК.

Если известна кристаллическая структура строительного блока, и кристаллографическая элементарная ячейка содержит n молекул, тогда можно разделить объем ячейки на n и взять кубический корень от результата для получения среднего размера:

$$d = \left(\frac{V_U}{n} \right)^{1/3} . \quad (5.19)$$

Если кристаллическая структура орторомбическая (см. § 3.3), тогда элементарная ячейка — прямоугольный параллелепипед длиной a , шириной b и высотой c с объемом $V_U = a \cdot b \cdot c$, что дает для среднего размера молекулы $d = (a \cdot b \cdot c/n)^{1/3}$, где n — число молекул в ячейке. В типичном случае n равно 2 или 4. Для высокосимметричного тетрагонального случая в этом выражении $a = b$, а в кубическом случае при $n = 1$ имеет место особый результат: $a = b = c = d$. Можно также получить размер молекулы путем ее реконструкции на основе известного атомного состава, а также длин и углов между химическими связями составляющих ее атомов.

Другой распространенный путь определения размера биологической молекулы заключается в ее наблюдении в электронный микроскоп, который может обеспечивать изображения, полученные при различных ориентациях молекулы. Этот подход в особенности полезен для больших наноразмерных объектов, таких, как белки и вирусы. На рис. 5.25 показаны схемы форм четырех хорошо известных белков с размерами в диапазоне от 4 до 76 нм.

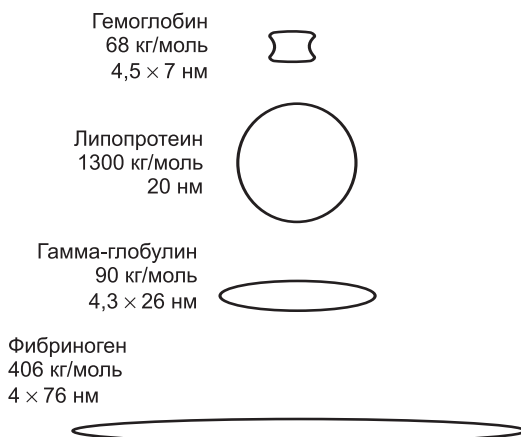


Рис. 5.25. Приблизительные размеры и молекулярные массы 4 белков

Для вычисления плотности аминокислот и белков могут быть использованы кристаллографические данные. Для аланина, глицина, валина и воды они составляют 1,43; 1,607; 1,316 и 1 г/см³ соответственно. Структура белков менее компактна, следовательно, для них характерны меньшие значения ρ , чем для составляющих их аминокислот. На основании этих соображений можно получить следующее приближенное выражение:

$$d = 0,12(M_w)^{1/3}, \quad (5.20)$$

которое будет далее использоваться для оценки размеров биологических макромолекул. Например, белок гемоглобин с молекулярной массой $M_w = 68\,000$ г/моль имеет характерный размер $d = 4,8$ нм, находящийся в пределах диапазона размеров наночастиц.

Скрученная система полипептидных наноцепей в компактной структуре белка удерживается слабыми водородными и дисульфидными ($-S-S-$) связями, которые могут быть частично оборванными. Между полипептидными сегментами наноцепей остается пустое пространство, так что плотность белка меньше, чем плотность составляющих его аминокислот в кристаллическом состоянии. Это может привести к недооценке размера белка, полученного по уравнению (5.20). Если известна молекулярная масса белка и объем, определенный по данным электронной микроскопии, тогда плотность ρ (в г/см³) может быть определена по формуле

$$\rho = 0,001661 \frac{M_w}{V}, \quad (5.21)$$

где молекулярная масса M_w измеряется в граммах, деленных на моль, а объем V — в кубических нанометрах.

В табл. 5.2 приведен список молекулярных масс и характерных размеров некоторых биологических наночастиц, а в табл. 5.3 — размеры биологических структур и объектов, которые лежат в области микрометров, т.е. слишком велики для отнесения их к классу наночастиц. Все аминокислоты имеют общую структуру, изображенную на рис. 5.26, с кислотной или карбоксильной группой ($-COOH$) на одном конце, соседним атомом углерода, связанным с атомом водорода, аминогруппой $-NH_2$ и группой R, определяющей конкретную аминокислоту. На рис. 5.26 представлены также структуры шести аминокислот, включая самую маленькую — глицин, для которой

группа R — это просто атом водорода H, и самую большую — триптофан, в котором R — сопряженное двойное кольцо.

Таблица 5.2. Типичные размеры различных биологических объектов в нанометровом диапазоне

Тип	Вещество	M_w , г/моль	Размер d , нм
Аминокислоты	Глицин (наименьшая аминокислота)	75	0,42
	Триптофан (наибольшая аминокислота)	246	0,67
Нуклеотиды	Цитозин фосфат (наименьшая аминокислота ДНК)	309	0,81
	Гуанин фосфат (наибольшая аминокислота ДНК)	361	0,86
	Аденозин трифосфат (АТФ, источник энергии)	499	0,95
Другие молекулы	Стеариновая кислота $C_{17}H_{35}CO_2H$	284	0,87
	Хлорофилл растений	720	1,1
Белки	Инсулин, полипептидный гормон	6000	2,2
	Гемоглобин, переносчик кислорода	68 000	7,0
	Альбумин, белок яиц	69 000	9,0
	Эластин, конструкционное вещество клеток	72 000	5,0
	Фибриноген, свертывающий кровь	400 000	50
	Липопротейн, переносчик холестерина (сферич.)	1 300 000	20
	Рибосома (в которой происходит синтез белка)		30
	Гранулы гликогена в печени		150
Вирусы	Вирус гриппа		60
	Вирус табачной мозаики, длина		120
	Бактериофаг T2		140

Рассмотрим несколько типичных белков.

Белок *гемоглобин*, упоминаемый ранее, состоит из 4 полипептидов, каждый из которых содержит последовательность около 300 аминокислот и гем-молекулу ($C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$). Атом железа в геме — это место присоединения молекулы O_2 к гемоглобину, переносящему кислород к тканям тела. Красное кро-

вяное тело (эритроцит) содержит около 250 млн молекул гемоглобина, так что каждая такая клетка способна переносить около 1 млрд молекул кислорода.

Таблица 5.3. Типичные размеры различных биологических объектов в мезоскопическом диапазоне

Тип	Объект	Размер d , мкм
Органеллы (структуры в клетках, находящиеся вне ядра)	Митохондрия, где при дыхании образуется АТФ	$0,5 \times 0,9 \times 3$
	Хлоропласт, где происходит фотосинтез, длина	4
	Лизосома (пузырек с ферментами для переваривания макромолекул)	0,7
	Вакуоль амебы	10
Клетки	Бактерия <i>Escheterichia</i> (<i>E. coli</i>), длина	8
	Тромбоцит крови человека	3
	Лейкоцит (белое кровяное тело) (сферич.)	8–15
	Эритроцит (красное кровяное тело) (диск.)	$1,5 \times 8$
Разное	Хромосома человека	9
	Связка в сухожилиях	50–300

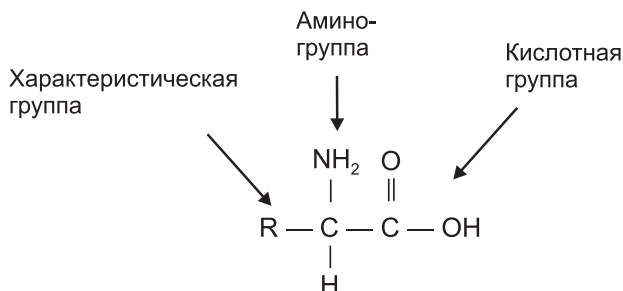


Рис. 5.26. Химическая структура аминокислоты

Коллаген составляет 21–50 % всех белков в теле млекопитающих. Это главный компонент соединительной ткани, несущий нагрузку. Он обнаружен в хрящах, костях, сухожилиях, связках, коже и роговице глаза. Волокна коллагена образуются

тройными спиралями белков, содержащих повторения трипептидных последовательностей — Gly—Pro—Xxx—, где пролин — Pro или гидроксипролин — Hpro, аминокислота — Xxx. Коллаген отличается от других белков высоким процентным содержанием аминокислот пролина (12 %) и гидроксипролина (10 %), а также содержит большие количества глицина (34 %) и аланина (10 %). Остатки пролина и гидроксипролина имеют жесткие пятичленные кольца, содержащие азот, так что коллаген не может образовывать α -спираль, но эти остатки создают изгибы в полипептидных цепочках, облегчающие формирование структуры, усиливающей такую триплетную спираль. Остатки глицина, которые имеют наименьшие размеры, облегчают плотную упаковку цепочек, удерживаемых водородными связями. Были получены искусственные гены с малярной массой от 40 до 70 кг/моль, кодирующие трипептидные последовательности, такие, как —Gly—Pro—Pro—, напоминающие природный коллаген.

Многие свойства белка *эластина* аналогичны свойствам коллагена. Он обеспечивает упругость кожи, легких, сухожилий и артерий млекопитающих. Эластин имеет белок-предшественник, называемый *тропоэластином* с молекулярной массой 72 кг/моль. Его структура состоит из повторяющихся олигопептидов — коротких полипептидов, содержащих от 4 до 9 аминокислотных остатков. Был синтезирован аналог такой цепочки, состоящей из пентапептидной последовательности — Val—Pro—Gly—Val—Gly — с обратным порядком аминокислот в дипептиде Pro—Gly. Дополнительные остатки аминокислот могут занимать пространство между витками, используя высокую гибкость разделителя — глицина. Витки объединяются в пружиноподобную структуру, которая может растягиваться более чем в 3 раза и возвращаться в первоначальное состояние без какой-либо остаточной деформации.

Гусеница шелкопряда *Bombyx mori* производит натуральный шелк, образуемый из водородосвязанных β -листов белка фиброина. Волокна листов плотно упакованы и хорошо ориентированы, что придает шелку большую прочность на разрыв. Основной повторяющийся элемент структуры волокон шелка — гексапептид —Gly—Ala—Gly—Ala—Gly—Ser—, а остатки аминокислот представлены глицином (46 %), аланином (26 %) и серином (Ser) (12 %). На основе этой гексапептидной последовательности были получены искусственные волокна со

свойствами шелка. Для синтеза белков такого типа с молекулярными массами между 40 и 100 кг/моль использовали бактерии *Escherichia coli*. Полипептидные последовательности —Arg—Gly—Asp—Ser— белка *фибронектина* и —Val—Pro—Gly—Val—Gly— эластина включались в искусственные шелковые полимеры. Первый выступал субстратом для клеточной культуры, а второй делал этот полимер более растворимым и простым в обработке. Личинка комаров-мотылей *Chironomus tentans* производит шелковидное волокно с молекулярной массой порядка 1 млн г/моль.

Для оценки осуществимости создания новых полезных белков и степени, до которой сворачивание цепочек и крупномасштабная (супрамолекулярная) организация могут контролироваться на молекулярном уровне, разработаны новые методы синтеза хорошо определенных полипептидов. Используя естественные механизмы синтеза белка в клетке, они ввели в искусственные белки неестественные аминокислоты. Под «неестественными» понимаются те аминокислоты, которые не входят в набор из 20, имеющих кодоны ДНК. Эти искусственные белки образуют складчато-цепные, слоистые или чешуйчатые кристаллы с контролируемой структурой поверхности и толщиной. Один из таких кристаллов был получен путем кристаллизации с контролируемой последовательностью путем использования гена, содержащего генетические кодовые слова для 36 повторений октапептида —(Gly—Ala)₃—Gly—Glu—, который можно ввести в бактерию *E. coli*.

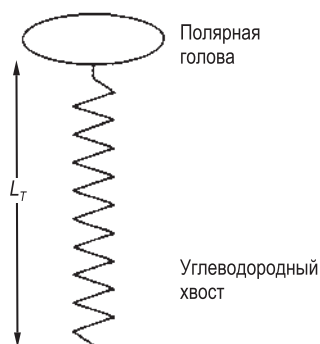


Рис. 5.27. Молекула амфифильного ПАВ с полярной головой и неполярным гидрофобным углеводородным хвостом

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) — амфифильное химическое соединение, называемое так потому, что оно содержит гидрофильную, притягивающуюся к воде головную группу на одном конце и гидрофобную, или избегающую воду (т.е. липофильную или притягивающуюся к жирам), хвостовую группу — на другом (рис. 5.27). Гидрофильная часть — полярная, с зарядом, делающим ее анионом (—),

катионом (+), амфотерным ионом (\pm) или группой неионной природы, а липофильная часть состоит из одной или иногда двух неполярных углеводородных цепей. ПАВ легко адсорбируются на границе раздела масло—вода или воздух—вода и уменьшают на ней поверхностное натяжение. Углеводородная цепь может состоять из мономера, который способен принимать участие в реакции полимеризации.

Молекула ПАВ характеризуется безразмерным параметром упаковки p , определяемым как

$$p = \frac{V_T}{A_H L_T}, \quad (5.22)$$

где A_H — площадь полярной головы; V_T и L_T — объем и длина углеводородного хвоста соответственно. Если средняя площадь сечения хвоста заметно меньше, чем головы (например, $p < 1/3$), то хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом $r > L_T$, окружающей капельку жира, взвешенную в водной среде (рис. 5.28, а). Такая структура называется *мицеллой*. Овальная или цилиндрическая мицелла (рис. 5.28, б) возникает в диапазоне $1/3 < p < 1/2$. Большие дробные значения параметра упаковки, $1/2 < p < 1$, приводят к образованию везикул, в структуре которых присутствует двуслойная поверхность, как показано на рис. 5.28, в. Например, натрий-ди-2-этилгексилфосфат может образовывать наноразмерные везикулы с $V_T \sim 0,5 \text{ нм}^3$; $L_T \sim 0,9 \text{ нм}$ и $A_H \sim 0,7 \text{ нм}^2$, что соответствует $p \sim 0,8$, лежащем в диапазоне образования везикул. Если параметр упаковки равен единице, $p = 1$, то средняя поперечная площадь сечения хвоста будет такой же, как площадь A_H головы, так что хвосты легко упаковываются на плоской границе раздела, как показано на рис. 5.28, г, или формируют двойной слой. Противоположность обычной мицеллы, названная *обращенной мицеллой*, встречается при $p > 1$ для ПАВ на поверхности шарообразной капли воды в масле (рис. 5.28, д).

Эмульсия — мутная коллоидная система капель микронных размеров одной несмешивающейся жидкости, диспергированной в другой (как, например, масло в воде). Ее можно создать энергичным взбалтыванием или перемешиванием. Эмульсия является термодинамически неравновесной системой, потому что капли имеют тенденцию к коагуляции и росту со временем. В присутствии ПАВ частицы с размерами до 100 нм могут самопроизвольно образовывать термодинамически рав-

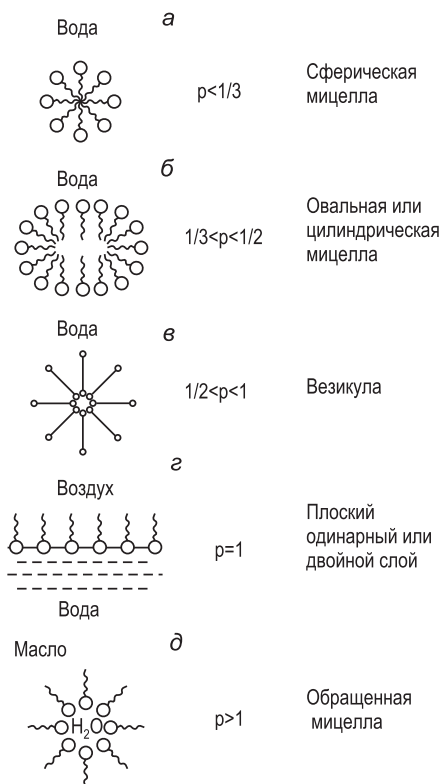


Рис. 5.28. Схема структур, образованных амфифильными молекулами на границе раздела вода — масло или вода—воздух для различных значений параметра упаковки p (а—д)

новесную прозрачную микроэмульсию, которая способна существовать длительное время. Молекулы ПАВ в растворителях упорядочиваются различными путями, зависящими от их концентрации. При низких концентрациях они адсорбируются на поверхности раздела воздух—вода. Выше определенной концентрации, называемой *критической мицеллярной концентрацией*, может образовываться динамическое равновесие между свободными молекулами ПАВ и мицеллами с размерами от 2 до 10 нм, которые непрерывно собираются и распадаются с характерными временами жизни от микросекунд до секунд. Синтетические ПАВ с более объемистыми гидрофобными группами, означающими большие параметры упаковки,

образуют протяженные двойные слои, которые могут замыкаться на себя с образованием везикул (обычно сферических). Эти структуры возникают при концентрациях выше критической везикулярной. Время жизни везикул обычно измеряется неделями или месяцами, так что они гораздо стабильнее мицелл.

Если везикулы образуются природными или синтетическими фосфолипидами, они называются *однослойными липосомами*, т.е. такие липосомы содержат только один бислой.

Фосфолипид — это жироподобное вещество, содержащее фосфор в форме фосфорной кислоты, которая функционирует как структурный компонент мембраны. Главная часть липида гидрофобна, а фосфатная группа — гидрофильна. Гидратация вызывает их самосборку в однослойные липосомы. Механическое возмущение этих однослойных липосом может преобразовать их в многослойные, состоящие из концентрических двойных слоев.

Однослойные липосомы имеют диаметр от нанометров до микрон с двойными слоями толщиной 5–10 нм. В однослойные липосомы можно ввести белки для изучения их функций в среде, напоминающей таковую в фосфолипидных двойных слоях в живой клетке.

Если применяются полимеризуемые ПАВ, например содержащие акрилатные, акриламидные, аллильные ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), диаллильные, метакрилатные или винильные группы ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), то возможна полимеризация. Характерное время их полимеризации обычно меньше, чем время жизни везикулы, в результате образуется тот же полимер, который обычно получается из мономеров, составляющих ПАВ. Напротив, времена жизни мицелл, как правило, короче, чем характерные времена процессов полимеризации, и в результате конечный продукт может значительно отличаться от ожидаемого для таких исходных материалов. Обнаружено, что ПАВ с химически высокоактивными группами, такими, как акриламид или стирол, образуют полимеры с молекулярными массами, превышающими миллионы г/моль, а ПАВ с полимеризуемыми группами низкой химической активности, такими, как аллил, образуют много меньшие частицы, размеры которых могут быть близки к диапазону размеров мицелл до полимеризации.

Мицеллы и бислойные липосомы имеют множество применений в химии и биологии. Мицеллы могут способствовать

диспергированию нерастворимых органических соединений в мыльных растворах и облегчать их удаление с поверхностей. Аналогичную роль мицеллы играют в пищеварении, делая жирные кислоты, фосфолипиды, холестерин и некоторые витамины (А, D, Е и К) водорастворимыми, что позволяет пищеварительной системе легче перерабатывать их и усваивать. Липосомы могут заключать в себе ферменты и в соответствующее время распадаться, освобождая последние для выполнения своих функций, например катализа пищеварительных процессов.

Многие биологические мембраны, такие, как плазматическая мембрана красной кровяной клетки (эритроцита), состоят из белков и липидов. Много липидного материала представлено фосфолипидами и холестерином, который образует двойной слой с параметром упаковки $p \sim 1$. Общая структура плазматической мембраны — двойной липидный слой, образованный самосборкой молекул липидов типа, показанного на рис. 5.29. С внешней стороны двойного слоя находятся гидрофильные фосфогруппы PO_3^{2-} фосфолипидов, которые контактируют с водным раствором плазмы крови, окружающим красную кровяную клетку. Липофильные группы находятся внутри и направлены к взвеси молекул гемоглобина, заполняющей красные кровяные клетки. Из рисунка видно, что большая часть мембраны состоит из цепочек жирных кислот фосфолипидов и вкраплений холестерина. Рисунок также

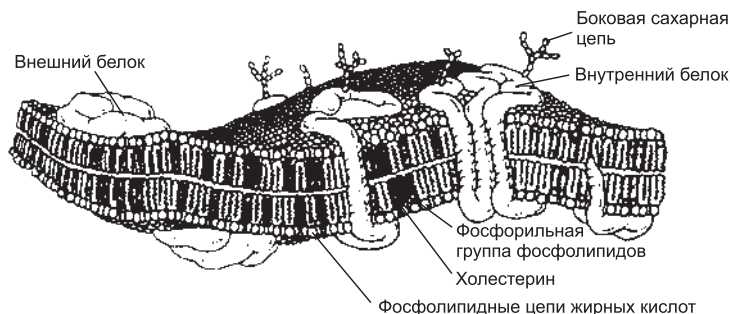


Рис. 5.29. Схема структуры плазматической мембраны. Фосфолипиды упорядочиваются в двойной липидный слой с гидрофильными фосфогруппами снаружи и липофильными цепями жирных кислот внутри. Также присутствуют параллельные слоям включения холестерина. Кроме того, мембрана содержит сильносвязанные собственные белки, которые проходят через двойной липидный слой, и слабосвязанные белки на внешней стороне. На поверхности также находятся сахарозные цепи некоторых внутренних белков

показывает, что плазматическая мембрана содержит внешние белки, лежащие на поверхности, интегральные белки, проникающие через двойной слой, и сахарные боковые цепи, прикрепленные снаружи.

Биометрика заключается в исследовании искусственных структур, имитирующих найденные в биологических системах. Это включает крупномасштабную или супрамолекулярную самосборку для построения иерархических структур, подобных тем, которые обнаруживаются в природе. Данный подход был применен в разработке технологий создания пленок способом, подражающим последовательному адсорбированию материалов в природе, с помощью которого осуществляется биоминерализация поверхностей. Процесс биоминерализации состоит во включении неорганических соединений, например кальцийсодержащих, в мягкие живые ткани для их преобразования в более твердую форму. Кости содержат, например, множество палочкообразных неорганических кристаллов с характерными диаметрами 5 нм и длинами в пределах от 20 до 200 нм.

Кинетика самосборки многих таких пленок, участвующих в биоминерализации, может быть приблизительно смоделирована первоначальным объединением (димеризацией) двух мономеров с низкой константой равновесия $K_D = C_D/(C_F)^2$:



с последующим поэтапным добавлением следующих мономеров с гораздо большей константой равновесия $K = C_{n+1}/C_F C_n$:



Эти две константы и определяют скорость реакции. Для рассматриваемого случая $K_D < K$ и концентрация свободных, или несвязанных, мономеров C_F всегда остается ниже критической концентрации $C_0 = 1/K$, т.е. $C_F < C_0$. Когда общая концентрация свободных и полимеризованных мономеров C_T удовлетворяет условию $C_T < C_0$, концентрация свободных мономеров C_F увеличивается с ростом C_T . Когда достигается достаточно высокая концентрация ($C_T > C_0$), образуются и растут агрегаты, что приводит к дальнейшему увеличению C_T . По аналогии с этой моделью кинетика самосборки часто включает этап медленного образования димера с последующими этапами быстрого роста, когда $K_D < K$.

Многослойные тонкие пленки часто встречаются в биологических объектах, например структурные цвета у насекомых, изменяющиеся при сжатии, высыхании или разбухании пленки. Так, клетки чешуек некоторых бабочек могут иметь радужный многоцветный вид благодаря оптической интерференции в тонких пленках, или ламелях, образованных из секрета волокон, осаждающегося на клеточных стенках.

Биоминерализация клеток моллюсков начинается с отложения слоев органического материала с тем, чтобы потом на него и в его поры можно было осаждать карбонат кальция и наращивать слои CaCO_3 . Белки раковины моллюска, содержащие высокие концентрации отдельных аминокислотных остатков, контролируют образование покрытия из карбоната кальция, и эти белки можно изменять для изменения морфологии наслоений. Множественные слои собираются в определенной последовательности. Они могут иметь органическую природу или содержать кристаллы кальцита ромбоэдрической разновидности или кристаллы арагонита орторомбической разновидности. Изготовление искусственных многослойных тонких пленок дает возможность моделировать некоторые аспекты этих природных процессов биоинтерализации, хотя получающиеся таким образом пленки сами по себе не имеют близкого сходства с пленками моллюсков. Рассмотрим, напри-

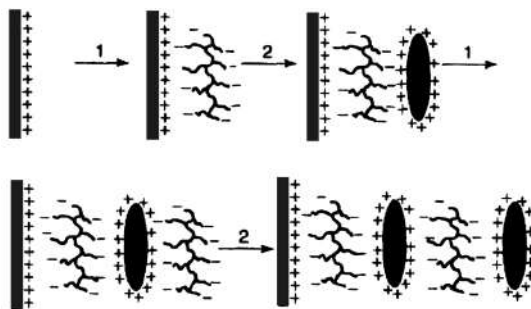


Рис. 5.30. Схема последовательного процесса адсорбции при образовании полиионной пленки. Верхний рисунок показывает положительно заряженный субстрат (слева), адсорбировавший отрицательно заряженный полиэлектролит при погружении в раствор отрицательно заряженного электролита (в центре), и затем адсорбировавший положительно заряженный слой из раствора положительно заряженного электролита (справа). Нижний рисунок показывает еще 2 дополнительных шага в процессе последовательной адсорбции

мер, положительно заряженный субстрат, помещенный в электролит, содержащий отрицательные ионы, которые могут переносить электрический ток. Положительно заряженный субстрат притягивает отрицательные ионы, адсорбируемые на его поверхности, с образованием структуры, называемой *поли-ионным слоем* (рис. 5.30). Этот слой промывается и высушивается, а затем помещается в другой раствор электролита, из которого на него осаждается второй, положительный слой. Процесс последовательной адсорбции для образования многослойных перемежающихся положительно и отрицательно заряженных полиионных слоев можно повторять, как показано на рисунке. Наслоение управляется изменением типов электролитов.

ГЛАВА 6. НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ, НАНОБИЗНЕС

6.1. Электроника и информационные технологии

Выше уже говорилось о том, что сейчас нанотехнологии позволяют изготавливать полупроводниковые элементы с точностью размеров до 35–100 нм. Верхняя граница этого диапазона (100 нм) соответствует условиям разработанного в Японии проекта «на завтра», однако диапазон 35–50 нм пока практически используется очень мало. Именно этот диапазон размеров представляет существенный интерес для применения новых принципов и методов производства, поскольку включает в себя различные технологии, связанные с углеродными нанотрубками и возможной «самоорганизацией атомов». В данной области величин можно ожидать создания совершенно новых устройств (типа упоминавшихся выше одноэлектронных переключателей) с новыми характеристиками, огромными объемами памяти и очень низким энергопотреблением.

Развитие Интернета требует от нас не только включения в него иероглифической системы записи информации (как, впрочем, и всех других видов письменности), но и приобщения к звуковой или графической информации в очень больших объемах, что связано с передачей зрелищ, масс-медиа и т.п. Обычно последним словом современной техники в этой области выступает плотность записи на магнитных дисках. В новейших типах дисков уже достигнута достаточно высокая степень плотности записи и «однородности» записывающей среды, однако переход к НТ обещает повышение плотности записи примерно в 1000 раз.

Нанотехнология позволит создать материалы с «молекулярным распознаванием» и организовать массовое производство биодатчиков, способных длительное время осуществлять мониторинг среды или организма. В настоящее время ученые заняты проблемой имплантации или «вживления» биодатчиков в организм человека для непрерывного контроля над составом и состоянием тканей организма (например, для измерения уровня содержания инсулина в крови и т.п.). Изучается возможность создания биодатчиков для ранней диагно-

стики некоторых заболеваний, осуществления простых профилактических операций и т.д. Все эти задачи имеют прямое отношение к передаче или переработке информации.

Оптическая передача информации. В связи с рассмотренными выше задачами, для создания устройств и линий связи быстрой передачи оптической информации ведутся интенсивные исследования возможностей оптической техники на нанометровом уровне. Сейчас скорость такой передачи соответствует примерно 40 Гбит/с, однако ее можно легко довести до 160 Гбит/с.

Возможности радиопередачи информации. Создаваемые на основе НТ электронные устройства связи будут иметь характерные размеры 30–50 нм, что позволит повысить скорость передачи примерно в 300 раз и довести ее до 10 Гбит/с (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Возможности применения наноприборов в полупроводниковых информационных технологиях

Электроника для информационных технологий	Намечаемые цели и возможности НТ	Экономические и социальные последствия внедрения НТ
1	2	3
Полупроводниковая техника	Трехмерные структуры УНТ Запоминающие устройства нового типа (одноэлектронная память и т.п.)	Значительное снижение энергопотребления микропроцессоров (примерно в 1 тыс. раз) Резкое увеличение объема памяти запоминающих устройств (в тысячи или даже сотни тысяч раз)
Техника хранения информации	Создание терабитовых запоминающих устройств	Возрастание объема работы информационных сетей к 2010 г. (примерно в 1 тыс. раз)
Биодатчики	Материалы, способные к «молекулярному распознаванию» Объединение датчиков с ДНК-чипами Создание чипов с набором генов, белков, клеток и различных тканей Введение датчиков в организм	Дальнейшая демократизация общества; рост благосостояния; защита окружающей среды; развитие систем медицинского обслуживания и т.д. Развитие систем ранней диагностики и предупреждения заболеваний Снижение расходов на медицинское обследование

Окончание табл. 6.1

1	2	3
Биодатчики	Контроль за состоянием организма (состав крови, состояние клеток и т.п.) Лаборатории на чипе (анализ микроколичеств вещества и микрообразцов) Персональные информационные терминалы	Революционные изменения в организации здравоохранения и охраны окружающей среды Развитие систем «лечения в домашних условиях» Развитие систем социальной защиты инвалидов
Устройства нового типа	Прогресс в информационных технологиях	Социальные проблемы создания больших информационных сетей
Устройства сетевой связи	Оптическая передача информации Разработка устройств оптической связи и создание так называемых модулей Развитие фотоники (к 2010 г.) Радиопередача информации Создание модулей радиопередачи информации типа «передатчик—приемник» Развитие техники «адаптивных» антенн	Значительный прогресс в информационных технологиях и системах оптической связи (фотоника, волноводы и т.д.) Развитие централизованных и локальных сетей; разработка систем доступа к базам данных, обмена информацией и т.п. Повышение скорости передачи данных электронными и оптическими средствами от 40 до 160 Гбит/с Прогресс в информационных технологиях, связанный с радиопередачей информации (электронные устройства со сверхширокой полосой пропускания) Повышение скорости передачи информации от 30 Мбит/с до 10 Гбит/с

В 1987 г. группа Танга в *Kodak* впервые заявила о том, что органические молекулы можно использовать для непосредственного и эффективного получения света из электричества. Устройства, открытые Тангом, получили название *органических светодиодов*. Считается, что в будущем они позволят освещать приборные панели автомобилей, экраны компьютеров, а также создавать комнатное освещение.

Более поздние работы ученых со всего мира показали достаточно отчетливо, что использование данных светодиодов в наномасштабе позволяет сильно выиграть в эффективности, управлении, стоимости и времени жизни.

Использование электричества для получения света, как это происходит в органических светодиодах, является, по сути, процессом, обратным природному фотосинтезу. Электричество используется для получения света в светоизлучающих структурах, а в фотоэлементах свет поглощается для получения электричества. Обе области являются весьма важными и широко исследуются в нанонауке.

Если бы можно было автоматизировать человеческие действия в лаборатории и сжать пространство, лабораторию можно было бы сделать потрясающе компактной и эффективной. В некоторых случаях вся лаборатория уместится на микрочипе. Сокращая расходы и служебные издержки, можно не только сделать исследование проще, быстрее и дешевле, но и получить возможность одновременного проведения сотен, даже тысяч исследований. Данная идея легла в основу развивающейся технологии, уместно названной «лаборатория на чипе» (рис. 6.1). На первый взгляд, данные миниатюрные автоматизированные лаборатории выглядят, как их электронные собратья, и обычно создаются на кремниевых поверхностях,

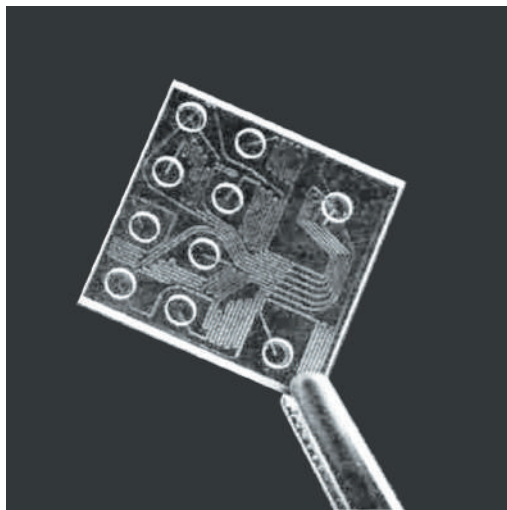


Рис. 6.1. «Лаборатория на чипе»

а крошечные ячейки связываются микроскопическими или наноскопическими связями. Отличие заключается в том, что в «лаборатории на чипе» связи не всегда проводят электричество. По многим из них течет жидкость из крохотных резервуаров, имплантированных в чип при производстве. Функциональные ячейки также отличаются. На микрочипе могут быть ячейки памяти и логические элементы, но в «лаборатории на чипе» — часто смешивающие элементы, резервуары и биологические или химические реакторы.

Производство «лаборатории на чипе» происходит с использованием накатанных кремниевых технологий, включая литографию и травление. Однако «лаборатория на чипе» отличается от электронных чипов, поскольку элементы необходимо проектировать в трех измерениях, а не в двух.

Причина использования трехмерного проектирования состоит в том, что, хотя электричество может идти по плоскому проводу, вода не может течь по сплюснутому шлангу. Трехмерное кремниевое производство не настолько хорошо понятно, как двухмерное, и некоторые пластики и другие материалы, требуемые для работы с жидкостями, отличаются от материалов, необходимых для работы с электричеством. Данные вопросы делают производство «лабораторий на чипе» активной областью инженерных разработок.

Другими ключевыми концепциями создания «лабораторий на чипе» являются микрожидкости и наножидкости — подходы к управлению движением жидкости по каналам, имеющим микроскопические или наноскопические размеры. Когда объемы жидкости очень маленькие, жидкость нельзя просто протолкнуть, используя насосы или вентили, поскольку так нельзя добиться требуемой точности и такие небольшие движущиеся части будет очень сложно спроектировать и ввести в чип. Поэтому в «лабораториях на чипе» используются две техники: электрофорез и электроосмос. Они работают при приложении разности потенциалов вдоль канала в направлении, в котором должна течь жидкость.

При *электрофорезе* данное напряжение взаимодействует с ионами, распределенными в жидкости, толкая их с кулоновскими силами. При использовании данного подхода ионы в жидкости движутся со скоростями, обратно пропорциональными их массе, разделяясь, поскольку более легкие частицы движутся быстрее, а более тяжелые — медленнее. Такое разде-

ление по массе объясняет, почему электрофорез полезен при анализе составов и анализе ДНК.

Электроосмос — наличие зарядов на стенках канала, которые взаимодействуют с тонким слоем ионов и местом перехода стенка—жидкость. При этом вся масса жидкости движется с одинаковой скоростью, как пробка по трубе.

Применяя описанные подходы для перемещения жидкости по смешивающим элементам и реакторам, можно точно контролировать взаимодействие, и «лаборатория на чипе» становится реальностью. Ученые надеются, что данные чипы удастся довести до такого уровня, когда они будут использоваться в жизненно важных приложениях, так что доктор сможет сделать пациенту немедленный анализ крови или любого другого предоставленного образца. Данные «лаборатории» могут также использоваться для доставки лекарств, особенно если лекарство нужно вводить в течение длительного промежутка времени в ответ на меняющуюся химию организма (например, как при диабете).

В будущем, возможно, «лаборатории на чипе» будут служить основой ДНК-компьютеров, поскольку в ранних экспериментах в этой области требовались всего лишь микролитры (миллионная часть литра) раствора, но, чтобы получаемые результаты были полезными, необходим полномасштабный анализ. «Лаборатория на чипе» может также использоваться в экспериментах на орбитальных станциях, где вопрос экономии пространства стоит, действительно, остро.

Уменьшение характерных элементов до наноразмеров позволяет отодвинуть проблемы еще на несколько поколений чипов, но НТ также предлагает несколько путей, чтобы добиться даже еще более значимых результатов. Другие направления — *квантовые вычисления с использованием квантовых свойств частиц*. Одно из направлений связано также с универсальным электроном.

Помимо таких свойств, как масса и заряд, электрон обладает квантовыми свойствами, одно из которых называется *спином*. В данном случае не важно, что такое спин на самом деле. Важно то, что он может иметь значение $+1/2$ или $-1/2$ и что им можно манипулировать определенным образом. При обсуждении квантовых вычислений удобнее считать, что спин принимает значения не $+1/2$ и $-1/2$, а двоичные: пусть $+1/2$ соответствует двоичной единице, а $-1/2$ — двоичному нулю. Предположив, что значение спина можно контролировать, допустим,

что электрон представляет собой наименьшую единицу цифровой информации — 1 бит. Поскольку поведение квантовых компьютеров несколько отличается от поведения обычных, строго называть эту единицу битом нельзя, поэтому введем специальный термин К-бит (от «квантовый бит»).

Законы квантовой механики открывают ряд возможностей для К-битов. Никакие вычисления не могут предсказать значение, пока его не измерить, а измеренное значение фиксируется. До этого момента К-бит ведет себя частично как 0 и частично как 1, и правильнее будет представлять его как 0 и 1 вместе (что в квантовой механике называется *суперпозицией состояний* 0 и 1).

Хотя спин не определен, пока его не измерили, его можно изменить, используя свет специальных частот. Этот свет, а также то, как он приложен и поляризован, является аналогом программы для квантового компьютера. Однако состояние К-бита (1 или 0) не определено в процессе выполнения программы, поскольку пока еще не измерено. Следовательно, данная программа эффективно выполняется как будто К-бит имеет оба значения, т.е. параллельно выполняются две цепочки вычислений. К-биты также могут связываться друг с другом; так что состояние одного влияет на состояние другого. Данный процесс называется *связыванием* и является ключом к получению компьютеров, имеющих более 1 К-бита.

Описанная возможность параллельного выполнения программ представлена как ключ ко множеству интересных задач в информатике.

Большинство криптографических технологий основано на идее, что большие числа очень сложно разложить на простые множители. Обычному компьютеру может потребоваться очень много времени, чтобы «взломать» коды. Квантовые вычисления могут все изменить — выполняя разложение параллельно, данные коды можно будет «ломать» легко и просто. Этот пример иллюстрирует операции, которые не просто выполняются быстрее с помощью квантового компьютера, они становятся возможными; объясняет, почему квантовые вычисления считаются такими важными, ведь криптография — ключ ко всей цифровой безопасности.

Другой пример сферы, в которой выгодно применение квантовых компьютеров, — поиск в базе данных. Однако в построении квантовых компьютеров существует и множество сложных задач, причем большинство из них касается связыва-

ния. Чем больше электронов связаны, тем больше вероятность, что какой-то проходящий космический луч или другое внешнее явление коснется одного из них и сделает ложными все вычисления. Данный процесс называется *декогерентностью*.

В настоящее время созданы квантовые компьютеры с несколькими К-битами, но маловероятно, что, используя известные методы, удастся построить компьютеры с более чем 10 К-битами. Один из подходов, который может помочь значительно увеличить это число, — добавление бита четности, что применяется в электронных компьютерах для коррекции ошибок при передаче через ненадежную среду. Поскольку пробные «компьютеры в пробирках» также склонны к декогерентности после примерно 1 тыс. операций, очевидно, предстоит еще много работы. Отметим все же, что демонстрация описанных принципов и доказательство их жизнеспособности очень впечатляет.

Один из подходов к решению проблем заключается в использовании в качестве К-битов электронов в наноточках вместо электронов на отдельных атомах. При таком подходе для соединения наноточек и обеспечения связанности применяются нанопровода. Данный метод предлагает интересное решение проблемы контроля за связанностью через введение физического соединения — чего-то, что можно легко организовать для двух атомов. Также это прекрасная иллюстрация мощи наномасштаба — способность массивных материалов формировать физические устройства сталкивается с квантовыми свойствами отдельного электрона и в результате получается другой тип компьютеров.

Человеческое тело является по многим показателям крайне эффективным компьютером. Для переноса и обработки данных оно использует ДНК и ее сложную биохимию. Попытки применять те же подходы и принципы для выполнения универсальных вычислений в настоящее время составляют одну из наиболее перспективных областей в нанонауке.

ДНК имеет ряд преимуществ при использовании ее в качестве компонента компьютера. Так, в ДНК удивительная плотность данных. «Биты», или комплементарные пары оснований, пакуются в цепочки ДНК с расстоянием между парами порядка $1/3$ нм, что равносильно примерно 100 Мбит (1 млн цифровых единиц и нулей) на 1 дюйм (2,54 см) или порядка

1 бита (1 трлн битов) на квадратный дюйм. Одной этой плотности было бы достаточно, чтобы привлечь внимание производителей жестких дисков (современные плотности жестких дисков гораздо меньше), но ДНК можно эффективно уплотнить в трех измерениях, что делает ее вместимостью еще более поразительной. Использование ДНК, наверное, не станет эффективным для высокоскоростных приложений со случайным доступом, характерных в современной технологии жестких дисков, но ее потенциал с точки зрения архивирования данных огромен.

Двойная спираль ДНК также избыточна. Отдельные цепочки ДНК связывают естественные для них компоненты (цепочка, имеющая противоположное упорядочение пар оснований) в процессе, называемом *скрещиванием*. Скрещенные ДНК формируют двойную спираль, в виде которой ее обычно и изображают. Скрещивание означает, что ДНК имеет встроенную защиту от сбоев, поскольку конкретный бит данных в действительности записан в двух цепочках. Производители жестких дисков называют аналогичную возможность в своей сфере *зеркальным отражением*. Несмотря на очевидные преимущества плотности и избыточности, большинство естественных процессов считывания и копирования ДНК имеют частоту ошибок, более чем в 1 тыс. раз превышающую ошибку современных запоминающих устройств. К счастью, данные проблемы можно обойти, так что ДНК займет свое место среди запоминающих устройств следующего поколения.

Применяя естественные процессы, которые тело использует для считывания и записи генетической информации, исследователи смогли выполнять вычисления с помощью ДНК. В частности, уже демонстрировался специальный компьютер (в информатике используется термин «*конечный автомат*»), построенный на ДНК.

Возможно, простейшим примером конечного автомата является лифт в двухэтажном здании. Он имеет два состояния: «на первом этаже» и «на втором этаже». Лифт всегда находится в одном из двух состояний или движется (выполняет переход) между ними. Для понимания принципа проще всего представить лифт в двухэтажном здании, но задачу легко обобщить на любое число этажей. Итак, лифт может принимать два вероятных входа: запрос перехода на первый этаж и запрос перехода на второй этаж. Лифт «знает», что нужно делать в

любой момент времени, основываясь на текущем состоянии и текущем входе. Закодирав состояния, правила перехода и входы, можно построить компьютеры такого типа. Кроме того, если описанный принцип достаточно расширить, данные компьютеры можно будет использовать для грамматического разбора текста и сопоставления с шаблоном, а это применяется везде, от криптографии до распознавания речи.

Некоторые существующие ДНК-компьютеры работают, используя ферменты (ограниченная нуклеаза и лигаза) в качестве аппаратного обеспечения, двойную спираль ДНК как входные данные и несколько коротких молекул ДНК как правила перехода или программное обеспечение. Входная ДНК кодирует исходное состояние «с какого этажа начинать» как последовательность пар оснований, а затем входные данные (запросы этажей) как упорядоченные дополнительные последовательности пар оснований. После декодирования исходного состояния (например, «на первом этаже») машина расщепляет ДНК дальше. Расщепив ДНК, машина доходит до конца цепочки, состав которой зависит от следующей последовательности пар оснований после места обрезания, и определяет следующую введенную команду («запрос второго этажа»). В описанном устройстве только одна из возможных молекул (программное обеспечение) может прилипнуть к клейкому концу (в приведенном примере эта молекула представляет правило перехода — «перейти на второй этаж»), причем все программные молекулы имеют разную длину. При следующем расщеплении ДНК часть программной молекулы контролирует положение места расщепления, а следовательно, клейкого конца. Подобным образом регулируется состояние, и цикл «отрезать последнюю введенную информацию и связать с программной молекулой» продолжается, пока не закончится ввод или пока не будет приклеена специальная последовательность остановки, что приведет к генерации специальной, легко обнаруживаемой выходной молекулы. Выходная молекула представляет конечное состояние автомата.

Данные экспериментальные устройства с использованием ДНК имеют скорости порядка 1 млрд переходов за секунду с частотой ошибки менее 0,2 %. Такая скорость впечатляет (наравне с некоторыми компьютерами), но частота ошибок все же гораздо больше, чем у электронных компьютеров. Впрочем, ДНК-компьютер имеет перед электронным несколь-

ко преимуществ: процесс использует только одну миллиардную часть ватта мощности по сравнению с десятками ватт, потребляемыми электронными микропроцессорами. Тот факт, что электронные процессоры используют такую большую мощность, является помехой их развитию, поскольку мощность рассеивается как тепло, и процессоры могут нагреваться настолько, что это приведет к их самоуничтожению. Похоже, что для ДНК-компьютеров такая проблема неактуальна.

Низкое потребление мощности — это хорошо, но основной важной особенностью наноскопической обработки (квантовые компьютеры, аморфные компьютеры) является возможность параллельной обработки. В созданную в ДНК-формате программу можно ввести сколь угодно много входов, и все они обработаются за одно и то же время. Уже проведены первые эксперименты по одновременному выполнению 1 млрд процессов — сравните это с наибольшими суперкомпьютерами, имеющими всего несколько сотен процессоров и однозначно не помещающимися в пробирке. Возможно, как и квантовые, ДНК-компьютеры смогут найти применение лишь в узких сферах, но их эра может наступить быстрее. Технологии синтеза ДНК для получения произвольных последовательностей становятся проще.

Основной движущей силой современного интереса к НТ была *электроника*. Известно, что в электронной индустрии скоро невозможно будет улучшить технологию путем модификации текущих методов литографии чипов и нужно искать альтернативы.

Нанотехнология предлагает несколько возможных решений этой проблемы и даже позволяет ввести компьютерные технологии для облегчения жизни человека.

В то же время проникновение нанотехнологии в оптику, электронику и энергетику дает не только усовершенствованные, скоростные и минимизированные микрочипы. Представьте крошечные невидимые метки, которые могут идентифицировать все — от рождественских подарков, посылаемых по почте, до книг в библиотеке и драгоценностей, и эффективное и рациональное использование солнечной энергии, когда восстанавливаемый источник дает более дешевую энергию, чем сжигаемое ископаемое топливо, и потолки или стены, сделанные из чистого или цветного холодного света. Все данные области активно развиваются с использованием нанонауки в

сфере электроники, оптики и магнитных материалов. Это, пожалуй, «наивысшие технологии» нанонауки, поскольку они включают в себя взаимодействие НТ и высокой, или информационной, технологии.

6.2. Световая энергия и фотоэлектричество

Исключая ядерную и геотермальную энергии, все ее виды на Земле изначально приходят от Солнца. Нефть, уголь, природный газ и другое горючее топливо сформированы практически за счет одного процесса — *растительного фотосинтеза* — поглощения растениями солнечной энергии, которая также вызывает испарение воды, а следовательно, косвенно отвечает за дождь и гидроэнергетику. Кроме того, она обогревает мир и стимулирует производство биомассы, дающей пищу для всего живого. Таким образом, очевидно, что свет — основной источник энергии, а также средство связи, хранения данных и воспроизведения информации. Во всех этих сферах важны наноструктуры.

Природный фотосинтез происходит во многих организмах. Наиболее очевидными и значимыми примерами являются растения, которые используют солнечную энергию для синтеза крахмала, из которого они сделаны, и для производства кислорода. Следовательно, фотосинтез дает нам не только энергию, но и большей частью воздух, которым мы дышим.

Аппарат природного фотосинтеза — это невероятно сложный, великолепно спроектированный набор переплетенных наноструктур. В действительности, центры фотосинтеза в бактериях изучены лучше, чем центры зеленых растений. В данных бактериальных структурах несколько нанокомпонентов объединены с мембранами, как обычно, и построены клетки. Фотосинтез заключается в использовании энергии солнечного света для разделения положительных и отрицательных зарядов, которые затем преобразуются в градиенты протонных зарядов. Рекомбинация этих зарядов высвобождает энергию.

В данном процессе задействованы три основные наноструктуры: антенна, реакционный центр и структура управления зарядом мембраны. Антенна состоит из большого числа молекулярных центров поглощения света, каждый из которых поглощает энергию солнечного света и переносит ее на станцию, называемую *светособирающим комплексом*. Комплекс

состоит из колец отдельных больших молекул, обменивающихся энергией, пока последняя не будет готова к передаче по следующей наноструктуре к реакционному центру. В центре энергия используется для отделения электрона от противоположного заряда (*дырки*). Электрон удаляется на довольно большое расстояние от дырки (более чем на 2 нм) и захватывается другой наноструктурой, состоящей из атома железа и нескольких органических молекул, называемых *хинонами*. Конечный этап включает использование данного переданного заряда в электрической системе для генерации градиента ионов водорода поперек мембраны. Затем очень сложные мембранные структуры разрешают зарядам рекомбинировать, в конечном итоге приводя к формированию АТФ, фундаментальной молекулы, используемой для хранения и переноса энергии по биологическим объектам.

Данный набор комплексных наноструктур эффективно поглощает энергию, выполняя следующие функции. *Во-первых*, поглощается солнечный свет; *во-вторых*, солнечный свет используется для разделения положительных и отрицательных зарядов; *в-третьих*, положительные и отрицательные заряды рекомбинируют так, что высвобождаемая кулоновская энергия используется для создания полезного источника энергии.

О построении искусственных устройств поглощения солнечного света с последующей выработкой энергии ученые мечтают давно. В прошлом использовались схемы на основе кипящей воды, тающего снега и нагретых камней. Самые привлекательные идеи включали построение устройств для передачи энергии от солнца непосредственно в электрическую или запасенную химическую энергию, например в форме молекул водорода, которые можно получить, расщепляя воду с использованием солнечной энергии. Все эти химические схемы накопления могут быть эффективны для генерации энергии, но они требуют дополнительного этапа накопления, чтобы получить полезную электрическую энергию (как и при использовании горючего топлива, являющегося разновидностью химически запасенной солнечной энергии). Следовательно, основной интерес уделяется *фотоэлектрическим элементам*, которые непосредственно превращают солнечный свет в электрическую энергию.

Исследования и разработки в сфере фотоэлектрического накопления солнечной энергии сосредоточены в основном на

использовании полупроводников, особенно кремния. Кремниевые фотоэлектрические элементы (или просто фотоэлементы) применяются в жилищном строительстве и промышленном производстве, в игрушках, на удаленных участках, требующих постоянной подпитки электроэнергией, и (возможно, наиболее заметная область) в ручных калькуляторах, работающих на световой энергии.

Данные структуры имитируют природный фотосинтез, но только часть его. Структуры-антенны в искусственных аппаратах нет. Вместо этого солнечный свет фокусируется на полупроводнике (обычно 1 кристалл кремния или поликристалл кремния, хотя используются и другие полупроводники). Полупроводник поглощает энергию, и его возбужденные состояния разрешают разнести электрон и дырку по противоположным сторонам элемента. Там электроны и дырки перемещаются в так называемые *токоъемники*, и разность их энергий является результатом поглощения энергии от источника света. Электронам и дыркам затем позволяют рекомбинировать, пропуская электроны по проводу с генерацией электрического тока. Данный электрический ток может использоваться, чтобы питать дом или калькулятор, поставляться в электрическую сеть.

Применение солнечных фотоэлементов определяется рядом экономических и научных факторов. Например, существуют такие параметры, как величина солнечного света, падающего на определенную площадь, эстетика конструкции солнечной батареи, а также цена и доступность электричества. Кроме того, есть эффективность солнечной батареи, определенная через величину электрической энергии, фактически полученной из данного количества исходной световой энергии (отношение энергии на выходе к энергии на входе). Следует также рассмотреть стоимость производства устройства, возможную стоимость утилизации и множество вопросов эксплуатации и токсичности. Решающим фактором обычно является исходная стоимость подобных солнечных батарей. Было проведено множество исследований, направленных на снижение этой стоимости. Тем не менее, пока не станет возможным массовое производство, преодолеть ценовой барьер будет трудно, и, скорее всего, это произойдет только тогда, когда солнечная энергия станет приоритетной в государственной политике. Как и для рассмотренных выше областей, существенно изменить положение дел может прорыв в области НТ.

Природный фотосинтез, разумеется, выполняется без участия кремниевых кристаллов, он происходит с помощью молекул. Следовательно, одним из основных наноскопических подходов к описанной задаче является практическое улучшение преобразования солнечной энергии в процессе, иногда называемом *искусственным фотосинтезом*, с использованием молекулярных наноструктур для поглощения света и разделения положительных и отрицательных зарядов.

Молекулярные наноструктуры, используемые с этой целью, относятся к нескольким различным классам. В простейшем случае молекула имеет одну рабочую часть, которая в действительности поглощает энергию света. В возбужденном состоянии молекула расходится, электрон направляется к одному электроду, а дырка — к другому. Подобные структуры относительно просты, но часто слабо эффективны из-за ограниченной поглощающей способности, и из-за того, что разделение зарядов на электродах может быть малодейственным.

Более сложные структуры включают *диады*, *триады* или даже *пентады*. Это означает, что молекулярная наноструктура имеет несколько подъединиц, одна из которых поглощает солнечный свет, а другие являются инструментами, облегчающими эффективное разделение электрона и дырки.

Молекулярные наноструктуры имеют несколько преимуществ по сравнению с полупроводниковыми структурами, включая низкую стоимость, малый вес и меньший спектр вопросов, касающихся токсичности. До недавнего времени, однако, эти относительные преимущества были гораздо менее явными, что объясняется неэффективным поглощением солнечного света и потерями энергии и эффективности при преобразовании из возбужденного состояния в разделенные электрон и дырку, которые затем рекомбинируют, давая ток. Пока что искусственный фотосинтез остается перспективным и активным направлением исследований, как и рассмотренные ранее полупроводниковые фотоэлементы и гибридные схемы. В данном гибридном подходе к наноскопическим фотоэлектрическим материалам органическая молекула (краска, первоначально поглощающая свет) объединяется с наноструктурным электродом, сделанным из диоксида титана (полупроводник), и позволяет получить эффективное разделение зарядов. Только такие гибридные структуры, находящиеся между мягкими (молекулы) и твердыми (полупроводник) нанострукту-

рами, могут дать значительные преимущества с точки зрения устойчивости: эффективности и стоимости.

Солнечная энергия остается ключевым направлением исследований в НТ, поскольку чистая, возобновляемая энергия, привлекательна с экономической, политической, экологической и социальной точек зрения. На рис. 6.2 показаны другие вклады в энергетику в сравнении с солнечной энергией. США является основным производителем и потребителем энергии, но практически вся энергия в мире по-прежнему получается из горючего топлива. Возобновляемые источники энергии и ядерная энергия вносят лишь небольшой вклад, хотя в принципе они могут питать что угодно. Итак, имеем еще одну задачу — серьезный вызов нанотехнологии.

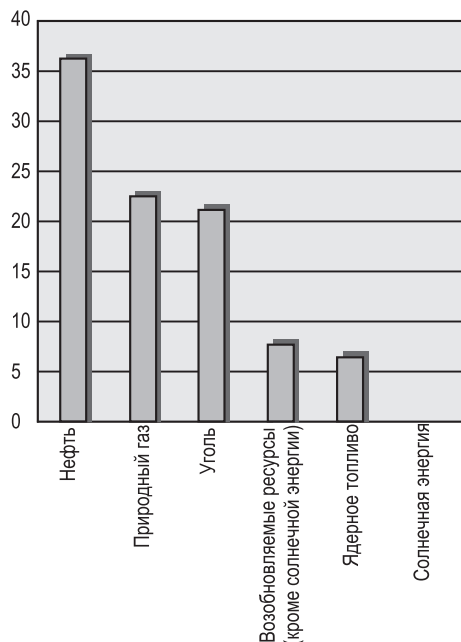


Рис. 6.2. Использование энергии в США (в квадриллионах). Если в данном масштабе изобразить общий объем солнечной энергии, падающей на территорию США за год, длина линии будет свыше 100 м

В фотоэлектрических элементах целью является использование солнечного света для получения химической или электрической энергии. При излучении света происходит противо-

положный процесс: химическая либо электрическая энергия применяется для генерации света. В природе есть множество примеров производства света люминесцентными бактериями и организмами, подобными светлячкам, которые используют для выработки света определенные молекулярные структуры.

Электрический и флуоресцентный свет довольно близки. В флуоресцентных лампах молекулы возбуждаются столкновениями с электронами, которые проходят по флуоресцентной трубке; данные возбужденные молекулы затем дают люминесцентный свет так же, как светлячки. В лампе накаливания провод нагревается до очень большой температуры и при этом излучает тепло и свет.

Нанонаука пришла в область излучения света вслед за светодиодами. Светодиод — это противоположность фотоэлементу. В светодиоде разноименно заряженные электрические носители (электрон и дырка) рекомбинируют из возбужденного состояния. Затем это нейтральное возбужденное состояние теряет энергию, излучая свет. Данный процесс очень похож на процесс в флуоресцентной лампе, но способ возбуждения молекул значительно отличается. В люминесцентных лампах молекулы возбуждаются столкновениями с быстро движущимися частицами. В светодиодах они возбуждаются рекомбинацией электрона и дырки, которая дает достаточно энергии для локального возбуждения молекулы или полупроводника, — возбужденная структура затем излучает видимый или инфракрасный свет (и выделяет немного тепла).

Большинство светодиодов построено на полупроводниках, как и большинство фотоэлементов. Относительные преимущества полупроводников и молекулярных структур в излучении света точно такие же, как и у фотоэлементов; однако эффективность таких молекулярных устройств все еще значительно ниже, чем у полупроводников. Преимущества молекулярных структур, включая экологическую безопасность и стоимость, делают оба подхода (возможны, еще и гибридные схемы) областью активных поисков.

Использование люминесценции также представляет значительный интерес во многих приложениях. Например, существуют люминесцентные структуры со штрих-кодом. Они состоят из множества элементов, собранных в протяженную наноструктуру, которая реагирует на определенный сигнал,

избирательно люминесцентно излучая. Подобные штрих-коды можно применять и как датчики, и как метки.

Недавно американские ученые обнаружили, что скрещенные провода, сделанные из полупроводников с наноскопическими размерами, могут использоваться как светоизлучающие структуры. Данные излучатели являются, пожалуй, наименьшими существующими источниками света; они достаточно сильные, кроме того, их цвет можно выбирать. Как и другие светодиоды, наноскопические источники имеют очень большой потенциал во многих приложениях — от комнатного освещения до дисплеев с очень большим разрешением. Плоские экраны, высокое разрешение, значительная яркость и очень эффективные структуры светодиодов уже появляются в специальных нишах рынка (военные видеосистемы, дисплеи сотовых телефонов и даже приборные панели автомобиля). Итак, излучение света также является одной из наиболее перспективных сфер применения наноструктур.

Связь в современном обществе жизненно необходима. Чрезвычайно развившиеся сети связи привели к тому, что мир стал казаться меньше. Почти вся современная связь включает в себя передачу сообщений с использованием различных частей электромагнитного спектра. Существуют длинноволновые радиостанции, коротковолновые ретрансляторы СВЧ-диапазона и ультракоротковолновая оптическая связь.

Одним из реальных технологических достижений последних двух десятилетий является *оптоволокно*. Волоконная оптика разрешает высокоскоростную, эффективную, надежную передачу сигналов огромной плотности. Одноволоконная сеть может пропускать десятки тысяч потоков данных и разговоров одновременно. Пропускная способность данных волокон еще не приблизилась ни к одному внутреннему пределу, но она сдерживается пропускной способностью электроники с обоих концов провода.

Нанонаука и нанотехнология активно предлагают эффективные оптоволоконные структуры. Оптоволоконный кабель — это, по сути, достаточно сложная структура, поскольку материал внутренней оболочки должен отличаться от материала наружной, чтобы сигналы могли проходить без значительного рассеяния или ухудшения на большие расстояния (в настоящее время это тысячи километров без необходимости во внешних усилителях или ретрансляторах). Внутреннее волокно само должно иметь минимальные потери на рассеяние (не-

однородности, трещины, примеси) и может даже легироваться наноструктурами для восстановления затухающих сигналов. Кроме того, для дополнительного уплотнения сигналы могут поляризоваться наноструктурами. Поскольку свет рассеивается относительно небольшими частицами, в волоконной оптике просто необходимы методологии синтеза, направленные на снижение примесей в оптоволокне. Отметим, что все названные проблемы можно решить с помощью НТ.

В технологии передачи информации по оптоволокну необходимо преобразовать информацию из оптических сигналов в электрические, включая этапы маршрутизации, коммутации и обработки. Если можно построить оптические компоненты, которые надежно выполняют коммутацию, усиление, маршрутизацию и модуляцию оптических сигналов, значит, можно построить полностью оптическую систему связи. Более того, если можно управляемым образом объединить два световых сигнала, чтобы получить третий, то вполне реально получить полную вычислительную схему, основанную только на свете. В такой схеме оптический компьютер будет хранить информацию на оптическом диске или в голографическом или оптическом кристалле, и работа с данными (собственно вычисления) будет выполняться с использованием света, а не электронов.

Препятствием в данном случае является построение небольших (в идеале — наноскопических) оптических устройств, позволяющих манипулировать световыми сигналами. Материалы должны иметь определенные свойства, допускающие оптическую коммутацию (управление светом с помощью света). Существование таких материалов было предсказано и продемонстрировано в 1950-х гг. Текущие сложности использования этих материалов, названных *нелинейными оптическими материалами* (НОМ), связаны с их очень низкой эффективностью и слишком большими размерами. Большинство оптических коммутаторов еще настолько велики, что их можно видеть невооруженным глазом.

Как показывает практика, подходящие материалы могут основываться на полупроводниках или на молекулярных объектах. Наибольшую производительность дают НОМ, основанные на кристаллических материалах, в частности на ниобате лития — однокристалльные хрупкие устройства, с их сборкой связаны определенные сложности. Однако устройства модуля-

ции, основанные на ниобате лития, встроены в несколько существующих оптических систем, и миниатюризация таких структур идет довольно успешно.

Несмотря на то что сборка, стоимость, размеры и безопасность молекулярных НОМ-структур представляют значительный интерес, эта область пока является еще одной, в которой молекулярные структуры значительно отстают по производительности от полупроводниковых. Чтобы оптические вычисления и работа с оптическими данными хотя бы стали реальными, необходимы так называемые НОМ *третьего порядка*. В данной области ни полупроводниковые, ни молекулярные технологии еще не развились до такой степени, чтобы устройства имели практическую ценность. Недостаток эффективности проистекает от природы характеристики НОМ, которая зависит от интенсивности света от двух, трех или даже четырех падающих лучей. Поскольку взаимодействие материи и света является относительно слабым, отклик на несколько одновременных лучей маловероятен; следовательно, характеристика НОМ обычно слабая и неэффективная. Существует множество схем улучшения такого положения дел, но и эта область также является потенциально сложной.

Оптическая передача и коммутация имеют разные с электронными процессами ограничения, поскольку фотоны, переносящие свет, не имеют заряда. Так как электроны — заряженные частицы, они могут при прохождении по проводам взаимодействовать с заряженными ионами. Данные взаимодействия относительно слабые, и проводимость в чистых металлах может быть очень высокой. Если металлы содержат примеси или имеют структурные дефекты, электроны движутся менее эффективно и рассеиваются, передавая материалу энергию в виде тепла. Резистивное тепло часто полезно — благодаря ему работают тостеры. В электронных цепях, однако, оно вызывает диссипацию энергии, снижение мощности, а иногда и катастрофические сбои. Кроме того, такие высокочастотные электронные устройства, как компьютерные сети и микропроцессоры, сталкиваются с проблемой взаимной индукции и самоиндукции: цепи способны действовать как антенны, и сигналы могут «перепрыгивать» с провода на провод, когда частота велика, а расстояние между проводами мало. В компьютерных технологиях построения сетей эта проблема ослабляется использованием коаксиальных проводов или витых пар, но технологии, позволяющей сделать то же самое для

интегрированных схем, нет. При увеличении тактовой частоты и плотности чипа индукция и выделение тепла на сопротивлении становятся основными препятствиями. Оптические компьютеры и оптические устройства, не имеющие движущихся электрических зарядов, практически невосприимчивы к обеим проблемам. Это является одним из существенных преимуществ оптических схем.

6.3. Некоторые области применения нанотехнологий

Компьютеры и запоминающие устройства. Структура УНТ представляет совершенно новую форму материи. ОНТ могут быть полупроводниковыми или металлическими. Они очень жестки и устойчивы, и можно получать нанотрубки, длина которых превышает толщину в тысячи раз. Отдельные нанотрубки функционируют как транзисторы. Пары нанотрубок или скрещенные нанотрубки могут действовать как логические структуры. Проведенные эксперименты доказывают, что логическая схема на нанотрубках в небывало малом масштабе может действительно использоваться как модальная логика для вычислений.

Фундаментальная наука о нанотрубках очень впечатляет, и многие из серьезных академических работ в сфере НТ связаны с углеродными нанотрубками. Одной из основных трудностей в нанотрубках является сборка. Поскольку нанотрубки прилипают друг к другу и не обладают возможностями молекулярного распознавания, обычно ассоциируемыми с органическими молекулами, доминирующей проблемой остается манипуляция нанотрубками с использованием нисходящих техник без помощи молекулярного распознавания. Гибрид нанотрубок с их удивительными физическими и электрическими свойствами и мягких молекул с их возможностями сборки и распознавания открывает путь к построению электронных устройств, основанных на функциях нанотрубок.

Использование более традиционных органических и металлоорганических молекул в качестве электронных компонентов намечает несколько перспектив, более привлекательных, чем использование нанотрубок, включая относительную легкость сборки (и потенциальную самосборку) и некоторые возможности управления и распознавания (биораспознавание), имеющиеся у молекул.

Хотя большинство органических молекул являются мягкими диэлектриками, при определенных условиях они проводят электрический ток. Действительно, перенос тока в молекулах можно контролировать или химически, или с помощью электромагнитного поля.

Появление туннельных микроскопов вызвало интерес к сфере молекулярной электроники. За последние несколько лет ученые показали, что отдельные молекулы могут переключаться как транзисторы, что молекулы недиссипативно пропускают электрический ток (по сути, демонстрируют сверхпроводимость, но посредством другого механизма — ничего такого не наблюдалось в традиционных интегральных схемах любого размера), что молекулярные структуры могут быть истинными сверхпроводниками, а молекулы могут использоваться как активные переключатели в электронных цепях. Данный заслуживающий внимания ряд разработок открыл новые перспективы для возможности использования молекул как компонентов электронных устройств. В число возможных сфер его применения входят молекулярные сопрягающие элементы или провода, переключатели и изоляторы, сборочно-монтажные установки и элементы памяти. Это поможет создать компьютеры высочайшей емкости при использовании современных компьютерных архитектур. Отметим, что эффективная сборка данных устройств является, пожалуй, сложнейшей задачей молекулярной электроники.

Чтобы построить компьютер или любое другое электронное устройство, важно хранить информацию на временной или долгосрочной основе. Запись информации производится на запоминающих устройствах (элементах памяти), и с момента появления ранних запоминающих устройств на магнитных сердечниках использовалось множество типов элементов памяти. Действительно, увеличение емкости памяти (объема информации, которую можно записать в данном объеме пространства) происходит даже быстрее, чем увеличение плотности транзисторов.

Текущее положение дел представлено запоминающими устройствами на жестких дисках, которые основаны на магнетизме: информация — это намагниченность диска, которая записывается или считывается с помощью специальной головки при его вращении. Используемое здесь явление называется *гигантским магнетосопротивлением* и порождается влиянием магнитных полей на электрическое сопротивление. В зависи-

мости от магнитной поляризации (какой бит данных — 0 или 1) токи, регистрируемые считывающей головкой, будут отличаться.

Используя наноструктуры, можно значительно сократить размер битов памяти, а следовательно, увеличить плотность магнитной памяти, повысить ее эффективность и понизить стоимость. Работа К. Мюррея в IBM является лучшим исследованием, проведенным в этой области. В данном случае биты хранятся как магнитные наноточки, которые можно сделать очень точно, их размер можно уменьшать, пока он не достигнет суперпарамагнитного предела. Для меньших размеров точек магнитная память неустойчива и может подвергаться воздействию тепловой энергии. Следовательно, суперпарамагнитный предел определяет наименьшую возможную магнитную запоминающую структуру.

Методы *нанолиитографии* уже применяются для подготовки удивительно мощных элементов памяти. Например, использование метода мягкой литографии, такого, как *перьевая нанолиитография*, *импринтная нанолиитография* или *управляемая литография с обратной связью*, может сократить отдельные элементы до размеров нескольких нанометров. Если все подобные точки содержат 1 бит информации (0 или 1) и размещены на расстоянии, десятикратно превышающем их размер, то на элементе памяти, размером со страницу данной книги, легко можно сохранить 100 тыс. копий Британской энциклопедии.

Нанотехнология и нанонаука предлагают различные возможности создания запоминающих устройств. Например, фоторефрактивные элементы представляют собой только один тип оптической памяти. В CD- и DVD-дисках, используемых для записи музыки и фильмов, также применяется разновидность оптической технологии, где чтение производится с помощью лазера.

Современные магнитные и оптические запоминающие устройства фактически двухмерные, они основаны на плоской поверхности.

Голографические и фоторефрактивные запоминающие устройства основаны на взаимодействии света с материей. В таких устройствах информация записывается путем изменения молекулярных состояний с помощью лазерных полей высокой интенсивности. Лазеры используются для записи информации в память, а затем эту информацию можно изме-

нить (снова с помощью интенсивного лазерного излучения) или считать (слабоинтенсивным лазером). Одним из удивительных преимуществ таких наноскопических оптических структур является то, что они могут существовать в трех измерениях, поскольку считывается не только поверхность, но и толщина материала. Это может привести к еще более емким и эффективным оптическим запоминающим устройствам (ЗУ).

В ЗУ, как и в логических и вычислительных устройствах, используются преимущества оптики, а не электроники. Еще раз отметим, насущной проблемой является то, что очень сложные оптические технологии требуют инструментов и свойств материалов, которые не всегда сохраняются при переходе в наномир.

Разработка оптических материалов с целью использования их в качестве ЗУ может быть легче, чем использование оптических материалов для коммутирующих устройств, поскольку производство и чтение зависят от линейных процессов (пропорциональных интенсивности луча света). Конечно, уже используемые оптические ЗУ станут разрабатываться в наноскопическом масштабе раньше, чем появятся истинно наноскопические оптические логические структуры, но оба типа наноскопических устройств предоставят экспоненциально большие возможности, если использовать их в трех измерениях.

Некоторые методы для ЗУ очень большой емкости предлагались в общей области молекулярной электроники. ЗУ на основе ДНК обсуждались при исследовании ДНК-компьютеров: природа использует ДНК для хранения генетической информации, и вычислительную информацию также можно хранить в ДНК-структурах. В связи с этим существует несколько проблем, включая скорость, метод считывания данных и точность воспроизведения ДНК-структур (которую нельзя получить, используя стандартные методы литографии). Тем не менее желание получить недорогую надежную ДНК-память с большой емкостью и перспектива интенсивных параллельных ДНК-вычислений делает эту область привлекательной для ученых.

В связи с обычными ЗУ и квантовыми компьютерами молекулярные проводники представляют особый интерес. В частности, так называемые *спиновые вентили* могут использоваться для интеграции электронного движения в молекулярные структуры с памятью. Ученые продемонстрировали способ-

ность отдельных молекул выполнять множество заданий, включая различные способы передачи для противоположно поляризованных электронов. Данные разработки могут привести к созданию ЗУ, в которых бит будет храниться на одной молекуле.

Стандартные разработки в сфере компьютеров и микроэлектроники основаны на *полевых транзисторах* — очень простых элементах, которые можно включать и выключать, подавая напряжение на управляющий электрод (*затвор*). Объединяя такие транзисторные переключатели, можно создавать сложные *логические элементы*, которые также называют *булевой логикой* (в честь английского математика XIX в. Дж. Буля). Логические элементы позволяют применять к входным сигналам множество логических функций. Объединяя логические элементы с ЗУ, можно строить процессоры и все остальные составляющие современной компьютерной системы. Поэтому транзисторы еще называют *сердцем цифровых вычислений*.

Выше уже отмечалось, что нанотрубки и другие наноскопические структуры могут действовать как транзисторы, и говорилось о важности работ, демонстрирующих в качестве полевых транзисторов отдельные молекулы, размеры которых в сотни раз меньше современных транзисторов, получаемых кремниевой литографией.

В естественных условиях транзистор находится в состоянии «включено» или «выключено» (зависит от типа транзистора). Переключение его в другое состояние требует подачи напряжения, причем напряжение необходимо и для поддержания этого состояния. Как только напряжение убирается, транзистор возвращается в естественное состояние. Другие компоненты, называемые *коммутаторами (переключателями)*, устойчивы в любом состоянии. Напряжение на них подается только тогда, когда необходимо поменять состояние, причем для поддержания состояния напряжение не требуется. Данное свойство называется *бистабильностью*. Описанные возможности переключения предлагают и молекулярные структуры — благодаря наличию динамических состояний, когда молекулы с одинаковыми свойствами имеют 2 различных физические структуры. Данное переключение составляет основу полностью интегрированной архитектуры, т.е. переключатели можно расположить в массиве логических элементов, выполняющих вычисления.

Если компьютер может отвечать только на ограниченный набор вопросов, например сравнивать два набора информации (как логический элемент), ломать код (как квантовый компьютер), искать данные (ДНК-компьютер) или даже решать сложные математические задачи (как аморфный компьютер), он не изменит современную жизнь. Компьютеры должны быть универсальны. За приспособление компьютера к конкретному приложению или использование его во многих сферах отвечает общая структура схемы компьютера (его архитектура).

Таким образом, мощные ДНК-, квантовые и аморфные компьютеры имеют ограниченную применимость. Логические элементы сами по себе слишком просты, чтобы выполнять полезную работу, какими бы быстрыми, маленькими, эффективными и сложными они не были. В то же время, подходы, рассмотренные в данном параграфе (полностью оптические вычислительные системы, молекулярная электроника и схемы, основанные на нанотрубках), могут работать на тех же базовых конструкциях и архитектурах, что и современные компьютеры, и будут универсальными, что позволит им легко заменить текущие системы.

Одним из наибольших достижений современной науки (благодаря кремниевой литографии) является возможность выравнивать и соединять большое число логических элементов, получая произвольно сложные архитектуры для универсальных цифровых вычислений.

В рентгеновской литографии могут использоваться меньшие длины волн, но рентгеновские лучи несут больше энергии (энергия пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны), так что они могут повредить материалы так же легко, как и создать их. Кроме того, подобная литография обычно ограничена одной плоскостью или рядом плоскостей.

Некоторые методы мягкой литографии можно применять в восходящей схеме для получения сложных массивов маленьких элементов. Способность таких литографий образовывать протяженные структуры разрабатывается сейчас во множестве областей. Использование мягкой литографии и молекулярных вычислительных структур является серьезной интеллектуальной и инженерной задачей, но неотъемлемая мощь восходящего проектирования (сборка вещей атом за атомом и молекула за молекулой, как это происходит в природе) — один из самых поразительных аспектов нанонауки (да и любой современной науки).

Нанотехнология и сельское хозяйство. За последнее столетие население Земли увеличилось примерно в 4 раза и к 1999 г. составляло уже 6 млрд человек. Если существующие темпы роста населения сохранятся, то (по прогнозам экспертов Организации Объединенных Наций) численность населения нашей планеты может возрасти к 2050 г. до 100 млрд человек! Естественно, что столь резкий рост вызвал острейшую проблему обеспечения населения продовольствием. Уже сейчас в слаборазвитых странах каждый год от нехватки питания умирают от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов человек. Кроме того, рост населения вызывает и другие негативные последствия (урбанизацию, уничтожение лесных массивов, увеличение площади пустынь, постоянное уменьшение площади пахотных земель в мире и т.д.). В будущем эти серьезнейшие экологические и социальные проблемы, связанные с ростом народонаселения, будут только обостряться и усложняться.

Обеспечение стабильного и достаточного уровня производства продуктов питания требует в первую очередь увеличения площади посевов и повышения урожайности сельскохозяйственных культур, т.е. развития новых методов ведения сельского хозяйства. Речь идет, с одной стороны, о методах культивации засушливых или непригодных земель, а с другой — о повышении производительности уже существующих угодий в глобальных масштабах (табл. 6.2).

Развитие нанотехнологий обещает создать новые и весьма перспективные возможности для решения указанных проблем. Прежде всего, следует отметить потенциал так называемой геной технологии, позволяющей генетически модифицировать многие сельскохозяйственные культуры и не только повысить их урожайность, но и сделать их более устойчивыми к сорнякам и вредителям. Получение максимальной урожайности с каждого участка сельскохозяйственных угодий позволило бы реально решить проблему нехватки продовольствия во многих странах. Кроме этого, можно надеяться, что геновая модификация позволит значительно повысить питательную ценность выращиваемых продуктов (т.е. получать продукты с большей калорийностью). Известно, например, что генетическая модификация соевых бобов позволяет значительно поднять их питательную ценность.

Уже в настоящее время многие страны осуществляют крупномасштабные проекты, связанные с геной инженерией и

генетической модификацией продуктов питания. Например, в Кении были внедрены генетически модифицированные сорта батата (сладкого картофеля), устойчивые к вирусам, а в Индии — сорта батата с повышенной стойкостью к насекомым-вредителям, что сразу привело к резкому увеличению урожайности.

Таблица 6.2. Возможности применения нанотехнологий в сельском хозяйстве

Проблемы сельского хозяйства	Возможные практические применения НТ	Социальные, экономические и технические последствия
Недостаток продуктов питания	<p>Методы генетической модификации:</p> <ul style="list-style-type: none"> • создание более устойчивых к сорнякам и вредителям сортов растений • увеличение урожайности • повышение питательной ценности (калорийности) получаемых продуктов • анализ генетической информации растений, генная модификация • применение ДНК-чипов и т.п. 	<p>Решение проблемы нехватки питания</p> <p>Создание стабильного и достаточного сельскохозяйственного производства</p> <p>Широкое применение техники ДНК-чипов и ДНК-анализа</p>

Широкое практическое применение НТ в генной инженерии начнется позднее, когда будет достигнут значительный прогресс в понимании генетической информации растений и созданы наноустройства с записью генной информации на чипе, ДНК-чипы для анализа и другая лабораторная техника.

Возможности применения нанотехнологий в космонавтике и авиации. Человечество постоянно стремится создать все более быстрые, более надежные и более комфортабельные средства передвижения. Можно с уверенностью сказать, что в XXI в. люди будут путешествовать за пределами атмосферы и осуществят многие фантастические замыслы (полеты на Луну, большие космические станции и т.д.). Нанотехнологии станут одним из практических средств достижения этих замыслов.

В XXI в. международное авиационное сообщение будет непрерывно расширяться и развиваться. Преимущества авиа-

ции заключаются в том, что она обеспечивает наиболее быструю, удобную и комфортабельную транспортировку людей и товаров на большие расстояния. Модернизация авиационного транспорта зависит, главным образом, от следующих трех факторов: развития моторостроения, прогресса аэродинамики и создания новых конструкционных материалов.

Нанотехнология имеет особое значение именно в методах разработки и изготовления совершенно новых конструкционных материалов. Например, для двигателей сверхзвуковых пассажирских самолетов будущего потребуется создать композиционные керамические материалы с высокой термостойкостью (способные работать при температурах 1000 – 1600 °С), а для других деталей — новые термостойкие полимеры или полимерные композиты, выдерживающие температуры в 200–400 °С, и так называемые *умные* (т.е. функциональные) *конструкционные материалы*. Еще более жесткие условия к применяемым материалам выдвигают разработчики космических аппаратов. Используемые в космических устройствах вещества должны обладать повышенной термостойкостью (выдерживать температуры около 3000 °С), прочностью и другими особыми характеристиками.

Нанотехнология позволяет надеяться на возможность создания сверхлегких и сверхпрочных материалов, пригодных для использования в сверхзвуковой и космической технике будущего.

Особые требования к материалам (термостойкость, сопротивление так называемому тепловому удару, высокая теплоизоляционная способность и т.д.) возникают при разработке аппаратов типа американских космических челноков «Шаттл». Наиболее подходящими для использования в этих условиях представляются композиционные материалы (из комбинации двух или большего числа веществ), что во многих случаях позволяет объединить полезные характеристики комбинируемых материалов. Однако сейчас проблема создания композиционных материалов во многом сдерживается сложностью расчета их характеристик.

Образно говоря, проблема сводится к тому, что в обычных композиционных материалах различные характеристики просто «складываются», а развитие науки и техники требует «умножения» характеристик, т.е. их значительного улучшения за счет создания композиции. Именно эта задача и нуждается в

Таблица 6.3. Перспективы применения наноматериалов в авиации и космической технике



существенном прогрессе развития методов расчета и получения композитов. Одним из направлений стало получение нанокompозитов, т.е. веществ, в которых каждый компонент образует отдельную структуру, однако атомы этих структур дополнительно взаимодействуют друг с другом, создавая новые структуры и придавая веществу новые свойства. В настоящее время это направление является особо перспективным в создании конструкционных материалов с ценными и неожиданными свойствами (табл. 6.3).

6.4. Наноматериалы и методы их обработки

Основной проблемой при внедрении НТ в промышленность сейчас является не столько получение новых материалов, сколько развитие методов их обработки. Например, умень-

шение размеров кристаллического зерна материала в 10 раз приводит к увеличению прочности материала примерно в 3 раза, а при дальнейшем уменьшении зерен мы столкнемся с так называемым эффектом сверхпластичности и т.п. Исследование материалов с наноразмерными зёрнами потребует, кстати, также изменения освещенности обрабатываемой поверхности при работе. Многие нанокристаллические вещества обладают особыми характеристиками (повышенной прочностью, легкостью, странной окраской и т.д.).

Особую роль нанозернистость играет в материалах для магнитной записи (где размер зерен часто определяет плотность записи), в специальных пленках, покрытиях, так называемых «биосовместимых» веществах и т.п. Обработка поверхности объектов с нанометровой точностью является очень непростой задачей, но именно такая обработка зачастую и обеспечивает требуемые функциональные характеристики (например, оптические). В частности, обработка играет важнейшую роль при создании многих описанных выше устройств и биодатчиков.

В настоящее время тщательно изучаются двухмерные процессы образования и осаждения (или, наоборот, отделения) кристаллов из наночастиц и нанокластеров разного типа (металлы, керамика, стекла и т.п.) и характеристики поведения образующихся поверхностей при низких температурах, в каталитических реакциях и т.п. Уже найдены целые классы материалов с перспективными оптическими и механическими свойствами (например, наностекла и т.д.). Обнаружено, что многослойные нанопокрывтия (толщиной в несколько нанометров) обладают очень высокой коррозионной стойкостью и твердостью, а многослойные нанопленки сложного вида имеют неожиданные магнитные свойства.

Образование структур из нанокристаллических зерен позволяет придавать материалам новые свойства, однако предварительно необходимо изучить механизмы структурирования самих наночастиц и нанокластеров. В будущем НТ позволят нам получать высокопрочные и коррозионно-стойкие материалы для магнитной записи с очень высокой плотностью (табл. 6.4).

Описанные выше сканирующие туннельные, зондовые и атомарно-силовые микроскопы позволяют проводить прямые измерения параметров некоторых объектов в нанометровом масштабе, а просвечивающие и сканирующие электронные

Таблица 6.4. Возможности нанотехнологии в обработке материалов

Материалы и методы обработки	Ожидаемые эффекты от внедрения НТ	Экономические, технические и социальные последствия
Нанокристаллы, нанозерна	Повышение прочности стали Обработка поверхности с молекулярной точностью Производство новых материалов	Повышение прочности, снижение веса, особая отделка и внешний вид Медицинские применения (новые противораковые препараты)
Технология получения (измельчение зерен, соединение и придание ориентации) нанозернистых материалов	Создание нанoeлектронных устройств (с использованием фотодиодов и т.п.) Создание сред для магнитной записи со сверхвысокой плотностью	Создание на основе нанозернистых материалов светоизлучающих устройств с низким энергопотреблением Создание на основе нанозернистых материалов сред для магнитной записи со сверхвысокой плотностью
Техника обработки поверхности с нанометровой точностью	Создание высокоэффективных оптоэлектронных переключателей Создание устройств для сверхточной механической обработки	Новый этап развития полупроводниковой промышленности
Технология получения и отделения двумерных кристаллов	Использование металлических нанокластеров в катализе и энергетике Создание сверхпроводящей керамики Создание функциональных оптических материалов Создание сверхлегких и сверхпрочных конструкционных материалов	Развитие промышленного производства новых типов материалов
Многослойные, композиционные и структурированные материалы	Создание высокопрочных и коррозионно-стойких металлических материалов Создание магнитных сред для записи со сверхвысокой плотностью	Прогресс в энергетике и информационных технологиях

микроскопы позволяют изучать особенности их строения. Работа с электронными микроскопами достаточно сложна (поскольку образцы требуют специальной предварительной обработки, а измерения должны производиться в вакууме), однако эти методы удобны, например, для прослеживания изменений размеров каких-либо нанокристаллических включений в исследуемых образцах.

В этом параграфе мы более подробно остановимся на важной проблеме измерений и обработки при рассматриваемых масштабах. Особую важность данные задачи имеют в полупроводниковой технике, где еще предстоит разработать методики объединения (консолидации) в единое целое наноструктур, электронных цепей и датчиков разных типов. При этом для создания единой системы, конечно, можно комбинировать разные методы механической и электронной обработки, например электрические цепи можно «спаивать», пользуясь щупом зондового микроскопа или оптическими переходными устройствами. Точность обработки и тщательность объединения микродеталей чрезвычайно важны для получения новых, сверхминиатюрных устройств и приборов.

Нанообработка при подходе «сверху—вниз» относится в первую очередь к микрообработке полупроводниковых материалов, фотолитографии и т.д., где уже достигнута точность порядка 100 нм. При переходе к меньшим масштабам необходимо применять гораздо более сложные технологии (например, электронную или рентгеновскую литографию), что и является препятствием для организации эффективных крупномасштабных промышленных производственных процессов.

О принципиальных ограничениях технологий типа «сверху — вниз» уже говорилось выше. НТ основаны на принципиально ином подходе «снизу—вверх», связанном с самосборкой требуемых структур и материалов. Например, в электронике самосборкой можно образовать квантовые точки, обладающие неожиданными физическими свойствами, что позволяет «удерживать» отдельные электроны, работать со сверхмалыми по величине токами, создавать на этой основе лазеры нового типа и т.п.

В биологии и биотехнологии использование НТ уже привело к созданию ДНК-чипов и разнообразных биологических датчиков и анализаторов с блестящими перспективами их применения в медицине и фармакологии.

Поскольку на атомарном уровне ученые и инженеры сталкиваются с неожиданными и сложными физическими явлениями (квантово-механические эффекты), для развития НТ особое значение приобретает разработка специальных методов моделирования наносистем. Эта задача является очень сложной, поскольку существующие методы моделирования атомных и молекулярных структур несовершенны и требуют для расчета слишком много времени. Прогресс в данной области может быть достигнут как за счет улучшения численных методов расчета и повышения их достоверности, так и за счет разработки совершенно новых методик, основанных на принципиально иных принципах расчета (табл. 6.5).

Появление технологии магнитных дисков, основанной на важном свойстве определенных магнитных материалов, названном *гигантским магнетосопротивлением*, значительно снизило цену компьютерной памяти и невероятно увеличило эффективность компьютеров. К. Мюррей (США) работает над доведением данных магнитных запоминающих устройств до их наноскопического предела. В своей лаборатории он подготавливает отдельные квантовые точки магнитных материалов. Когда эти точки становятся слишком маленькими, они не могут поддерживать свои магнитные свойства. По этой причине Мюррей занялся подготовкой точек, которые еще достаточно велики (технически это называется «больше суперпарамагнитного предела»), чтобы поддерживать свой магнетизм, а следовательно, сохранять память, записавшего их магнитного поля. Работа Мюррея по подготовке, стабилизации, измерению и пониманию подобных квантовых точек является примером разработки *наноскопических магнитных структур*.

Предположим, что процессы коррозии можно эффективно остановить, чтобы поддержка мостов и железных дорог обходилась в малую долю сегодняшних расходов. Представим, что пятновыводители можно изначально нанести на одежду так, чтобы пролившийся суп не заставлял идти в химчистку. Допустим, что ветровые стекла автомобиля не увлажняются, поэтому лед на них не образуется, а дождь не препятствует обзору; что кафель в ванной и простыни в больнице можно спроектировать так, чтобы они самоочищались и убивали попавшие на них бактерии или вирусы; что порванная ткань или проколота шина могут немедленно и автоматически чиниться. Все эти вещи возможны, а некоторые уже реальны. Они являются следствием использования «интеллектуальных материалов».

Таблица 6.5. Проблемы измерения и нанообработки

Измерения, обработка, моделирование	Ожидаемые результаты внедрения НТ	Экономические, социальные и технические последствия
Развитие техники измерений	Высокоточные и высокоскоростные измерительные устройства Использование оптической техники вакуумного ультрафиолета Получение «сверхплоских» поверхностей и подложек Терабитовые оптические и магнитные запоминающие устройства	Революционные изменения в социальной жизни и экономике Значительный прогресс в развитии методов механической микрообработки (уменьшение размеров, повышение точности)
Техника микрообработки	Создание новых типов ЭВМ (нанокomпьютеры, квантовые компьютеры, молекулярные и биологические компьютеры) Полупроводниковая техника Квантовые точки Новые типы лазеров Медицина Наносистемы в биологии Информационные терминалы нового типа Системы мониторинга окружающей среды и энергетических установок	Революционные изменения в социальной жизни и экономике Медицина и биология (микрокатетеры, биологические мониторы, ДНК-чипы, биодатчики, искусственные органы) Окружающая среда и энергетика (мониторинг среды, микродвигатели, микробатареи и т.п.) Электроника Терабитовые запоминающие устройства (рост объема памяти в 1 тыс. раз!) Одноэлектронные устройства Передача и обработка информации (персональные информационные терминалы, квантовые компьютеры, оптоэлектронные большие интегральные схемы)
Развитие методов точного моделирования	Машинное проектирование полупроводниковой техники	Существенные изменения структуры электронной промышленности

Встроенная возможность выполнять некоторые специфические задачи делает материал «интеллектуальным» — в НТ «интеллект» проектируется на молекулярном уровне. «Интеллектуальные материалы» могут функционировать статически или динамически. Это означает, что некоторые из них всегда ведут себя одинаково, а некоторые реагируют на внешние раздражители и активно меняют свои свойства. Например, тефлон — «интеллектуальный материал», поскольку спроектирован так, чтобы практически не вызывать налипания, но он и статический «интеллектуальный материал», так как не реагирует на внешние силы. А вот самолеты «Стеллс» покрыты динамическим интеллектуальным полимерным материалом, меняющим свой цвет и электромагнитные свойства в ответ на внешние условия и команды пилота, обеспечивая максимальную маскировку. Проектирование «интеллектуальных материалов» является важнейшей технической задачей и главной экономической возможностью НТ.

Практически все биологические структуры являются «интеллектуальными материалами». Показательный пример — человеческая кожа. Она пропускает такие определенные субстанции, как вода и растворенные ионы. Кожа действует как датчик тепла, прикосновения и звука. Она самовосстанавливается. Кожа также действует как барьер для воздуха извне и биологических жидкостей изнутри — это многокомпонентный динамический «интеллектуальный материал», демонстрирующий свойства, которые в сфере НТ пытаются внедрить в синтетические структуры.

«Интеллектуальные материалы» не обязательно имеют наномасштаб — посуда с тефлоновым покрытием проектируется в макромасштабе, то же относится и к краске для необрастающих покрытий, которой красят суда. В то же время возможность наноскопического проектирования дает более богатые и «интеллектуальные материалы» с макромасштабными компонентами. Способность работать в наном мире («предельном уровне изящества») позволяет создавать материалы, выступающие рычагом молекулярных свойств, макроскопических свойств массивных материалов и даже биологических процессов при построении «интеллектуальных материалов». Очевидно, что последние составляют очень большой диапазон структур и видов деятельности, а многие привлекают особое внимание. Рассмотрим некоторые из них.

Один из способов создания «интеллектуального материала» — заставить его реагировать только на определенные условия. Другой — разрешить разделение субстанций, из которых составлен материал. Материалы также могут быть «интеллектуальными» на основе возможностей молекулярного распознавания, позволяющих им реагировать на определенные химические или электромагнитные возмущения или раздражители.

Различные компоненты нанопровода вначале распознают кристалл-зародыш, расположенный в их середине, а затем распознают друг друга. Таким образом, твердый нанопровод развивается в растворе точно так же, как сосулька расширяется, вымораживая воду извне, кристаллы соли растут в насыщенном растворе соли или леденцы выделяются из раствора сахара.

Особенно остроумная идея заключается в применении зародышевых кристаллов, которые заставляют растущие структуры выбирать конкретную морфологию (форму), а не более характерные морфологии блочного кристалла. Это пример молекулярного распознавания, используемого для создания определенных наноструктур, а также пример классического роста кристалла или волокна, перенесенного на предельный уровень изящества.

Другой пример — биологические клетки. Для проведения чего-либо сквозь мембрану в биологии используются так называемые *каналы*, по сути, обычные заполненные водой трубки. Данные трубки имеют наноскопические сечения и разрешают питательным веществам, отходам и другим важным ингредиентам путешествовать между клеткой и окружающей средой.

Р. Гхадири с сотрудниками использовали самособирающиеся структуры кольцеобразных молекул, называемые *циклическими малыми пептидами*, для построения искусственных каналов. Данные малые пептиды строятся поверх друг друга в искусственный канал, похожий на наноскопический стеллаж покрышек. Подобные каналы можно ввести в мембрану клетки, что позволит затекать веществам внутрь и вытекать наружу клетки с высокой скоростью. Отметим, что данная технология способна найти применение в сфере медицины, вызывая смерть раковых клеток и формируя самособирающиеся «интеллектуальные материалы».

Естественные каналы и создаваемые учеными искусственные каналы работают по принципу молекулярного распознавания на двух различных уровнях: компоненты канала распоз-

нают друг друга, а собранный канал распознает среду, внешнюю по отношению к его двухуровневой мембране, так что оттуда могут вводиться молекулы. Комбинация молекулярного распознавания и сборки может дать материалы, «интеллектуальные» на многих уровнях, и их построение возможно только в наномире.

Разделение смеси молекул или материалов на компоненты является важным процессом как в биологических системах, так и в химической, пищевой, фармацевтической областях и сфере переработки отходов.

В природе очень распространенной формой разделения является избирательная реакция: когда человек переваривает пищу, пищеварительная система выделяет сахар, имеющий пищевую ценность, из пищи, которая этой ценности не имеет.

В промышленности разделение обычно выполняется с помощью физического процесса, позволяющего одному компоненту обособляться, как в перегонных кубах на нефтеперегонных заводах.

Применение наноструктур в разделении может быть таким же простым, как использование целлофана для упаковки, позволяющего небольшим молекулам проходить через наноскопические поры и блокирующего путь большим объектам. Точно тот же принцип применяется в диализе — важной, но очень трудоемкой процедуре, с помощью которой облегчаются страдания людей с болезнями почек. Кровь этих людей буквально имеет примеси грязи. В современном диализе кровь откачивается из тела, фильтруется пропусканием через диализную машину, а затем закачивается обратно в тело. Технологии диализных мембран постоянно улучшаются, но сама задача диализа в химической промышленности остается очень сложной.

Ткань *Gore-Tex* является «интеллектуальным материалом» с двумя функциями: позволяет выходить водяному пару (так что человек, надевший одежду из этой ткани, не потеет) и не пропускает жидкую воду (так что человек не промокает). В материале полимерное полотно усеяно крошечными дырками. Полотно — это схожий с тефлоном фторированный углерод. Дырки имеют примерно наноскопический размер, что позволяет проходить молекулам пара или небольшим кластерам молекул, но не жидкости.

Наноструктуры используются в технологии разделения по-разному. Одна очевидная схема включает молекулярное рас-

познавание, разработку определенного молекулярного радикала, который можно связать с заданной молекулярной целью из смеси. Например, большая молекула, называемая *этилендиаминтетрауксусной* кислотой (ЭДТУК), имеет 4 специальных кислородных радикала на концах гибких связей. ЭДТУК можно использовать для захвата различных ионов металла из раствора. Обобщение концепции ЭДТУК включает так называемые *сидерофоры*, молекулы, специально спроектированные так, чтобы использовать их гибкие «ручки», усеянные определенными заряженными частицами, содержащими атомы азота, серы и кислорода для захвата желаемых ионов металла. Сидерофоры выглядят и действуют как наноскопические осьминоги: их молекулярные «ручки» подобны щупальцам, а их заряженные радикалы действуют как присоски при захвате ионов металла. Группа К. Раймонда в Беркли разработала сидерофоры для захвата определенных токсичных ионов металла. Данный подход можно использовать для захвата и удаления из тела таких токсинов, как мышьяк или даже свинец, следовательно, он может иметь огромное значение в сфере техники безопасности на рабочем месте и очистки воды, также это прекрасный пример спроектированных молекулярных наноструктур.

Наиболее распространенным способом разделения компонентов является пропускание сквозь поры, как порошка сквозь сито. В разделении широко используются и полимеры, и кристаллы с небольшими порами. Данная тема в общем случае называется *ультрафильтрацией* или *нанофильтрацией* и может иметь огромное экономическое значение. Например, *Air Products Corporation* (США) направляет большую часть доходов от использования химических трасс на выделение кислорода и азота из воздуха, а затем продает данные чистые газы промышленным, химическим и медицинским учреждениям. Нанофильтрация имеет и другие сферы применения — от очистки воды до удаления токсинов из сточных вод.

Катализатор — ускоритель химических реакций. В человеческом теле наиболее распространенными катализаторами являются ферменты (белковые молекулы, ускоряющие определенные химические реакции). Например, птиалин в слюне облегчает расщепление крахмала на простые сахараиды, поэтому хлеб кажется сладким, если его подержать во рту некоторое время.

В сфере препаративного химического синтеза и химического машиностроения катализ является одним из основных экономических источников прибыли, поскольку его можно применять в таких сферах, как переработка нефти. При этом катализаторы используются для получения бензина и ракетного топлива, а также различных углеводородных молекул, которые, в свою очередь, могут применяться для получения пластика и нефтепродуктов.

Один из подходов к увеличению химической активности заключается в использовании того факта, что активность связана с площадью поверхности. Чем больше поверхность объекта, тем больше места получают химические агенты, чтобы связываться, взаимодействовать и реагировать. При уменьшении размера частиц площадь поверхности увеличивается. Следовательно, когда размер частицы доходит до нанометров, материалы имеют наибольшую возможную площадь поверхности, а значит, максимально возможную химическую активность, что и является целью катализа.

Наночастицы могут иногда использоваться как наноскопические катализаторы, но это всего лишь логическое продолжение существующей технологии использования в качестве катализаторов мелкоизмельченных порошков. В то же время нанотехнология предлагает несколько совершенно новых возможностей, особенно если ее объединить с технологиями деления. В частности, возник огромный интерес к применению для направленного катализа структур, названных *цеолитами*, поскольку они дают возможность обрабатывать нефть более эффективно, и их можно использовать для выбора определенных желаемых молекулярных продуктов из широкого спектра нефтепродуктов.

Цеолиты часто называют *молекулярными ситами*, так как их физические формы позволяют просеивать материалы. По структуре они похожи на наноскопические галереи или залы, связанные наноскопическими туннелями или порами, сделанными в твердом оксиде (рис. 6.3).

В кристаллах цеолита частицы катализатора находятся в галереях. Комбинация локально контролируемой химической активности данными частицами-катализаторами с физическими ограничениями галереи и размера пор благоприятствует выделению углеводородов определенной формы и состава. Этот процесс *катализа по проектированию* (в противоположность случайному катализу, распространенному в предыду-

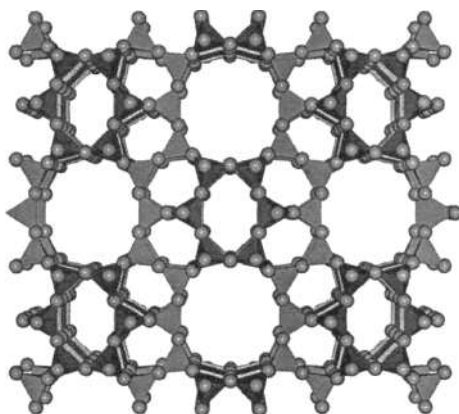


Рис. 6.3. Химическая модель сложной цеолитовой структуры

щих поколениях каталитических технологий) позволяет эффективнее использовать исходное сырье, давать меньше отходов, причем за меньшую цену.

Цеолиты, кстати, довольно распространены; они часто используются для смягчения пресной воды для бытовых нужд, способствуя замене ионов кальция ионами натрия и уменьшая жесткость воды. Существуют сотни различных цеолитовых структур. Секрет их каталитических возможностей заключается в специальной нанопористой структуре цеолита, и они представляют одно из первых масштабных, очень прибыльных применений НТ.

Некоторые наноструктуры однородны, например золотые наноточки в цветном стекле или наноточки диоксида титана в батарейках. Существует также множество неоднородных (гетерогенных) структур и смесей. Неоднородность в данном случае означает, что массивный материал не имеет равномерной физической структуры.

Один простой, но распространенный случай — наночастицы с ядром и оболочкой. Обычно это наноскопические шарики, в которых сердцевина — один материал, а тонкая внешняя оболочка — другой. Такие структуры по всему миру создают для разных целей.

Очень похожий класс неоднородных наноструктур включает уплотненные (армированные) структурные материалы. Железобетон — обычный бетон, залитый в каркас из металли-

ческих прутьев, называемых *арматурой*. Если бетон заменить пластиком, а арматуру — прочными, устойчивыми, жесткими нанотрубками, получится наноструктурный композит с большим усилием на разрыв. Структура подобных «интеллектуальных материалов» спроектирована под конкретное приложение, и очевидно, что НТ может дать множество таких материалов с небывалой прочностью и универсальностью.

Перед данными инновациями открыт огромный рынок. В настоящее время компаниям *Boeing* и *AirBus* самолет нового поколения, такой, как 550-местный *A380* или почти сверхзвуковой *Sonic Cruiser*, обходится в 50 млрд дол. В обеих моделях широко используются материалы из углеродного волокна, чтобы самолет был одновременно и легким, и достаточно прочным. Углеродное волокно — хороший материал, но он не обладает многими свойствами *нанокompозитов*. Нанокompозиты прочнее, надежнее и требуют меньше материалов. Они также легче, что позволяет быстрее летать и более эффективно использовать топливо, снижая цену перевозок. Когда ученые узнают больше о наноструктурах и нанопроизводстве, станет возможным создание сложных материалов с различными свойствами. В сфере самолетостроения можно объединить самовосстановление с физическими свойствами нанокompозитов. Данная конфигурация позволит самолетам восстанавливаться после повреждений топливного бака, подобных тем, что привели к крушению космического корабля *Challenger*.

Обещающим является одновременное использование разделения, распознавания и контроля за электронными структурами для производства ткани из смешанных интеллектуальных волокон. Данная ткань может менять цвет при активации от батарейки, пористость после обнаружения определенных молекул при определенном уровне жары и (или) влажности. Рубашка, сделанная из такой ткани, может трансформироваться из желтой открытой и свободной в жаркий полдень до темно-синей, теплой и облегающей прохладным вечером.

Поскольку можно создавать полые структуры наноскопического размера (как цеолиты), можно произвести и *инкапсулированные материалы*. В биологии соответствующих примеров довольно много. Например, ионы таких металлов, как цинк или медь, обычно не изолированы в клетках тела. Вместо этого они окружены небольшими белками, некоторые из них называются *шаперонами*. Известно, что медь перемещается по клетке, окруженная небольшим белком-шапероном. Эти струк-

туры являются «интеллектуальными» в том, что они распознают присутствие иона меди, инкапсулируют его, перемещают в другое место и отпускают. Данный процесс аналогичен тому, который обсуждался выше для сидерофоров, «наноскопических осьминогов».

Кроме того, можно построить стеклянные дома вокруг небольших структур (брошенный камень — не проблема в наномире). Некоторые такие структуры — инкапсулированные ферменты. Для инкапсуляции ферментов используются стеклянные наносферы с дырами. Фермент может иметь такие функции, как связывание кислорода или перемещение электронов на некоторую молекулярную цель. Поскольку фермент частично инкапсулируется на стекле, он защищается от определенных химических или физических атак. Частично защищенный (открытый) фермент может продолжать выполнять свою работу.

Более практическое приложение рассматривает Д. Эвнир с сотрудниками (Израиль). Они используют описанные наноскопические стеклянные сферы, полученные в ходе золь-гелевого стеклообразования, для инкапсуляции масла для загара. Если намазать себя перед походом на пляж, возникают неприятные ощущения, которые ученые устранили, нанеся кремы на наноскопическую стеклянную структуру. Более того, органические молекулы в стекле не могут химически взаимодействовать с телом. Данное разделение очень важно, поскольку некоторые молекулы, присутствующие в обычном масле для загара, не только вызывают дубление кожи, но также могут химически взаимодействовать с кожей, вызывая зуд и сыпь. Масло для загара также является вероятным канцерогеном. Инкапсулированные лосьоны для загара не имеют указанных проблем и являются «пляжным» примером интеллектуальных материалов.

Существуют десятки других примеров спроектированных на наноскопическом уровне «интеллектуальных материалов», улучшающих жизнь потребителя.

Некоторые компании используют наноструктуры для изменения физических свойств одежды. Продукты *Nano-Dry* пытаются объединить для устранения пота и влаги преимущества синтетического материала, такого, как нейлон, и удобства естественной ткани. Для этого прочные, надежные, синтетические центральные волокна сплетаются со специальными адсорбирующими волокнами, в результате чего получается то, что можно назвать «интеллектуальным» гетерогенным компо-

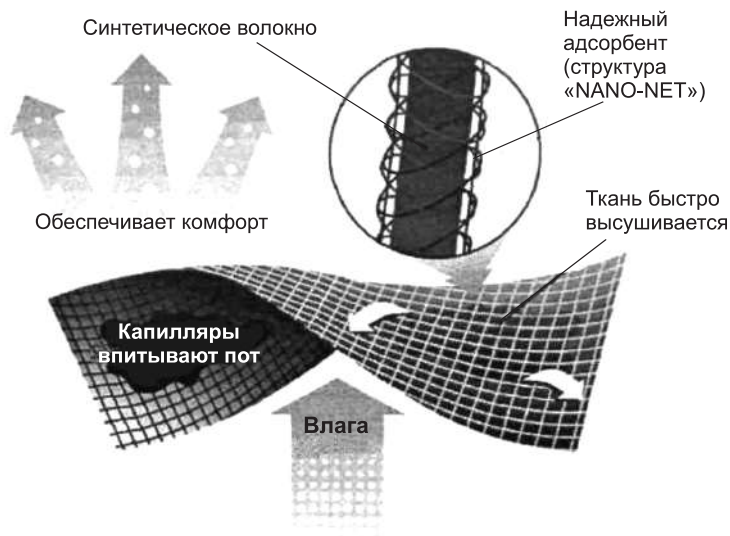


Рис. 6.4. Продукт Nano-Dry

зитным наноматериалом, хотя проще, пожалуй, использовать название «Nano-Dry» (рис. 6.4).

Проектирование на наноуровне может привести к материалам, имеющим выдающиеся физические и химические свойства, материалам, которые смогут динамически реагировать на внешнее воздействие, защищать нас и структуры вокруг нас. Число особенностей, которые можно ввести в материал, растет с каждым днем с развитием знаний о наноструктурах.

Для удобства рассмотрения материалы можно упрощенно подразделить на конструкционные (преимущественно металлы, сплавы и композиты), функциональные и так называемые активные.

Композиционные материалы. Они уже давно используются в оборонной промышленности (например, для повышения прочности и уменьшения массы авиационной техники широко применяются пластики, армированные стекловолокном и углеродными волокнами). Развитие НТ привело в последние годы к возникновению совершенно нового класса таких материалов с повышенными характеристиками, а именно — *нанокompозитов* или *композитов с нанопримесями*. Например, оказалось, что введение в термопластичные материалы добавок в виде слоистых силикатов сразу значительно повышает огне-

стойкость исходных веществ, делая их весьма ценным материалом для изготовления изоляционных покрытий силовых кабелей электропитания и другой важной аппаратуры. В некоторых композиционных материалах введение нановолокон позволяет почти вдвое повысить коэффициенты упругости и твердости, увеличить на 50 % прочность на растяжение и вязкость на растяжение, а также в 10 раз (на порядок!) снизить их проницаемость для различных жидких веществ. Чередую в гибридных материалах тонкие слои жестких и пластичных полимеров, можно создать очень легкие и прозрачные щиты для индивидуальной защиты. Введение нанотрубок в качестве наполнителя придает некоторым композиционным материалам электропроводность и другие важные свойства. Кроме того, введение наночастиц в полимерную матрицу иногда повышает механические характеристики даже так называемых *длинноволокнистых композитов*, хотя механизм этого явления и степень влияния остаются неясными.

Электропроводящие пластики могут найти самое широкое применение в аэрокосмической технике, например в качестве сигнальных проводов, устройств защиты от разрядов статического электричества, для создания разнообразных приводов и гибких электрических схем. Так называемые *многофункциональные полимерные материалы* могут быть использованы при изготовлении ракетных двигателей, динамичных и «разворачивающихся» в пространстве конструкций, а также при производстве многих стандартных предметов армейского оборудования (например, резервуаров, шин и т.п.).

Композиты с добавками углеродных нанотрубок обладают исключительно высокой прочностью на растяжение, что позволяет создавать на их основе качественно новые, высокопрочные и очень легкие конструкционные материалы. Возможно, такие материалы будут использованы при создании космического «лифта—башни», позволяющего доставлять грузы на геостационарную орбиту и обеспечивать дешевую доставку в космос грузов военного назначения для обеспечения боевых операций.

Известно, что одним из важнейших факторов, определяющих прочность вещества, является размер составляющих его кристаллитов, поэтому неудивительно, что наноструктурные металлы и сплавы обладают очень высокими механическими характеристиками. Структура обычных литых металлических материалов состоит из зерен с размерами не ниже нескольких

микрон, и лишь специальные методы порошковой металлургии позволяют получать наноструктурные беспористые материалы. Их упругие свойства остаются практически неизменными, но прочность и твердость увеличиваются весьма существенно (например, твердость обычно возрастает в 2–7 раз, прочность нанофазного алюминиевого сплава увеличивается на 60 % и т.п.). Стоит также отметить, что в некоторых случаях материалы с меньшим размером кристаллических зерен оказываются более хрупкими и жесткими. Повышение прочности и ударной вязкости может быть использовано для формирования наноструктурных покрытий, обладающих малым коэффициентом трения и высокой износостойкостью при экстремальных температурных условиях.

Кроме этого, внимание материаловедов все чаще привлекают так называемые аморфные материалы (сплавы), которые имеют нерегулярную структуру на наноуровне. Необходимо отметить, что методы получения таких материалов обычно не связаны с НТ. Интерес к ним обусловлен тем, что они примерно вдвое превосходят традиционные поликристаллические металлы по способности к упругой деформации. Прочность и сопротивление растяжению этих материалов примерно в 2 раза выше (а ударная вязкость даже в 3 раза!) соответствующих показателей стали. Более того, их вязкость на разрушение возрастает с увеличением скорости деформации, что может быть использовано для получения материалов с повышенным сопротивлением воздействию взрывного заряда или баллистического удара. В некоторых случаях у таких материалов наблюдается также повышенная износостойкость и сопротивление коррозии. В этой связи уже сейчас активно изучаются аморфные железосодержащие сплавы, которые могут найти широкое применение в военно-морском флоте.

На основе изучения очень малых по размеру биологических объектов была выдвинута концепция создания новых материалов, образующихся *самосборкой* из простых биологических «блоков» по некоторой иерархической схеме. Метод уже позволяет синтезировать нано- и микроразмерные трехмерные структуры, а в дальнейшем может привести к технологии производства материалов из разветвленных молекул ДНК. Используя исходные блоки различной формы и соединения по специфическим методикам, можно перейти к созданию двух- и трехмерных сложных структур, которые будут затем применяться, например в молекулярной электронике.

Функциональные материалы. Из них прежде всего можно выделить нанокompозитные постоянные магниты, имеющие огромное значение для развития силовой электроники (мощные диоды и транзисторы) и электродвигателей. Еще одно очень перспективное направление исследований в области функциональных материалов — так называемое «самозалечивание» поврежденных объектов за счет наноразмерных добавок в состав различных веществ. Изготовленные из таких материалов нановолокна вполне могут быть использованы для создания тканей (с интегрированными в них датчиками и электронными соединениями) или в производстве нанопористых мембран для фильтрации, биологической защиты и т.п.

Активные материалы. К ним относятся те материалы, которые способны изменять свою форму или даже создавать внутри себя определенные силы при контролируемом изменении внешних условий (классическим примером таких материалов могут служить пьезоэлектрики, вещества с эффектом памяти формы и т.п.). Материалы данного типа могут широко использоваться для обеспечения подвижности деталей военного снаряжения, «конечностей» роботов и т.п. Применение НТ может, с одной стороны, позволить значительно повысить используемые характеристики таких материалов, а с другой — создать их новые виды, например способные к «сокращению» молекулы, которые затем применять для организации движения экзоскелетов. В качестве альтернативы можно предложить биологические или гибридные материалы на основе *миозина* или *кинезина*. Активные молекулы, соединенные с датчиками, источниками энергии и устройствами обработки информации, превращаются в материалы, которые планируется в дальнейшем использовать, например для изготовления аэродинамических элементов самолета, способных изменять свою жесткость и понижать вибрацию конструкции на определенных режимах полета.

Естественно, что многие из этих перспективных материалов так и не будут запущены в производство и никогда не будут применяться практически (хотя бы по соображениям экономической целесообразности), однако в целом они обещают привести к революционным изменениям в материаловедении. Сроки реального внедрения таких материалов в производство оценить довольно трудно, однако можно предположить, что широкое использование нанofазных компози-

тов и металлов начнется примерно через 5–10 лет, а промышленное производство высокопрочных материалов, армированных углеродными нанотрубками, – через 10–20 лет. Через 5–10 лет могут появиться экспериментальные образцы изделий с «интеллектуальными материалами», а примерно через 10–20 лет начнется производство первых бионаноматериалов, хотя во всех перечисленных областях нельзя исключить возможность бурного технологического прорыва, обусловленного неожиданным успехом в разработке или применении новых подходов и веществ.

Нанотехнологии (точнее говоря, создаваемые на их основе новые материалы) могут принципиально изменить классическую технику бронирования и средств защиты, использование которых обычно зависит от конкретных задач. Например, так называемая тяжелая защита традиционно представляет собой просто толстый слой прочного и плотного вещества (например, стали), иногда защищенный с внешней стороны тонким слоем другого материала или специально подбираемых взрывчатых веществ (так называемая активная бронева защита). Создаваемые на основе НТ материалы обычно имеют небольшую плотность и не могут служить защитой от снарядов, осколков и других элементов с высокой кинетической энергией, поэтому в настоящее время представляется нецелесообразным их использование для бронезащиты. Возможно, такая замена станет очень важной в близком будущем, когда будут созданы, например, покрытия из так называемых аморфных сплавов или металлических стекол (интересно отметить, что производство таких сплавов обычно относят к НТ, хотя реально оно связано с объемными процессами). Очевидно, что нанотехнологические процессы и материалы будут широко использоваться для модификации и повышения прочностных и иных характеристик отдельных элементов внешнего покрытия или активной бронезащиты.

Гораздо более интересными сегодня выглядят перспективы наноматериалов в области производства так называемых легких видов брони, предназначенных для защиты от пуль и небольших осколков, а не от мощных бронебойных средств. Развитие НТ-материалов (обычно на основе нанокompозитов, структурированных волокон и т.п.) уже сейчас позволяет соз-

давать очень легкие и прочные костюмы, доспехи или «униформы», которые можно назвать легкобронированными. Такие вещества и материалы становятся все более популярными в сухопутных войсках и авиации. Надежную защиту от стрелкового оружия может обеспечить уже сейчас одежда из нановолокнистой ткани, цель которой «изготовление сверхлегкой брони или доспехов, вдвое превосходящих по характеристикам все существующие образцы материалов».

Нановолокнистые материалы планируется также использовать для создания тонкослойных покрытий, содержащих наноструктуры заданного типа, способных поглощать или отражать излучение заданной частоты, что должно обеспечить защиту военнослужащих от возможного лазерного или микроволнового облучения.

На основе использования НТ-методов и материалов уже в течение ближайших 5–10 лет можно ожидать разработки не только некоторых типов усовершенствованной тяжелой брони, но и значительных изменений в экипировке и обмундировании личного состава, включая известные всем элементы и средства личной защиты персонала.

6.5. Нанотехнологии и проблемы окружающей среды и энергетики

Нанотехнологии не только самым тесным образом связаны с проблемами окружающей среды и энергетики, но и, возможно, приведут к новым решениям этих весьма сложных проблем.

Одной из важнейших экологических проблем выступает длительный рост средней температуры атмосферы нашей планеты. За период 1960–2000 гг. эта величина возросла примерно на 0,5 °С, причем этот рост приобрел особо устойчивый характер в 80-е гг. прошлого столетия. Ученые уверены, что основной причиной такого повышения является всевозрастающее количество сжигаемого топлива (каменного угля, нефти и т.п.) промышленными установками, автомобилями и т.д. Именно продукты горения (двуоксид углерода, метан и т.п.) и их взаимодействие с солнечным излучением являются основными факторами роста температуры атмосферы (парниковый эффект).

Уже давно основной проблемой экологии стало снижение уровня потребления так называемого ископаемого топлива (нефти и угля), что должно уменьшить и объем выбрасываемого в атмосферу оксида углерода и других продуктов горения. Поэтому поиск альтернативных источников энергии и разработка эффективных методов сохранения и передачи энергии (например, создание солнечных батарей и топливных элементов нового типа) стали важной научно-технической задачей.

В последнее время выяснилось, что применение УНТ может привести к значительному повышению коэффициента полезного действия существующих преобразователей солнечной энергии. Кроме того, было обнаружено, что УНТ могут весьма эффективно адсорбировать большие количества водорода, что сразу активизировало разнообразные исследования, относящиеся к разработке топливных элементов, батарей и т.п. Крупнейшие японские автомобильные концерны («Тойота», «Хонда» и др.) уже обратили пристальное внимание на развитие нанотехнологий, связанных с производством новых источников энергоснабжения и возможностью массового выпуска экологически безопасных средств транспорта.

Другой важной экологической проблемой является сохранение озонового слоя атмосферы, который расположен примерно на высоте 20 км и играет исключительно важную роль в защите поверхности планеты от ультрафиолетового излучения Солнца. Известно, что в последние годы озоновый слой разрушается под воздействием многих химических реагентов, используемых в быту и промышленности. Основную роль в процессах разрушения озонового слоя играют фреоны, которые являются не «природными», а искусственными продуктами и производятся химической промышленностью для различных целей (аэрозоли, хладагенты, установки кондиционирования воздуха и т.д.).

Наилучшим решением проблемы стало бы, конечно, полное запрещение использования фреонов, однако это представляется нереальным, и в настоящее время ведется интенсивный поиск веществ, которые могли бы заменить фреоны в различных применениях. Нанотехнологии могут дать достаточно эффективные методы решения этой задачи.

Еще одной очень важной экологической проблемой является диоксин, который (как и фреоны) практически не существовал в природе, а появился в результате промышленного произ-

водства. Диоксин возникает при сжигании хлорсодержащих отходов и пластиков (типа поливинилхлорида, уретана и т.д.) в мусоросжигающих установках и т.п. Образовавшийся диоксин легко поступает в атмосферу, почву или водные бассейны, становясь активным источником химического загрязнения среды. Диоксин обладает способностью накапливаться в жировых тканях живых организмов и легко концентрируется во многих пищевых продуктах. Кроме этого, он является очень устойчивым соединением, вследствие чего плохо перерабатывается организмом. Все упомянутое делает диоксин одним из самых опасных в экологическом отношении веществ. Пока единственным средством борьбы с диоксином является разработка более высокотемпературных печей для сжигания отходов, однако даже этот метод (помимо его дороговизны) не позволяет решить проблему. Нанотехнология позволяет реально надеяться не только на создание веществ, которые могли бы заменить опасные хлорсодержащие пластики или соединения, но и создать высокочувствительные биодатчики, позволяющие измерять и контролировать уровень содержания загрязняющих веществ в окружающей среде.

Следует задуматься и о возможностях изменения самой техники переработки отходов и мусора, т.е. замены высокотемпературного сжигания другими технологиями. Возможно, нанотехнологии позволят нам решить эту задачу, и в XXI в. человечество сможет создать общество с обеспеченной «экологической безопасностью».

Очень серьезной экологической проблемой для многих стран (и особенно для Японии) являются так называемые кислотные дожди (т.е. дожди, при которых вместе с водой выпадают серная и соляная кислота). Причиной возникновения таких дождей стало то, что в атмосферу попадает большое количество отходов промышленного производства и выхлопных газов автомобилей. Такие оксиды могут образовывать в дождевых облаках разнообразные окиси серы и азота (SO_x , NO_x), вступающие в реакцию с водными парами, в результате чего вместо дождя выпадает слабый раствор кислот (табл. 6.6).

Наиболее радикальным средством борьбы с кислотными дождями стал бы переход к новым источникам энергии, не связанным со сжиганием нефти, угля и т.п. Нанотехнологии открывают широкие перспективы для повышения коэффициента

Таблица 6.6. Нанотехнологии и проблемы защиты окружающей среды

Проблемы окружающей среды	Основные факторы, приводящие к возникновению проблемы	Существующая ситуация, прогноз на будущее
1	2	3
Повышение температуры атмосферы Земли	Поступление в атмосферу больших количеств диоксида углерода и метана, что связано с постоянным увеличением объема сжигаемого ископаемого топлива (нефти и т.п.), выхлопными газами автомобилей и т.д.	Средняя температура атмосферы Земли за период 1960–2000 гг. возросла на 0,5 °С Ожидается, что за XXI в. средняя температура атмосферы возрастет еще на 3 °С, в результате чего уровень Мирового океана возрастет примерно на 65 см В центральных и северных областях Японии (Тохоку, Хоккайдо) подъем уровня моря вызовет серьезные проблемы, а в западной Японии возникнут проблемы с выращиванием традиционных сортов риса Повышение температуры значительно сместит распределение лесных массивов на планете и приведет к замене одних пород деревьев другими Изменение климата приведет к усилению так называемых суточных пиков электропотребления, а также к повышению температуры в крупных городах и их окрестностях
Разрушение озонового слоя	Озоновый слой разрушается в основном под воздействием фреонов, широко используемых в промышленности и бытовой технике (хладагенты, аэрозоли и т.п.)	Измерения в сентябре 1996 г. показали, что площадь озоновой дыры над Антарктидой увеличилась в 1,8 раза Измерения в июле 1996 г. показали, что объем озонового слоя над островом Хоккайдо уменьшился на 30 % Медики считают, что уменьшение озонового слоя на 1 % приведет к росту числа больных раком кожи на 3–6 %, а лейкемией (белокровием) — на 1 % В соответствии с прогнозами врачей, уменьшение озонового слоя на 10 % приведет к росту заболеваний раком кожи на 20 %. Каждый год 1,6–1,7 млн человек будут болеть лейкемией

Окончание табл. 6.6

1	2	3
		Продолжающийся рост объема выброса фреонов в атмосферу может привести к существенному разрушению озонового слоя в течение ближайших 10 лет
Загрязнение среды диоксином	Широкое применение диоксина в промышленных целях	В настоящее время в организме каждого японца на 1 кг массы тела содержится около 3,72 пикограмм диоксина (предельная норма содержания диоксина составляет 12,4 пикограмм) Хлорсодержащие соединения постоянно поступают в атмосферу из-за сжигания различных пластиков (в особенности поливинилхлоридов, уретана и т.п.) Зола и остатки сжигаемых полимерных отходов являются активными загрязнителями атмосферы, почвы и водных ресурсов. Диоксин обнаруживается даже в материнском молоке
Кислотные дожди	Возникновение так называемых кислотных дождей связано с тем, что в атмосферу поступают большие количества сульфидов и нитридов, выступающих побочными продуктами производства	Сульфиды и нитриды в больших количествах содержатся в продуктах сгорания ископаемого топлива (нефти и т.п.) Очень большие количества соединений азота и диоксида углерода содержат выхлопные газы автомобилей и других транспортных средств Начиная с 1990 г. в Центральных районах Японии наблюдается постоянный рост легочных и других заболеваний, связанных с загрязнением атмосферы По расчетам, в 1974 г. из-за кислотных дождей в Центральных районах Японии пострадало более 30 тыс. человек (глазные и кожные заболевания)

полезного действия существующих установок, использующих природную энергию (например, солнечную), а также для создания и усовершенствования многих устройств преобразования энергии (например, для развития топливных элементов, батарей и т.д.) (табл. 6.7).

Таблица 6.7. Возможные применения НТ в экологии и энергетике

Проблемы экологии и энергетики	Возможности использования НТ	Экономические, социальные и технические задачи
Повышение температуры атмосферы Земли	Поиски альтернативных источников энергии (отказ от сжигания ископаемого топлива, использование природных источников); повышение КПД устройств, работающих на солнечной энергии Новые топливные элементы Использование энергии ветра и т.д. Значительное уменьшение количества CO_2 в выхлопных газах и т.п.	Развитие экологически безопасных транспортных средств Развитие и производство новых источников энергии (топливные элементы и т.п.) Широкое внедрение новых типов материалов (на основе УНТ и т.п.)
Разрушение озонового слоя	Поиск веществ и материалов, заменяющих фреоны	Предотвращение дальнейшего разрушения озонового слоя; снижение риска онкологических заболеваний
Загрязнение среды диоксином	Поиск новых материалов, способных заменить хлорсодержащие пластики Создание биодатчиков, способных к длительному и точному мониторингу окружающей среды Создание нанопорошков для борьбы с загрязнением окружающей среды Создание наночистых фильтров	Создание общества и экономики «безотходного» типа Прекращение выпуска экологически опасных веществ Полная переработка отходов Полное предотвращение образования диоксида
Кислотные дожди	Поиски альтернативных источников энергии (отказ от сжигания ископаемого топлива, использование природных источников) Повышение КПД устройств, работающих на солнечной энергии Новые топливные элементы	Уменьшение или прекращение выброса оксидов серы и азота транспортными и промышленными установками

Нанотехнологии, связанные с разработкой новых источников энергии (и устройств или материалов ее накопления, хранения и преобразования), в обозримом будущем будут развиваться, по-видимому, по двум главным направлениям: *повышение энергетических возможностей существующих микроустройств* (при одновременном уменьшении их массы) и *развитие разнообразных новых устройств с очень низким энергопотреблением*.

Основной задачей первого направления, очевидно, выступает создание новых типов топливных элементов и батарей, а также наноструктурных электродов и мембран. Миниатюрные топливные элементы уже сейчас широко используются в самых различных отраслях авиакосмической техники (электропитание беспилотных устройств, космических спутников и т.д.), а более крупные батареи и элементы (с мощностью в десятки киловатт и больше) применяются в наземных транспортных средствах, кораблях и т.п. Ожидается, что НТ позволят создать материалы для высокоэффективных устройств аккумулирования водорода и топливных элементов на этой основе, что, кстати, должно стать важным этапом на пути создания экологически чистых, «электрических» автомобилей.

Ожидается также, что на основе органических нанокомпонентов будут созданы гибкие и очень легкие солнечные батареи, которые, безусловно, найдут самое широкое применение в промышленности и бытовой технике.

Нанотехнологические подходы предлагается использовать при создании генераторов малой мощности для различных микросистемных технологий. Примером таких разработок могут служить программы, направленные на создание очень небольших энергетических устройств с высокой удельной мощностью. Сочетание обычного углеводородного топлива, термоэлектрических преобразователей энергии, двигателей внутреннего сгорания, новейших топливных элементов и хорошо известных энергетикам реформинг-установок уже сейчас позволяет создавать устройства и батареи (мощностью от нескольких микроватт до 1 Вт), плотность энергии которых превосходит лучшие существующие образцы в десятки раз. Прототипы более крупных батарей (мощностью до 20–60 Вт) разрабатываются в одной из программ специально для разнообразных предметов боевого снаряжения и небольших роботов. Стоит отметить, что НТ используются в этой программе

для решения нескольких проблем одновременно (создание более легких, более прочных и термостойких материалов; повышение износостойкости материалов и покрытий; синтез нанопористых мембран и т.д.).

Среди принципиально нового оборудования следует особо упомянуть возможность создания «собственных» электрогенераторов (их можно назвать *телесными* или даже *соматическими*), способных вырабатывать электрический ток просто за счет энергии движения человека, незначительных по величине градиентов температуры в теле человека или даже биохимических реакций человеческого организма. В одном из проектов предлагается просто имплантировать миниатюрные биотопливные батареи в организм солдата. Вводя внутрь кровеносных сосудов человека микроустройства (точнее, следует говорить о «монтаже» на стенках сосудов), в которых может происходить окисление глюкозы и восстановление кислорода (на специально сконструированных катодах и анодах соответственно), уже сейчас удастся выработать в лабораторных условиях более 1 мкВт энергии в течение недели. Такие топливные системы и элементы могут применяться для питания микродатчиков, микроприводов и телеметрических систем слежения, введенных в организмы растений, животных и человека.

Некоторые относящиеся к энергетике НТ (например, связанные с солнечными батареями) могут быть реализованы в ближайшие годы, однако внедрение других может затянуться на 10–20 лет.

6.6. Биомедицинские приложения

Одной из основных задач современной медицины является борьба с раковыми заболеваниями. Исследования в этой области, естественно, требуют в первую очередь изучения и понимания механизмов биохимических процессов на уровне генов и белковых молекул, вследствие чего упоминавшиеся выше биодатчики должны оказаться чрезвычайно эффективным инструментом исследования и лечения. Применение вводимых в организм даже простейших биодатчиков (в сочетании с веществами, способными к молекулярному распознаванию) могло бы, например, способствовать диагностике раковых заболеваний на самой ранней стадии развития, что играет огромную роль в лечебном процессе.

С другой стороны, известно, что многие опасные болезни (в том числе рак, сахарный диабет и т.д.) обусловлены генетическими факторами. Сейчас уже очевидно, что в достаточно короткое время будут созданы и усовершенствованы так называемые ДНК-чипы, позволяющие легко осуществлять анализ генетической информации, присущей отдельному человеку, и проводить лечебный курс, соответствующий генетическому типу конкретного пациента. Завершение проекта «Геном человека» сделало принципиально возможным «считывание» генетической информации отдельного человека, что сразу позволяет поставить задачу создания «индивидуальных» лекарственных препаратов (в соответствии с этой информацией).

Анализ генетической информации позволяет говорить и о возможности создания препаратов с «узкаонаправленным», точечным эффектом. Тем самым возникает медицина, основанная на индивидуальном (в буквальном смысле этого слова) подходе к пациенту.

Уже давно осуществляются попытки организации так называемой «адресной» доставки лекарств в организм, при которой препараты переносятся в нужные органы или ткани при помощи молекул-носителей. Более того, в настоящее время две крупные японские медицинские организации (Центр изучения женских и детских болезней при Токийском университете и Токийский университет Рикадай) проводят испытания «носителя», получившего название «высокомолекулярная мицелла», который имеет размеры около 40 нм и по структуре напоминает модель вируса. В экспериментах мышам вкалывают указанную высокомолекулярную мицеллу, которая является «носителем» нового антиракового препарата (адримидина). Попадая в раковые клетки, препарат способствует их гибели. Полученные результаты можно назвать блестящими.

В настоящее время большой интерес вызывают медицинские исследования в области омолаживания организма и его «регенерации». В частности, особое внимание уделяется так называемым эмбриональным стволовым клеткам, которые способны в развитии превратиться в клетки различных органов организма (в клетки нервной системы, сердечной мышцы и т.п.). Процессы превращения связаны с механизмами самосборки клеточных структур. Использование стволовых клеток не только позволяет восстанавливать поврежденные органы, но и создает совершенно новые возможности для медицины в целом. Многие американские фирмы уже ведут интенсивные

исследования в этой области. Работы по практическому использованию стволовых клеток и изучению их потенциальных возможностей проводятся и в Японии (Токийский университет и некоторые другие организации).

Замена органов и «ремонт» организма человека (именно это подразумевает термин «восстанавливающая медицина») с использованием генетической информации являются сейчас важнейшими направлениями развития медицины и системы медицинского обслуживания (табл. 6.8).

Таблица 6.8. Связь нанотехнологий с биологией и медициной

Область исследований	Возможные практические применения	Социальные, экономические и технические последствия
1	2	3
Здравоохранение и медицина	Создание наноустройств (автономных и вводимых в организм) Биодатчики (создание органических и неорганических материалов, превосходящих ткани организма по функциональным возможностям) Создание биомеханизмов, способных осуществлять измерения и требуемые медицинские действия	Новые парадигмы в медицине Создание долгосрочных и эффективных систем контроля здоровья Измерения уровня загрязнения окружающей среды РевOLUTIONНЫЕ изменения в медицинском обслуживании (возникновение медицины «малого» вмешательства и даже медицины «без вмешательства») Измерение содержания различных веществ в организме, лечебные операции при необходимости (детектирование и уничтожение раковых клеток и т.п.)
Лекарственные препараты	Практическое использование результатов проекта «Геном человека», «Адресная доставка» лекарств Получение новых биоматериалов Искусственные ферменты и антитела Искусственные функциональные полимеры (заместители тканей организма и т.п.)	Реализация идей «индивидуальной» медицины Организация полного курса лечения на основе личной генетической информации о пациенте Значительный прогресс в здравоохранении и фармацевтике Непрерывный контроль за состоянием организма Полная победа над раковыми заболеваниями, СПИДом и т.п. Разработка лекарственных препаратов с новым механизмом действия (например, препаратов, активизирующихся при повышении температуры у пациента)

Окончание табл. 6.8

1	2	3
Восстанавливающая медицина	Производство биологически активных нановеществ методами самосборки	Реализация идей восстанавливающей медицины Производство искусственных тканей и органов, не вызывающих реакцию отторжения Развитие рынка медицинских услуг (до 50 млрд иен) к 2020 г.

Основное внимание в НТ вообще привлекают так называемые *наноразмерные биоструктуры*. Данные структуры, спроектированные в наноскопическом масштабе, могут имитировать биологические процессы или влиять на них, а также взаимодействовать с биологическими организмами.

Примером наноразмерной биоструктуры является самособирающаяся «искусственная кость», разработанная группой С. Стаппа. На рис. 6.5 показан общий принцип: молекулы, составляющие кость, удерживаются благодаря химическим связям. Данные молекулы, в свою очередь, имеют внутренние

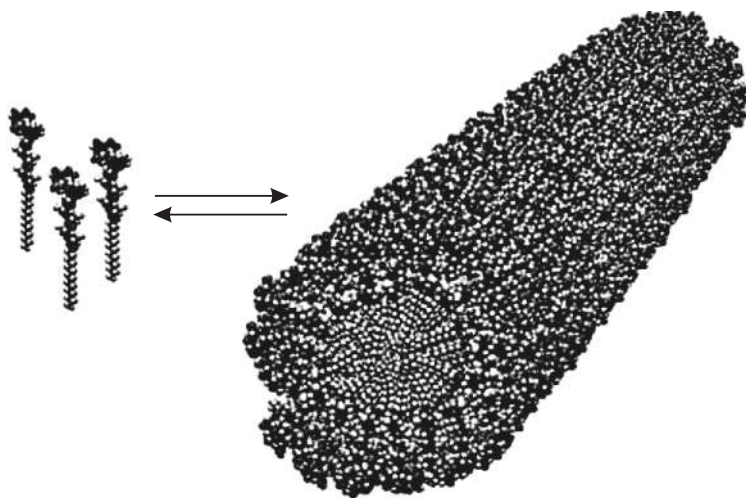


Рис. 6.5. Самособирающийся молекулярный шаблон искусственной кости. Длинная палочка самособирается из небольших молекулярных компонентов, а естественная костная ткань формирует внешний край

взаимодействия, более слабые, чем истинные связи (больше похожи на те, что создают поверхностное натяжение в воде), но которые держат все молекулы вместе с образованием определенной формы, в данном случае — цилиндра. Молекулы кости спроектированы так, чтобы самопроизвольно занимать пространство с образованием желаемой формы, причем после сборки молекулы должны быть упакованы настолько плотно, чтобы кость была очень крепкой.

Структуру упакованных молекул можно сделать совместимой с иммунной системой человека, надлежащим образом выбрав головные группы молекулы, — группы атомов, которые в конечном счете формируют внешнюю оболочку искусственной кости. Внешняя оболочка также спроектирована так, что вокруг нее начинает формироваться естественная кость, как коралл на рифе или золотое напыление на кусочке металла. Это ключ к «починке человека» — позволить телу естественно исправить сломанные или поврежденные ткани вместо того, чтобы заменять их стальными или керамическими имплантатами.

Поскольку в биологической природе полным-полно наноструктур, биомедицинские приложения и исследования составляют большую часть сферы нанонауки.

Краткий обзор некоторых областей биомедицинской НТ. Врач Парацельс, который помог преодолеть застойные средневековые представления и сделал революцию в медицине в XVI в., считается первым, кто начал использовать минералы и неорганические смеси для лечения болезней. До Парацельса большинство врачей верили в то, что проблемы организма нужно решать органическими лекарствами. Это открывало для них ограниченный простор в сфере растительной и животной терапии. После Парацельса медицина расцвела и стала более научной и эффективной.

Нанонаука обещает вынести идеи Парацельса на следующий уровень, объединяя не только неорганическую терапию, но и неорганические концепции. Биомедицина пережила уже свое второе возрождение после открытия ДНК и лучшего понимания принципов болезней, но она еще не эффективно использует все знания для создания лекарств от наиболее сложных проблем человека. Нанонаука поможет на основе этих знаний сыграть на преимуществах физики и нанoeлектроники. Наноскопический масштаб является естественным

для всех фундаментальных процессов жизни, и именно в этом масштабе нужно сразиться с болезнями и победить их.

Разработки в нанобиомедицине потенциально позволяют создавать имплантаты для наблюдения за химией крови и ввода лекарств по требованию, что может оказаться благом для диабетиков и больных раком, а также улучшить регулирование рождаемости. Разрабатываются искусственные кости, хрящи и кожа, которые не будут отторгаться иммунной системой человека, а также более радикальные формы восстановления человека. Достижения в лечении рака почти неоспоримы и могут принимать форму улучшенной, направленной химиотерапии или даже гарантировать полное выздоровление при некоторых формах рака. Слияние междисциплинарных знаний, происходящее в наномире, является одной из крупнейших побед нанонауки, пришедшей в нашу жизнь.

Медикаменты делятся на множество категорий. Некоторые — это просто непрерывные структуры, такие, как кремы или лосьоны, меняющие свойства кожи или контролируют то, как она подвергается воздействию внешних элементов (например, солнечного света). Некоторые — большие макромолекулярные биологические структуры, специфическим образом взаимодействующие с другими большими макромолекулярными структурами тела (например, вакцины, являющиеся, по сути, модифицированными вирусами). Одна из самых больших и важных категорий объединяет отдельные молекулы, заданным образом взаимодействующие с ДНК или белками организма. Этот класс медикаментов включает аспирин, антираковое средство *Cis-Platin* и гораздо более сложные молекулы, такие, как бета-блокаторы, или такие противовоспалительные средства, как кортизон.

Поскольку большинство из этих молекулярных медикаментов имеют наноскопические размеры, разработку лекарств, очевидно, следует производить в наномире. Тем более, если медикаменты предназначены для взаимодействия с известными биологическими целями.

Данный процесс наноскопической разработки медикаментов опирается на механические идеи о биологической цели медикаментов. Например, поскольку депрессия часто вызывается слишком низкой или слишком высокой концентрацией *нейротрансмиттеров* (молекулярных курьеров, передающих сообщения между синапсами мозга), разумная наноскопиче-

ская разработка антидепрессантов сфокусируется на увеличении данной концентрации путем блокировки или на ее уменьшении путем уничтожения данных молекул через изменение их связывающих свойств. Возвращение концентрации до нормального уровня является эффективным средством устранения симптомов некоторых форм депрессии. Тот же механический подход к медикаментозной терапии одержал несколько побед (например, в разработке медикаментов, используемых для лечения СПИДа).

Наноскопические методы, как вычислительные, так и экспериментальные, помогают сделать процесс нахождения лекарств менее полагающимся на удачу или эмпирические данные, и более — на разработку. Во времена Парацельса (и даже сейчас) многие медикаменты используются только потому, что они вроде бы работают, хотя и непонятно почему. Это одна из причин, из-за которой подобные эффекты часто не обнаруживаются до клинических испытаний или даже до поступления медикамента на рынок. Поскольку многие наномедикаменты работают по хорошо понятным и очень специфическим механизмам, одно из наибольших воздействий НТ и нанотехнологии на повседневную жизнь заключается в облегчении разработки совершенно новых лекарств с меньшим числом подобных эффектов.

По сравнению с молекулами люди очень большие, и, чтобы терапия была эффективной, важно, чтобы молекулы лекарств нашли в человеческом теле органы-мишени — антидепрессанты должны попасть в мозг, противовоспалительные средства — в места нагрузки, а антираковые препараты — в опухоль.

Биологической усвояемостью называется присутствие молекул лекарства там, где они необходимы в теле и где их воздействие будет максимально полезным. Вопрос доставки лекарств связан с максимизацией биологической усвояемости как во времени, так и в окрестности заданных мест тела.

Улучшить биологическую усвояемость можно, просто увеличив используемую дозу лекарства. Однако в химиотерапии, например, используемые медикаменты токсичны, и увеличенная доза может неблагоприятно сказаться на пациенте или даже убить его. С другой стороны, если лекарство можно доставить непосредственно в опухоль до начала метастаза (процесс расширения опухоли на соседние органы или в кровь), не затронув другие части тела, химиотерапия может стать более эффективной и менее неприятной.

Нанотехнология и нанонаука очень полезны при разработке совершенно новых схем увеличения биологической усвояемости и улучшения доставки лекарств. Например, молекулы можно инкапсулировать в наноскопические полости внутри полимеров. Затем полимер можно проглотить в таблетке, а когда полимерная структура откроется внутри тела, инкапсулированное лекарство выйдет наружу.

Данный метод эффективен при создании препаратов с выдержкой времени, так что пилюля, проглатываемая раз в день или раз в неделю, может продолжать доставлять лекарство медленно в течение длительного времени.

Есть и другая, даже еще более простая схема, позволяющая максимизировать общую биологическую усвояемость на короткий период времени, — растереть твердое лекарство в порошок, частицы которого будут иметь наноскопические размеры. Это увеличивает площадь поверхности и химическую активность и повышает растворимость в теле.

Разработаны и гораздо более **сложные схемы доставки лекарств**, например возможность вводить лекарства в клетки через стенки. Эффективная доставка лекарств важна, потому что многие болезни, от серповидно-клеточной анемии до болезни Вильсона, зависят от внутриклеточных процессов, помешать которым можно, только доставив лекарство в клетку. Иногда молекулы лекарств не могут проходить сквозь мембрану, окружающую ячейку, в основном из-за сложностей, связанных с проталкиванием полярных молекул через неполярную мембрану. Один путь к решению этой проблемы — инкапсулировать полярные лекарства в неполярную оболочку, которая легко пройдет через мембрану клетки. Например, как лекарство могут использоваться маленькие *молекулы ДНК*, которые объединяются в клетке с чужеродными патогенными ДНК. Чтобы сделать искусственные ДНК-лекарства широко доступными в клетке, нужно провести их сквозь мембрану. Это можно сделать, например, покрыв ДНК холестерином. Холестерин — жировая гидрофобная молекула, которая легко проходит через масляную клеточную мембрану. Запаковав ДНК-лекарство в слой холестерина, его удастся доставить в клетку, где оно будет максимально эффективным. Отсюда, кстати, следует, что холестерин может иногда быть очень полезным.

Подобным образом работают *липосомные структуры*, основанные на жировых молекулах, инкапсулирующих лекарство.

Липосомы использовались при лечении рака, доставки таких белков, как интерферон, в раковые клетки.

Магнитные наночастицы также могут использоваться для доставки лекарств. В этом случае с помощью метода молекулярного распознавания наноманит связывается с доставляемым лекарством. Затем с помощью магнитного поля, внешнего по отношению к телу, можно манипулировать положением наноточки, а следовательно, контролировать локальную биологическую усвояемость лекарства. Врач может «эффективно» протаскать лекарство по телу так же, как с помощью магнита по поверхности стола протаскиваются железные опилки.

Одна интересная комбинация «интеллектуальных материалов» и доставки лекарств называется *переключаемой реакцией* и состоит в размещении молекул лекарств в теле в неактивной форме, которые «просыпаются» при получении определенного сигнала. В качестве примера такой молекулы можно привести нейтрализатор кислоты, запакованный в полимер и растворяющийся только в сильно кислотных условиях; таким образом, лекарство будет выпущено только тогда, когда внешняя полимерная оболочка встретит в пищеварительном тракте очень кислое место.

Другой пример — *материалы искусственных костей*. Молекулы, которые при сближении сформировывают цилиндр искусственной кости, можно поместить либо внутри, либо снаружи тела и спроектировать так, чтобы жесткий цилиндр формировался при сближении только после получения сигнала (например, после определенного воздействия или удара). Такие молекулы могут действовать почти так же, как тромбоциты в потоке крови.

Проектирование на молекулярном уровне и молекулярная нанобиология дают множество новых интеллектуальных медикаментов. Двумя особенно интригующими примерами являются так называемые самоубийственные ингибиторы и молекулярная ДНК-терапия.

Самоубийственные ингибиторы в действительности не вызывают у людей склонности к суициду, хотя они могут использоваться для лечения депрессии. Данный препарат призван блокировать действие определенных ферментов, вызывая как раз их самоубийство. Ингибиторы начинают свое путешествие как доброкачественные молекулярные структуры, так что ферменты, которые они намерены уничтожить, распознают их и пытаются выполнить свою обычную работу —

модифицировать их. Однако данные молекулы несколько отличаются от большинства молекул, которые модифицируют ферменты, тем, что модификация дает новую молекулу с высокоэнергетичным радикалом, которой ищет, с кем бы связаться. Далее он связывается с самим ферментом. Получающаяся связь настолько сильна, что ее можно назвать эффективно необратимой. Новая комбинированная структура (фермент плюс молекула препарата) уже не действует как один фермент; следовательно, фермент, пытаясь выполнить обычную работу, покончит жизнь самоубийством. Фармацевтические компании используют несколько таких препаратов для лечения эпилепсии и депрессии. Самоубийственные ингибиторы ограничивают ферментную активность, следовательно, они могут быть действенным средством при устранении симптомов болезни.

Другой пример — *молекулярная ДНК-терапия*, являющаяся разновидностью генной терапии, которая использует уникальное свойство ДНК самосвязываться. При определенных условиях данное связывание может оказаться необратимым, а это означает, что болезнетворная ДНК не сможет воспроизвести себя, и опасность исчезнет. Поскольку ДНК препарата не будет связываться ни с чем, кроме своей цели, лекарство абсолютно безопасно для принимающего его пациента.

Данный подход теоретически можно использовать для создания антивирусов, хотя задача усложняется тем, что вирусы мутируют. Все существующие методы молекулярной ДНК-терапии зависят от методов химического синтеза, с помощью которых создается дополнительная цепочка ДНК. Молекулярное построение ДНК является одной из наиболее активно развивающихся областей бионанонауки, как из-за своей биологической направленности, так и из-за того, что дополнительное связывание в ДНК дает замечательный и уникально эффективный путь сборки наноструктур, который можно использовать не только в медицине.

Фотодинамическая терапия. Каждый, кто держал в руке фонарик, видел, как свет проходит сквозь руку и выглядит на выходе красным. Этот эффект порождается не только красным цветом крови. Он, подобно синему цвету неба, является результатом того, что величина света, рассеиваемого объектом, зависит от длины волны света. Свет с большими длинами волн может в действительности проходить сквозь биологические ткани без чрезмерного рассеивания, и, значит, его можно

использовать, чтобы влиять на процессы в человеческом теле. Частица помещается в тело и освещается светом извне — свет поступает от лазера или от электрической лампочки. Он поглощается частицей, после чего может произойти несколько вещей. Если частица — просто металлическая наноточка, энергия света нагреет точку, а следовательно, любую ткань в ее окрестности. В некоторых определенных молекулярных наноточках свет может также использоваться для производства молекул кислорода с большими энергиями. Данные молекулы кислорода химически очень активны и будут вступать в реакцию с большинством расположенных рядом органических молекул (включая такие, как опухоли), а значит, уничтожать их.

Данные терапевтические идеи называются *фотодинамической терапией*, поскольку они не только активизируются светом (фотонами), но также зависят от динамики возбужденного состояния используемых молекул или точек.

Фотодинамическая терапия привлекает по многим причинам, в частности потому, что в отличие от традиционной химиотерапии она является направленной. Химически активный возбужденный кислород или даже нагревание от возбужденных квантовых точек проявится только тогда, когда нужно, и только там, где нужно. Это означает, что в отличие от традиционной химиотерапии фотодинамическая терапия не оставляет в теле «ядовитого следа» из крайне агрессивных и активных молекул.

Частицы, задействованные в фотодинамической терапии, могут быть простыми молекулами среднего размера, возбуждающими кислород при освещении. Они могут также быть сложной многокомпонентной квантовой структурой, некоторый фрагмент которой «распознает» цель (или связывается с ней), а остальная часть поглощает излучение и либо производит возбужденный кислород, либо нагревает окружение. Частица может также содержать компоненты, обеспечивающие биологическую усвояемость.

Фотодинамическая терапия построена на разных наноструктурах — от отдельных молекул до композитных структур, содержащих молекулярные компоненты, наночастицы, агенты биологического распознавания. Очевидно, что проектирование и оптимизация таких структур является вопросом медицинской НТ и обещающим безвредным подходом к борьбе со многими наростами, опухолями и болезнями.

В таких больших биологических структурах, как отдельные клетки, различные компоненты должны двигаться. Иногда молекулы, ионы и даже большие биологические структуры движутся посредством простой диффузии.

Приведем несколько примеров: движение нейротрансмиттеров в мозге и движение ионов по ионным каналам во внешней мембране ячейки. При росте молекулярных структур их диффузия становится менее эффективной, поэтому природа разработала ряд специальных механизмов для движения объектов в клетке. Одним из наиболее интересных из них является молекулярный мотор.

Молекулярные моторы были открыты при изучении одного из элементов, отвечающих за выработку энергии тела, названного аденозинтрифосфатом (АТФ) натрия (калия). Данный сложный фермент отвечает за выработку и преобразование энергии, содержащейся в АТФ молекулы, которая является энергетической валютой тела, питающей все, включая движение мускулов. АТФ натрия (калия) действует как вращательный мотор: центральный элемент наноструктуры вращается вокруг оси, а внешняя часть нанокластера по-разному взаимодействует с химическими группами на периферии.

Описанное вращательное движение является одним из нескольких механизмов молекулярного мотора, которые, как теперь известно, играют важные роли в функциональной биологии клетки. Молекулярные моторы также позволяют управлять доступностью различных компонентов клетки при их переходе с места на место в клеточной структуре. Наноскопический молекулярный мотор *кинезин* переносит молекулярный груз через ячейку, двигаясь внутри клетки по наноскопическим маршрутам, называемым *микротрубочками*. В некотором смысле это наименьший в мире поезд.

Молекулярные моторы отвечают также за перенос сигнала в человеческом ухе. В этом случае молекулярный мотор называется *престином*.

Молекулярные моторы могут давать ускорение и кинетическую энергию для искусственных наноструктур как в теле человека, так и в более сложных наноскопических объектах. Отметим, что молекулярные моторы являются всего лишь одной из множества очень сложных наноструктур, развившихся в ходе эволюции.

* * *

Рассмотренные темы находятся на пути к их реальному применению и (в некоторых случаях) уже используются. Одна из фантастических целей НТ связана с *нейроэлектрическими интерфейсами* — идея построения наноустройств, которые позволят соединять компьютеры с нервной системой.

Построение нейроэлектрического интерфейса требует создания молекулярной структуры, которая разрешит дегектировать нервные импульсы с помощью внешнего компьютера и управлять ими. Основная сложность заключается в объединении вычислительной НТ и бионанотехнологии. Нервы тела передают сообщения, разрешая электрическому току (движение ионов) течь между мозгом и нервными центрами тела. Наиболее важными ионами, фигурирующими в этом процессе, являются ионы натрия и калия, которые движутся по оболочкам и каналам, эволюционировавшим до такой степени, что позволяют легкое контролируемое быстрое движение ионов. Именно данный механизм позволяет ощущать, что нога вступила в горячую воду и почувствовала тепло (сигналы об этом проходят от местного нерва через нервную систему в мозг, где они интерпретируются и обрабатываются). Часто этот процесс дает отклик, проникающий в мускульную систему, когда нога, вступившая в горячую воду, отдергивается. Цель технологии нейроэлектрического интерфейса — разрешить, чтобы регистрация, интерпретация и реакция на такие сигналы обрабатывались компьютером.

Итак, поставленная задача очень сложна: наноструктуры, обеспечивающие интерфейс, должны быть совместимы с иммунной системой человека, так что они будут устойчивыми в теле длительное время. Они также должны чувствовать ионные токи и заставлять токи течь, так что мускульную систему можно проинструктировать выполнить определенные движения. Наиболее очевидными подобными структурами будут *молекулярные проводники* — молекулы, собственные процессы проводимости которых (ионные или электронные) можно связать с ионным движением в нервных волокнах.

Хотя активные исследования в данном направлении ведутся в нескольких центрах, практического прогресса пока почти нет. Выстроить провод из подобных структур невероятно сложно, поскольку молекулярные проводники не только должны предоставлять электронный канал связи, но и располагать-

ся точно в нервной системе, чтобы они могли наблюдать за нервными сигналами и реагировать на них.

Спрос на такие структуры огромен. Многие болезни приводят к разладу нервной системы. Например, многочисленные разновидности склероза включают в себя нарушение функционирования нервной системы. Более того, многие травмы, от потери ноги или пальца до повреждения нервной системы вследствие ДТП, настолько же ужасны, как паралич нижних конечностей или паралич четырех конечностей. Если компьютер посредством нейроэлектронного интерфейса будет контролировать нервную систему, многие из этих проблем можно решить так, чтобы последствия подобных травматических повреждений или болезней можно было непосредственно устранить активным протезированием.

* * *

Белки. Это молекулы, наиболее распространенные в биологических системах. *Ногти, волосы, кожа, кровь, мускулы и глаза* сделаны из белка. Некоторые тяжелые болезни, такие, как коровье бешенство и болезнь Крейтцфельда–Якоба, возникают просто из-за неправильного формирования белка. Неправильные белки также являются причиной нескольких генетических наследственных болезней, таких, как болезнь Тея–Сакса и серповидно-клеточная анемия.

Подобно ДНК и полимерам, белковые молекулы состоят из длинных цепочек подъединиц. В белках возможны 20 естественных составляющих, называемых *аминокислотами*. Белок состоит из длинной цепочки, в которой в некотором порядке идут данные 20 аминокислот, собранных в складчатую конструкцию.

Можно также создавать искусственные белки, поскольку химики и биологи разработали методы выстраивания данных природных аминокислот (а также нескольких дополнительных неприродных) в нужные длинные цепочки. *Белковая инженерия* — это наука о создании подобных белков и последующем использовании их в медицине и в других сферах, например в синтезе продуктов.

Белковая инженерия является одной из наноструктурных схем, лежащих в основе важной технологии, иногда называемой *биотехнологией*.

В первоначальном значении биотехнологией называлось использование методов синтеза ДНК для получения опреде-

ленных белков. Поскольку ДНК кодирует производство белков, биотехнологи скопировали механизмы производства белков у простых организмов, таких, как найденная в кишках бактерия *E. coli*, но подставили свои, искусственные ДНК. Белки можно создавать, поскольку мы знаем генетический код, позволяющий конкретной ДНК производить конкретный белок.

Многие белки производятся подобным образом, а некоторые из них нашли применение в медицине. Особенно поразительный пример — фактор роста организма.

Белковая инженерия является одной из наиболее зрелых областей нанобиологии, поскольку мы действительно знаем, как сделать большое количество белков. На основе генома человека развиваются новые области постгенетической науки и протеомики, посвященные пониманию того, что делают белки и как их функции можно модифицировать или улучшить синтетическими структурами, включая целиком искусственные белки.

Биологи имеют множество причин интересоваться движением определенных групп клеток или других структур при их перемещении по телу. Отслеживание движения позволит им определить, как распределяются лекарства и как усваиваются субстанции. В то же время отслеживание небольших групп клеток при их движении по телу является, по сути, невозможным. Клетки не содержат значительных материальных отличий друг от друга, причем однотипные клетки обычно имеют схожие размеры и формы.

В прошлом ученые решали эту проблему с помощью окрашенных (помеченных) клеток. Если клеточный образец был зеленым, а все другие клетки более или менее прозрачными, выборку отследить было легко. Органические красители, используемые в прошлом, могли быть токсичными, и часто для их свечения требовалось возбуждение светом определенной частоты. Позже красители заменили белками, которые естественно флуоресцировали зеленым или желтым, но белки по-прежнему приходилось возбуждать светом правильной частоты. Различные цветные красители и белки поглощают различные частоты света. Следовательно, если есть несколько образцов, которые нужно отследить одновременно, может потребоваться столько же источников света. П. Эливисатос, М. Боуэнди (США) решили эту проблему, введя то, что сейчас часто называется *люминесцентными метками*. Данные метки —

квантовые точки, часто присоединенные к белкам, что позволяет им проникать сквозь стенки клеток. Эти точки имеют наноскопические свойства — их цвет зависит от размера. Их можно сделать из *биоинертного материала* (материал, который не взаимодействует с живыми процессами, и, следовательно, нетоксичен) и произвольного размера. Значит, если выбрать размеры так, чтобы частота света, требуемого для флуоресценции одной группы наноточек, была кратной частоте, требуемой для флуоресценции другой, обе группы можно освещать одним источником. Применение данных меток разрешило две большие проблемы старых органических красителей: токсичность и возможность одновременно использования нескольких цветовых методов при одном источнике света.

6.7. Военные нанотехнологии

Наибольший интерес из различных видов войск США к разработкам в области НТ проявляют военно-морские силы, которые уже много лет осуществляют планомерные и долговременные исследования (табл. 6.9).

Таблица 6.9. Тематика нанотехнологических разработок, осуществляемых Исследовательской лабораторией военно-морских сил США. Некоторые работы проводятся отделами лаборатории совместно с Институтом нанонауки

Наносборка	<p>Нановолокна (взаимодействия, обработка, сборка структур)</p> <p>Химическая сборка многофункциональных элементов</p> <p>Направленная самосборка биологических наноструктур</p> <p>Получение молекулярных отпечатков (импринтов) с использованием матриц (темплатов)</p> <p>Сборка наноструктур с использованием матриц</p>
Нанооптика	<p>Создание материалов для фотоники с регулируемой шириной запретной зоны</p> <p>Люминесцентные квантовые точки на основе органических и биологических соединений</p> <p>Светоизлучающие материалы и устройства на основе органических соединений</p> <p>Управление наномасштабными процессами в квантовых точках</p> <p>Фотогальванические нанопустройства</p>

Продолжение табл. 6.9

Нанохимия	Функциональные дендримерные материалы Наноустройства на основе полимеров и супрамолекулярных соединений
Нанoeлектро-ника	Исследование когерентности в наноструктурах и возможностей ее использования Создание интерфейсов «мозг/электронное устройство» Создание нанокластерных электронных устройств на основе макромолекулярных матриц
Наномеханика	Техника нанометрических измерений Нанохимические резонаторы и проблемы нанодинамики
Химическое материаловедение	Химические датчики на основе нанокластеров золота Самосборка/Описание архитектуры наноструктур Пространственно-управляемый синтез органических структур на поверхности полупроводников Создание композитных материалов с металлическими наночастицами Разработка теории углеродных наноструктур
Химия поверхностей	Наноструктурные мезопористые материалы/Аэрогели Нановолокна Поверхностные излучатели (матрицы) на основе углеродных нанотрубок Синтез нанокристаллов Наномеханика/Нанотрибология Получение кремниевых и германиевых поверхностей с высокими показателями преломления Гетероструктуры типа III–V Нанолитография Использование наноструктур InAs в датчиках Одномолекулярные биодатчики
Органические светo-излучающие материалы, устройства	Двухмерные фотонные кристаллы/Фотонные материалы с регулируемой шириной запрещенной зоны Изучение ширины запрещенной зоны в фотонных материалах сканирующими микроскопами ближнего поля Оптоэлектронные устройства с регулируемой шириной запрещенной зоны на основе GaN * * * Матрицы стеклянных микроэлектродов с наноканалами Двухмерные мультиплексные матрицы Создание модельного интерфейса «мозг/электронное устройство». Моделирование работы сетчатки глаза

Окончание табл. 6.9

	<p>Исследование вычислительных процессов в биологических системах</p> <p>Люминесцентные нанокристаллические частицы</p> <p>Электростатическая стимуляция самосборки квантовых точек на основе биоконъюгатов</p> <p>Связывание мальтозы белком. Флюоресцентная проба на мальтозу</p> <p>Регистрация следовых количеств взрывчатых веществ в морской воде</p> <p>Создание наноразмерных транзисторов с высокой подвижностью электронов</p> <p>Создание наноразмерных квантовых структур</p> <p>Электронные устройства и датчики на основе кластеров золота</p> <p>Исследование процессов роста и спектроскопических характеристик полупроводниковых квантовых точек</p> <p>Спиновая динамика в полупроводниках</p> <p>Теория полупроводниковых наноструктур</p> <p>Изготовление наноструктур (преодоление барьера точности 10 нм)</p>
--	---

Для сухопутных сил США вот уже десятки лет одной из наиболее общих и привычных задач являются разработка и испытание нетоксичных, простых и удобных в обращении дезактивирующих средств химической или биологической защиты. Нанотехнологии создают совершенно новые возможности в этой классической области исследований, позволяя синтезировать очень легкие и тонкослойные защитные покрытия на основе полимеров с введенными в них капсулированными наночастицами, обладающими высокой специфичностью и реакционной способностью. Еще один путь развития связан с использованием покрытий из мембранных материалов с избирательной проницаемостью и т.д. (интересно отметить, что мембраны такого же типа сейчас активно разрабатываются для создания топливных элементов, имеющих очень большие перспективы в технике и энергетике) (табл. 6.10).

Таблица 6.10. Тематика нанотехнологических разработок в Исследовательской лаборатории сухопутных сил США

Биология	Нанобиологическое детектирование
Электроника	Инфракрасные датчики на основе квантовых «стенок» Полупроводниковые наноструктуры Нанoeлектронные материалы Квантовые точки Поверхностные лазеры с вертикальным резонатором; квантовая оптика
Материаловедение	Композиционные материалы с нанопорошковыми наполнителями Полимерные наноструктуры/наноматериалы Нанокерамика Модификация энергетических материалов Наноструктурированные сетчатые композиты Выращивание наноматериалов Высокоэнергетические наноматериалы; средства бронезащиты Наноструктурированные и «наноузорчатые» (<i>nanopatterned</i>) материалы
Физика	Квантовые информационные технологии и системы Нанофизика Мезофизика

Целью программы также является разработка новых высокоэнергетических порохов (метательных взрывчатых веществ) с повышенной скоростью горения и улучшенными механическими характеристиками. Используя так называемые реакции интеркаляции (внедрения), ученые хотят создать новые твердотопливные взрывчатые вещества с «упрочненной» молекулярной структурой, которые, возможно, найдут интересное применение (например, в технологиях «поджигания» плазмы в новейших электротермических методах запуска снарядов). С другой стороны, эти же вещества (или их какие-то модификации) могут использоваться и в качестве нового класса ракетного топлива.

Европейский исследовательский центр армии США провел в Великобритании 2 семинара, посвященных использованию наноструктур в полимерных материалах. Из самых интересных результатов, доложенных на этих семинарах можно отметить экспериментальные данные, демонстрирующие, что

введение нанопримесей из слоистых силикатов и УНТ в полимерные материалы позволяет значительно повысить их характеристики (модуль упругости, электропроводность, огнестойкость и термическую стабильность). В Англии продолжается разработка сразу нескольких проектов в этом перспективном направлении.

Научно-исследовательская лаборатория военно-воздушных сил принимает участие в самых различных направлениях развития НТ. Кроме этого, ведутся работы по возможному использованию высокоэнергетических наночастиц в ракетном топливе, порохах и взрывчатых веществах (табл. 6.11).

Таблица 6.11. Тематика нанотехнологических разработок в Исследовательской лаборатории военно-воздушных сил США

Биология	Нанобиомиметика
Химия	Самосборка Энергетические материалы
Электроника	Нанoeлектроника Магнитные наночастицы Молекулярные вычислительные устройства Теория наноструктур Квантовые точки для так называемых «гиперспектральных» (<i>hyperspectral</i>) устройств Нанолитография с использованием волн де Бройля (волн вещества) Терагерцовая техника
Материаловедение	Наноструктурные композиты Многомерное моделирование процессов УНТ и пористые материалы УНТ и волокна Нанокompозиты Нанометаллы и керамика Наноструктурные материалы, нанокompозиты, получение нанополимерных материалов Конструкционные материалы для изготовления наноструктур
Физика	Наноструктурные оптические материалы Наноструктурные оптические материалы: теория, моделирование и расчет характеристик Нанотрибология Квантовые информационные и вычислительные системы

В качестве примера специфической военной разработки можно привести проект синтеза (с использованием аэрогельной техники) наноструктурных взрывчатых веществ высокой мощности, в которых за счет изменяющегося состава можно регулировать процесс энергосвободения:

«Внедрение в организм человека (солдата) искусственных систем, позволяющих значительно повысить возможность восприятия внутренних и внешних химических и информационных данных или сигналов».

Предлагаемая цель является не только фантастической по замыслу, но и весьма опасной, поскольку подразумевает возможность развития внутри организма устройств получения, измерения, управления и обработки информационных данных и связанных с этим коммуникационных систем.

* * *

Политика правительства Германии в развитии военных технологий нацелена почти исключительно на использование результатов, полученных в ходе обычных, т.е. гражданских, НИОКР. Правительство финансирует научно-технические работы военного характера лишь в исключительных случаях их очевидной необходимости и невозможности найти аналоги в гражданском секторе.

* * *

По сравнению с Германией, сведения об исследованиях возможных военных приложений НТ в Великобритании являются более обширными:

- источники энергии; сплавы, композиты, полимеры, ткани; взрывчатые вещества, пиротехника; самовосстанавливающиеся системы; новые типы оружия (интеллектуальное, автономное, высокоточное); покрытия типа «стелс» и «анти-стелс» и т.п.;

- методы засекречивания и защиты коммуникационных систем; глобальные информационные системы; датчики и детекторы;

- вакцины; медицинское обслуживание; лечение, обработка и обеззараживание ран; кремы, защищающие от химического и биологического воздействия; датчики типа «лаборатория на чипе» для обнаружения и идентификации химических и биологических агентов.

* * *

Среди западноевропейских стран наиболее серьезных успехов в военных приложениях НТ добилась Франция, славящаяся своими богатыми традициями военно-технических исследований и поддерживающая статус ядерной державы.

* * *

В соответствие с Национальной концепцией безопасности Российской Федерации основные действия в области обороны должны быть нацелены на «технологический прорыв в ведущих направлениях науки для повышения возможностей создания новых типов оружия и военного оборудования». Принципиальная возможность применения военной силы допускается лишь в исключительных ситуациях, но отмечается, что «реструктуризация и конверсия оборонной промышленности не должны препятствовать созданию новых технологий, развитию научно-технического потенциала, модернизации оружия и специализированного военного оборудования, а также усилению позиций российских производителей на мировом рынке вооружений».

Известно, что Россия имеет очень давние и богатые традиции создания высокотехнологических видов оружия и легко может использовать разнообразные НТ-разработки для военных приложений.

* * *

Достоверной информации об использовании НТ для военных целей в Китае мало, хотя хорошо известно, что общий уровень нанонауки в данной стране очень высок и широкомащтабные исследования в этой области проводятся многими специализированными центрами, создаваемыми в рамках Академии наук Китая и в различных университетах. Китайское руководство осуществляет сотрудничество с другими странами и регулярно проводит международные конференции, связанные с проблемами НТ.

Китай, безусловно, способен спланировать и осуществить самые разнообразные проекты военно-технического применения НТ.

* * *

Япония, являющаяся одним из крупнейших экспортеров высокотехнологических товаров гражданского назначения, проявляет пока лишь незначительную активность в военно-

технических разработках (и производстве новейших типов вооружения вообще). Стоит отметить, однако, что эта ситуация может поменяться при изменении общего курса внешней политики Японии, вследствие чего страна может быстро превратиться в одну из ведущих стран в области военного применения НТ.

В итоге, можно отметить, что сейчас практически все страны способны проводить биомолекулярные исследования, а необходимые для НТ-разработок аппаратура и методики становятся все более доступными и разнообразными. Поэтому логично ожидать, что в близком будущем развитием НТ серьезно «займутся» и другие страны.

6.8. Нанотехнологии и наноматериалы в Республике Беларусь

В Республике Беларусь выполняется Государственная комплексная программа научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии».

Цель программы — создание новых углеродных, сверхтвердых, тугоплавких, магнитных, керамических, композиционных материалов и изделий на их основе, а также наноструктур и микросистем для использования в ряде отраслей народного хозяйства Республики Беларусь; синтез, изучение структуры и магнитных свойств ферромагнитных систем различной размерности; создание новых адсорбентов, катализаторов, ионообменников, эмульсий, имплантатов.

В соответствии с мировыми тенденциями развития НТ наиболее значительные практические результаты могут быть достигнуты в создании новых классов наноматериалов и наноструктур, включая:

- фотонные кристаллы, поведение света в которых сравнимо с поведением электронов в полупроводниках;
- разупорядоченные нанокристаллические среды для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с более высокой яркостью (на 2—3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;
- квазикристаллические наноматериалы, обладающие уникальным сочетанием повышенной прочности, низкого коэффициента трения и термостабильности, что делает их перспек-

тивными для использования в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;

- конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, а также наноструктурные защитные термо- и коррозионно-стойкие покрытия;

- полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, обладающие повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью;

- наноразмерные частицы и порошки с повышенной поверхностной энергией, в том числе и для биочипов;

- органические наноматериалы, обладающие многими свойствами, недоступными неорганическим веществам;

- полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы для нелинейных оптических и магнитных систем, газовых сенсоров, биосенсоров, мультислойных композитных мембран; покровные полимеры для защитных пассивирующих, антифрикционных, селективных, просветляющих покрытий; масла, суспензии, полировочные пасты.

Ожидается, что в будущем применение в республике наноматериалов и НТ позволит:

- в машиностроении за счет увеличения ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, провести широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса;

- в двигателестроении и автомобильной промышленности за счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей добиться значительного (до 1,5—4 раз) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения в 3 раза эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения совокупности технических показателей (снижения шума, вредных выбросов), что даст возможность успешнее конкурировать как на внутреннем, так и на внешнем рынках;

- в экологии развивать перспективные направления — использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также использование различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биодеградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов.

Ускоренное развитие НТ на основе накопленного научно-технического задела в данной области и внедрение их в технологический комплекс может стать одним из реальных направлений достижения этих целей.

Анализ современного состояния исследований и разработок в области наноматериалов и технологий их получения, проводимых в Беларуси, свидетельствует о том, что они включают большой спектр объектов — от порошковых наночастиц до компактных наноматериалов (как однородных, так и структурированных), а также пленочные слоистые материалы и покрытия, обладающие нанокристаллической структурой.

В области порошковых технологий одним из приоритетных направлений является освоенное промышленное производство наноалмазов методом детонационного синтеза и разработка алмазосодержащих антифрикционных, декоративных и других гальванопокрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, разработка смазочных композиций на основе жидких и консистентных связок, а также композиционных полимерных материалов и пленок с использованием наноалмаза в качестве наполнителя, обуславливающего их уникальные триботехнические свойства. Мощности по производству сертифицированных ультрадисперсных алмазов составляют 2 т в год (10 млн карат).

Для получения нанопорошков других материалов используют лазерный синтез, обеспечивающий получение высокой чистоты продукта, химическое осаждение, золь-гель технологию (тугоплавкие соединения), механическое легирование (дисперсно-упрочненные сплавы на основе алюминия и меди), газотранспортные реакции (УНТ, фуллерены). Разработанные технологии получения УНТ и фуллеренов отличаются высокой производительностью и позволяют наладить выпуск продукции в промышленных масштабах.

Широкое распространение и мировое признание получил метод равноканально-углового прессования, разработанный

учеными Физико-технического института НАН Беларуси. Он используется для получения беспористых компактных наноматериалов на основе деформирующихся металлов и сплавов, обеспечивая многократное повышение их механических характеристик.

В Национальной академии наук Беларуси ведутся исследования процессов структурообразования керамических наноматериалов на основе тугоплавких соединений — карбидов, боридов, нитридов, оксидов в условиях высоких давлений и температур и их физико-механических свойств.

За счет использования высоких давлений (до 4–8 ГПа) и высоких температур (1200–1400 °С) удалось получить нанокристаллические материалы на основе ультрадисперсных порошков нитрида и диборида титана, компактные образцы с пористостью 1–2 % и величиной кристаллитов около 30 нм. Твердость полученной керамики составляла 30–35 ГПа для нитридной фазы и около 50 ГПа для боридной, что примерно в 2 раза больше значений твердости для обычных поликристаллических материалов.

Работы в этом направлении открывают перспективу создания новых классов тугоплавких сверхтвердых материалов, отличающихся повышенной термостабильностью (1200–1300 °С). Такие материалы могут найти применение в лезвийном инструменте и высокотемпературных узлах трения.

Процессы консолидации при высоких давлениях ультрадисперсных порошков алмаза и кубического нитрида бора также исследуются в НАН Беларуси. Использование в качестве исходных ультрадисперсных порошков позволило в значительной степени снизить РТ-параметры превращения в плотные модификации и осуществлять синтез без применения дорогостоящих катализаторов.

Для получения слоистых, пленочных наноматериалов и покрытий с магнитными свойствами широко используется электролитическое осаждение. Одним из активно развивающихся направлений является исследование свойств магнитных наноматериалов, в частности нанопроволок, обладающих гигантским магнитосопротивлением.

Все более широкое распространение в различных областях находят *углеродные наноматериалы* благодаря низкому удельному весу, высокой удельной прочности. В первую очередь к углеродным наноматериалам относят УНТ и фуллерены. Они обладают рядом уникальных свойств, которые выделяют их из

ранее известных материалов, и способны при наличии технологии их массового производства революционизировать целые отрасли экономики, стать базой для формирования принципиально нового технологического уклада всего общества в целом.

Среди наиболее важных свойств УНТ можно выделить следующие: механическая прочность превышает прочность стали в 100 раз; отношение механической прочности к массе в 500 раз больше, чем у алюминия; электропроводность, как у меди, а теплопроводность, как у алмаза.

Уникальность свойств УНТ определяет области их потенциального применения, которые на сегодняшний день выглядят следующим образом: композитные наноматериалы на основе УНТ; молекулярная инженерия; наноразмерные роботы, приборы, сенсоры; накопители и преобразователи энергии; наноэлектроника и компьютерная техника; вакуумные микроэлектронные приборы; накопители водорода; бионика.

По оценкам специалистов НАСА, применение композиционных материалов на основе УНТ в области аэрокосмической техники позволит создать системы многоразовых запусков, которые будут иметь массу на 20 % меньше существующих, и концептуально новые образцы авиационной техники, которые будут иметь на 25 % больший радиус действия при снижении материалоемкости на 30 % и вредных выбросов на 20 %.

Применение УНТ в качестве устройств автоэлектронной эмиссии позволит создать плоские экраны телевизоров и дисплеев, революционизировать электронику и связанные с ней области производства.

Углеродные наноструктуры используются также в качестве основных элементов наноустройств, таких, как зонды-наноманипуляторы, наноэмиттеры и др. Освоение технологических процедур по локальному управляемому выращиванию, или осаждению наноструктур, или манипулированию единичными наноструктурами открывает новые возможности в создании изделий на базе углеродных наноэлементов.

Сдерживающие факторы в создании материалов на основе фуллеренов, нанотрубок, фуллереноподобных структур во многом обусловлены недостаточным уровнем знания процессов взаимодействия этих наноразмерных элементов между собой и со связующим компонентом. Свойства композиционного материала определяются цепочкой «матрица — межфаз-

ная граница — наполнитель». Большие значения энергии межфазного взаимодействия между матрицей и наполнителем обеспечивают высокую прочность материала, а малые значения — высокую пластичность и ударную прочность.

Важно изучить процессы взаимодействия углеродных наноструктур с отдельными молекулами и нанокластерами. Полученные закономерности позволят выявить механизмы формирования структуры и обеспечения заданных свойств новых материалов, укажут пути функционального физико-химического модифицирования углеродных наноструктур-наполнителей в зависимости от характера их применений.

Изменением состава композиционного материала на основе аллотропных форм углерода можно управлять свойствами материала. При этом все получаемые материалы имеют низкую плотность и высокую температурную устойчивость. Композиционные материалы на основе аллотропных форм углерода могут сочетать существенно различные свойства компонентов.

Важнейшую роль в развитии новых поколений информационных и телекоммуникационных систем будет играть *нанoeлектроника* (НЭ) и *микросистемы* (МС). НЭ и МС — это широкая междисциплинарная область исследований и разработок, обновляющая пути производства материалов и функциональных приборов. В настоящее время она бурно развивается. В нее вовлечены специалисты самых разных отраслей, широкий круг научных и прикладных дисциплин вносит свой вклад в ее развитие. Исследования и разработки в этой области очень интенсивны. Ежегодно увеличивается число новых идей и исследователей, удваивается количество публикаций.

Существует несколько путей развития НЭ: 1) переход к НЭ от микроэлектроники (МЭ) за счет уменьшения размеров компонентов интегральных микросхем (ИС) до наноразмеров — «подход сверху вниз» и 2) за счет использования молекул и биологических объектов, которые ведут к молекулярной и биоэлектронике — «подход снизу вверх».

Наиболее перспективным путем будет что-то среднее между этими двумя подходами — комбинация молекулярных и биологических объектов с традиционной микроэлектронной технологией.

В традиционной МЭ на основе Si-пор. белорусские ученые разработали высокоэффективную межкомпонентную изоля-

цию ИС; технологию генерирования быстро диффундирующих примесей в Si; технологию получения «толстых» слоев силицидов и эпитаксиальных слоев Si, GaAs, PbS, выращенных на поверхности Si-пор. и др.

В 1990 г. в Si-пор. была обнаружена интенсивная фотолюминесценция в видимой области при комнатной температуре. С этого времени белорусские ученые стали уделять основное внимание исследованию оптических свойств Si-пор. и созданию на его основе новых кремниевых нанооптоэлектронных приборов и систем (НОЭПС). В этой области были получены научные и практические результаты приоритетного уровня.

Пористый оксид алюминия (Al_2O_3) содержит регулярные самоорганизующиеся вертикальные поры, создаваемые в процессе электрохимического окисления Al. Размер пор (от микрометров до нанометров) и их расположение могут регулироваться составом электролита и режимами анодной обработки.

В МЭ белорусские ученые на основе Al_2O_3 -пор. разработали многоуровневую металлизацию полупроводниковых и гибридных ИС, интегрированные резисторы и конденсаторы, различные типы сенсоров. В середине 90-х гг. прошлого века начались интенсивные работы по применению Al_2O_3 -пор. в НТ. Были произведены нанопористые мембраны, прозрачные для газов; сепараторы для Li-батарей, высокоэффективные фото- и электролюминесцентные структуры для видимой области, получаемые за счет введения в Al_2O_3 -пор. органических и неорганических люминофоров, содержащих редкоземельные элементы, автоэмиссионные катоды с высокой плотностью ($10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$) катодов, получаемых осаждением металлов в поры Al_2O_3 -пор.

Но основные результаты при использовании этих материалов могут быть достигнуты в комбинации с неорганическими молекулами (фуллерены, УНТ), наноразмерными молекулярными кристаллами различных материалов, биологическими объектами (ДНК, протеины, антитела и др.).

Также разработаны влагосодержащие конструкции экранов электромагнитного излучения на основе волокнистых наноструктурированных материалов. Показана возможность их применения для создания интегрируемых панелей, ограничивающих побочные электромагнитные излучения средств вычислительной техники в целях обеспечения защиты инфор-

мации, снижения их биологического воздействия на живые организмы. Предложено использовать разработанные конструкции экранов для защиты организма человека от излучения мобильных радиотелефонов в диапазоне частот выше 200 МГц.

6.9. Нанобизнес и информация о сайтах, проблемы нанотехнологий и наноматериалов

Осознав потенциал НТ, легко впасть в эйфорию. Все хотят «следующей великой идеи», которая вернет времена расцвета экономики, и здесь наибольшие шансы на успех имеют НТ. Хотя еще не совсем ясно, какая из рассмотренных выше технологий действительно станет золотой, очевидно, что многие из них будут иметь значительное влияние на экономику.

Национальный научный фонд США оценивает, что промышленность может вырасти практически с нуля до триллиона долларов во всем мире всего за 15 лет, что является потрясающим уровнем роста. К концу этого периода «нано» будет большей экономической силой, чем в современных США являются сферы программного обеспечения, косметики, медикаментов и автомобилей, вместе взятые.

Такой взгляд на вещи несколько обманчив. Он опирается на прогнозирование развития, сделанное по небольшому объему промышленных данных, и весьма вероятно, что большой процент экономического роста, вызванного НТ, придется на такие существующие секторы рынка, как промышленные химикаты и энергетическая отрасль, по мере внедрения существующими компаниями НТ. Поскольку износостойкие теннисные мячики и нелиняющие брюки, основанные на НТ, могут не выпускаться на рынок, как нанопродукты, аналитикам сложно отследить НТ в мире промышленности, хотя они там есть и вносят свой вклад в экономику.

Не весь потенциал НТ приходится на существующие компании и установившиеся секторы. Чтобы максимизировать потенциал нового рынка, соблазн сформировать новые фирмы будет велик. Инвесторы могут получить (или потерять) намного больше денег, развивая предприятие с нуля, чем при последовательном росте в рамках больших компаний. В большинстве случаев развивающийся бизнес представляет

единственный путь к трех- или четырехкратному возврату инвестиций, так что даже после экономического спада похоже, что большой выигрыш позволяют получить новые фирмы и дочерние компании.

На полках магазинов уже появилось несколько продуктов НТ. Большей частью компании, в настоящее время связанные с НТ, участвуют в чистых исследованиях или производят материалы для других нанотехнологических исследований или промышленного производства — цеолиты, нанопровода и заказной генетический материал. Ручеек частных инвестиций в НТ все еще очень слаб, хотя при существующих тенденциях он вскоре превратится в мощный поток.

Нанотехнологии, однако имеют и свои проблемы.

Нанонаука является движущимся объектом; существует множество направлений, в которых могут продвигаться исследования. Но есть еще столько всего непонятного относительно фундаментального поведения наноструктур, что возникнуть могут даже целые новые интересные области.

Для создания фундамента, на основе которого могут получиться (или не получиться) коммерческие продукты, необходимы огромные суммы денег. Правительства и корпоративные финансирующие организации по всему миру активно рекламируют НТ, а институты создают междисциплинарные центры.

Большие корпорации будут иметь определенные преимущества. Многие из них уже внедряют НТ в существующие продукты. Некоторыми очевидными победителями станут компании в сфере фармацевтики и производства микрочипов. У фармацевтических компаний «накатанная дорожка» для производства медикаментов. Производителям микропроцессоров принадлежат производства стоимостью в миллиарды долларов, недоступные даже наилучшим новым фирмам.

Существуют прецеденты, позволяющие предсказывать разделение рынка НТ на большой и маленький. Изучая путь развития высоких технологий и биотехнологий, можно проследить тенденцию: небольшие новые компании добиваются успеха с революционными технологиями, крупные предприятия — с эволюционными. Например, история успеха рынка высоких технологий (информационных технологий, Интернета, персональных компьютеров).

Индустрия биотехнологий имела резко отличающуюся историю. Хотя некоторые методы биотехнологии, основанные

на молекулярной биологии, нуклеиновых кислотах и химии белков новы, целью большинства проектов «молекулярного волшебства» является прогресс в сфере производства медикаментов. Биотехнология действительно породила несколько новых крупных компаний, но так как большинство продуктов этих компаний не являются совершенно новыми, их развитие происходит за счет традиционных групп.

Поскольку НТ улучшает многие эволюционные и революционные технологии, от таких очевидных вещей, как краска, стекло или нескользящие поверхности, до таких футуристических, как колориметрические наносенсоры и нейроэлектрические интерфейсы, она будет обладать чертами и сферы биотехнологий, и сферы высоких технологий. Пока что большинство сфер применения нанонауки приходится на бытовую, медицинскую, сельскохозяйственную и энергетическую отрасли, поэтому большая часть прибыли, скорее всего, окажется в руках основных промышленных гигантов, уже присутствующих на данных рынках. Однако это не означает, что инвестиции в новые компании среднего размера и развивающиеся фирмы с акцентом на НТ не будут удачными. Они, очевидно, окупятся в сфере биотехнологий, в основном из-за того, что новые и молодые компании имеют свои продукты, процессы, ноу-хау и интеллектуальную собственность. Они становятся очень привлекательными кандидатами на поглощение другими компаниями и в общем случае покупаются большими игроками рынка, что приносит выгоду обеим сторонам. Инвесторам и разработчикам малых компаний это выгодно экономически: продукты разрабатываются быстро и эффективно, а при их доставке собственно на рынок используются влияние, каналы и схемы распределения больших игроков.

Бизнес НТ отличается от технологического и Интернет-бизнеса несколькими ключевыми моментами.

Нанотехнологии построены на защищенной интеллектуальной собственности, которую можно запатентовать и которую, может быть, трудно скопировать. Время, требуемое на дублирование продукта или процесса, часто измеряется годами, а не месяцами, и конкурент должен выбрать достаточно отличающийся подход или лицензировать существующий патент. Например, новый процесс нанолитографии можно защитить, и любой, кто хочет его использовать, будет платить — даже наиболее развитые компании. Это может создать серьез-

ный барьер при выходе на рынок и снизить шансы того, что компания будет задавлена ценовой политикой хорошо подготовленных конкурентов, как это было в сфере телекоммуникаций. Также здесь возникают этические вопросы. Если компания может запатентовать некоторые основные природные процессы (например, генетические последовательности), она может задушить разработку медикаментов и другие исследования. Некоторое время подобный вопрос был актуален и в сфере биотехнологий.

В сфере нанотехнологий такого барьера нет. Здесь нет процесса адаптации продукта, убеждающего пользователя, что нужно применять более быстрый компьютер с наночипом или принимать наномедикаменты. Инженерам и врачам, возможно, потребуется дополнительное обучение, машинные цеха и сборочные конвейеры нужно будет переоборудовать, но эта схема уже известна и не повлияет на спрос на новые продукты, когда они станут доступны.

Таким образом, НТ могут иметь встроенные конкурентоспособные преимущества и ограждающие барьеры. Это может быть новая индустрия с незначительным порогом принятия. Однако несмотря на все эти составляющие существуют и новые трудности. Одна из них заключается в том, что длительный период разработки продукта бьет и по предприятию, и по конкуренту. Он не только создает ограждающий барьер, но и означает, что продукты должны иметь больше времени для выхода на рынок. Инвесторы, которые привыкли к ожидаемой окупаемости инвестиций, за 2–3 года могут дважды подумать, особенно если они работают с компаниями, занимающимися очень серьезными проблемами, например наноскопическими улучшениями в оптике или вычислительной технике. Это сложно, и для достижения коммерческого успеха, возможно, придется решать вопросы интеграции систем и производства. Более простые нанопродукты — наносенсоры или «интеллектуальные материалы» — могут окупиться гораздо быстрее.

Интересно отметить, что государственные организации начинают принимать нанотехнологические схемы так, как этого никогда не было с компаниями по производству высоких технологий. Без сильной государственной поддержки на ранних этапах ни одна страна не сможет удержать лидирующее положение в науке, которая может изменить все.

Нанобизнес — это все тот же бизнес, а не совершенно новая версия всего, что мы знаем. Даже когда технология революционна, и некоторые вспомогательные структуры новых фирм стали за последние годы крепче, большинство старых правил по-прежнему применимы. Бизнесу нужен четкий путь к прибыльности. Для работы необходимы всесторонне образованные и опытные исполнительные команды с нужными людьми, присоединившимися в нужное время. Следует согласовывать ожидания инвесторов и руководителей и иметь хорошие рабочие отношения. Планы и модели нанобизнеса не должны быть сложными — большинство из них основаны на биотехнологиях или исследованиях и разработках независимых фирм. Задача заключается не в том, чтобы построить бизнес, подходящий для НТ, а в том, чтобы создать НТ, подходящие для бизнеса.

На что будет похож расцвет нанотехнологии? Как ее развитие действительно затронет повседневную жизнь? Создание суперскоростных компьютеров, механических частей, размером с молекулу, и сверхпрочных материалов — все это хорошо, но что оно в конечном счете означает для меня и моей жизни?

Данные вопросы задают люди, которые видят взлет НТ, но не являются «технофилами» и не занимаются долгосрочным планированием. Упоминание НТ в прессе растет по экспоненте, но когда они действительно войдут в нашу жизнь и станут не просто «следующей великой вещью», а текущей?

В определенном смысле ответ — «сейчас». Первоначальные основополагающие идеи НТ сформировались лет 20 назад, но первые изобретения, вдохновленные наноидеями, уже находятся на полках магазинов. Даже при этом первое поколение нанотоваров является просто намеком на будущее.

Нанотехнология сделала свое присутствие в промышленности осознанным на некоторое время, и многие ее сферы применения уже стали привычными. В качестве примера приведем переработку нефти. Цеолиты и молекулярные сита теперь позволяют получить на 40 % больше бензина с барреля чистой нефти, чем давали прежние катализаторы. Данная технология впервые была разработана компанией Mobil и, по некоторым оценкам, позволяет только в США сэкономить 400 млн баррелей нефти в год (порядка 12 млрд дол.).

Возможно, первыми в списке товаров народного потребления являющиеся такие интеллектуальные материалы, как обшивки и покрытия, которые окружают нас повсеместно. Тонкие

слои различных материалов, спроектированных в наномасштабе для улучшения других продуктов. Например, окна в серии автомобилей Audi A4 покрыты многослойным стеклом, задерживающим вредное ультрафиолетовое излучение, которое может привести к раку кожи. Кроме того, Институт новых материалов в Германии производит окна, содержащие нанослой материала, меняющегося при повороте выключателя от прозрачного до темно-синего. Данный подход можно использовать как альтернативу оконным шторам или тонированию, и некоторые поставщики в настоящее время покрывают окна и другие поверхности сверхпрочными слоями с сопротивлением царапанью, что скоро сделает закрывание машины на ключ устаревшим понятием.

Помимо окон, немецкие и японские производители начали продавать плитку для кухонь и ванных комнат, которая не загрязняется, поскольку грязь и частицы песка не могут прилипнуть к покрытию почти так же, как пища не может приклеиться к тефлоновой сковороде. Самоочищающуюся плитку можно также обогатить биологическими (антибактериальными) наночастицами, которые будут препятствовать росту гнили и грибков, наводняющих туалеты. Данная плитка может положить конец такому неприятному занятию, как мытье туалета, — одного этого достаточно, чтобы НТ получили всеобщую поддержку.

Однако изначально поддержка НТ была вызвана не этим; ее создали группы, подобные компьютерным энтузиастам. Данная поддержка возникла не только потому, что пользователи компьютеров восторгаются всеми новыми и развивающимися технологиями, но и потому, что НТ так много возможностей предлагает миру компьютеров.

Уже несколько лет в фокусе внимания людей, занимающихся конструированием вычислительной техники, находятся дисплеи. На место низкоскоростных, неуклюжих, похожих на телевизор, электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) пришли жидкокристаллические (ЖК) дисплеи с плоским экраном. ЖК-дисплеи потребляют меньше энергии, от них меньше устают глаза, они компактнее, чем ЭЛТ-мониторы. В то же время видимая область ЖК-монитора обычно меньше, чем у ЭЛТ-мониторов (немногие из них превышают 24 дюйма), их изображения обычно менее яркие, и на них нельзя смотреть под углом — только прямо. Кроме того, обновление изображений в ЖК-дисплеях происходит реже, что может привести к

нестабильному изображению анимации или видео. И тут на горизонте появились дисплеи на светодиодах.

Светодиоды — это яркие светящиеся точки, которые часто используются на электронных устройствах как индикаторы питания и состояния или как лампы подсветки. Используя НТ, данные суперяркие маленькие огоньки можно теперь интегрировать на панели достаточно плотно, чтобы использовать в качестве дисплея. Помещая их в кластеры из трех диодов (красный, зеленый, синий) и управляя интенсивностью смеси, можно получить любой цвет. Дисплеи на светодиодах имеют тот же размер, что и ЖК-дисплеи, но ярче даже, чем ЭЛТ, и разрешают гладкую четкую анимацию. Кроме того, подобно ЖК-дисплеям и в отличие от ЭЛТ-дисплеев, дисплеи на светодиодах не требуют аналого-цифрового преобразования изображений (процесс, который снижает точность воспроизведения изображения). Нанотехнология добавляет возможность миниатюризации, что позволяет собрать светодиоды в кластеры с управляемым цветом и упаковать достаточно плотно, чтобы создать изображение, гладкое для человеческого глаза.

Нанотехнология также позволяет улучшить ЭЛТ. Применяя нанотрубки для замены электронных пушек, такие производители, как Samsung, сократили размеры экранов и снизили энергопотребление. В настоящее время экраны могут быть достаточно маленькими, светлыми и эффективными, для использования в портативных компьютерах.

Другая технология — вывод информации на дисплей. Изначально идея заключалась в создании ручных компьютеров со сверхтонкими экранами, которые можно было бы держать в руках и читать, как книгу. На эти компьютеры можно переносить цифровые файлы, т.е. хранить необходимое количество книг и документов, и со временем мир отказался бы от использования бумаги. Однако данные дисплеи имели ряд недостатков: они были энергоемкими, громоздкими и никогда такими приятными на вид, как бумажное изображение (разрешение экрана обычно в 4 раза меньше, чем разрешение печатных образов). Нанотехнология это изменила: в некоторых новых цифровых дисплеях-бумаге используются те же химические препараты, что и в бумаге, и создается ощущение, что в руках находится обычная книга, а элементы изображения, или *пиксели*, бистабильны, так что после того, как они запрограммированы отображать определенное изображение, они поддерживают его без дополнительной энергии. Хотя люди по многим

причинам отдают предпочтение бумажным книгам, цифровая бумага может все же сыграть важную роль в определенных сферах, поскольку стоимость широкоформатной печати, исправления ошибок и морских перевозок остается высокой.

Нанотехнология вошла в области традиционных высоких технологий. «Нано» сейчас в моде. Достижения в сфере молекулярных композитных материалов позволили создать новое поколение тканей и одежды. Материалы, почти совершенно нечувствительные к пятнам, и материалы, объединяющие удобство хлопка или натуральных волокон с прочностью и выносливостью синтетики (нейлона), уже появились на рынке. В другие изделия, основанные на НТ, встроены те же типы биоагентов, что и во всегда чистые плитки туалета. Данные изделия могут широко использоваться в больницах, где распространены патогены и пациенты подвергаются риску заразить друг друга.

Еще одной отраслью промышленности, в которой находит применение новая технология, является спортивное оборудование. Углеродное волокно и графитные композиты уже дебютировали в облегченных мотоциклах и парусниках. Стекловолокно и пластик используются для создания лучших налокотников и наколенников для хоккея и американского футбола. И сейчас НТ заняли площадку на поле. Нанотрубки, очевидно, найдут широкое применение в спортивном оборудовании, когда их цена упадет (на подходе теннисные ракетки, клюшки для гольфа с улучшенными за счет нанотрубок свойствами), но сейчас мы в основном наблюдаем их с трибун в руках профессионалов.

Последней областью, в которой НТ успешно применяется, является медицина. Хотя медицина традиционно не рассматривается как потребительский рынок, НТ могут это изменить. Домашние тесты на беременность уже демонстрируют такие улучшения, как легкость использования, быстрота результатов и общая точность, поскольку в их разработке стали использовать наночастицы, кроме того, стали реальными другие домашние тесты. Некоторые ученые надеются увидеть тесты на все, от сибирской язвы до СПИДа, ставшие, благодаря НТ, достаточно простыми для домашнего использования, а такие вещи, как скобки и протезы, уже приковывают внимание производителей НТ.

В конечном счете многие элементы НТ относятся к будущему, но она уже сейчас вошла в нашу жизнь через дома, компьютеры, игры и даже тела. Эра НТ уже настала.

Когда НТ заявила о себе, когда ее обещания начали становиться реальными, возникло несколько вопросов, касающихся этики, государственной политики, законности и общественной жизни. Большинство вопросов не новы, но НТ иначе поставила в них акценты.

Возможно, наиболее важен на ближайшее время вопрос патентов. Биотехнология и фармацевтика получают большую прибыль от НТ, поскольку именно в наном мире можно создать многие лекарства от страшнейших болезней. При существующих во многих странах законах компании-разработчики и исследовательские компании могут патентовать медикаменты, а также генетические структуры и технологии синтеза. Исследователи защищают свои изобретения патентом по тем же причинам, что и другие фирмы в других отраслях, — чтобы поощрять инновации и позволить вернуть деньги, потраченные на исследования, разработку и тестирование продуктов.

Данная схема имеет определенные плюсы. Фармацевтические исследования очень дорогие и рискованные. Некоторые кажущиеся эффективными медикаменты перед началом производства проходят строгие процессы принятия и патентования и в конечном итоге поступают в больницы и аптеки. Производители генетических медикаментов могут избежать огромных трат, отказавшись от этапа патентования и выйдя непосредственно на рынок, создав недобросовестную конкуренцию. В то же время многие врачи, правительства и социальные организации доказывают, что такие патенты не только позволяют разумно вернуть затраты на разработку медикамента, но и хранят исследования в тайне, так что они не могут использоваться для побуждения дальнейших исследований, т.е. применяются для наживы больших международных фармацевтических компаний. Один подобный случай связан с «коктейлем» из нескольких лекарственных препаратов, предназначенным для больных СПИДом. В 2001 г. объем препарата для годового курса лечения одного человека в США стоил примерно 10 тыс. дол. Данная цена делала его недоступным для жителей стран Африки и Южной Америки, где средний доход составляет примерно несколько тысяч долларов в год. Производители генетических медикаментов в других странах выпускали лекарство за меньшую цену, что позволило Бра-

зилии реализовать одну из наиболее успешных в мире программ борьбы со СПИДом. Хотя это может казаться победой — очевидно, что все хотят побороть СПИД, — но владельцы патента начали протестовать и попытались чинить препятствия производителям генетических материалов. Они заявляли, что не смогут продолжать исследования новых медикаментов (лекарств), если не вернут потраченные деньги.

Помимо проблем с патентами, НТ имеет общественные и геополитические последствия. Первая промышленная революция существенно отделила экономику развитых стран от экономики стран третьего мира. Это частично вызвано тем, что промышленные страны могут производить товары дешевле и разнообразнее. Вообще, существует огромный барьер при входе в мир индустриализации — для этого страны должны вложить деньги в образование, инфраструктуру, политическую, правовую реформы и современные средства производства. Нанотехнологии могут, в принципе, увеличить разделение на бедные и богатые страны. Они могут даже лишить преимущества страны, богатые такими природными ресурсами, как нефть, поскольку позволят дешевый синтез материалов и преобразование солнечной энергии. Возможен и альтернативный сценарий: если производство НТ окажется дешевле и легче распространяемым, чем производство современных промышленных технологий (как было с информационными технологиями), они могут сократить разрыв между бедными и богатыми или, по крайней мере, позволить людям всего мира удовлетворить основные потребности.

На техническом фронте НТ уже поразили многих своим потенциалом в сфере защиты и нападения. Однако каждая разработка имеет обратную сторону, которую также стоит изучить. Например, такие сверхпрочные наноматериалы, как нанотрубки, изначально построены из атомов углерода. Это означает, что их нельзя обнаружить, используя металлоискатели или химические «носы». Единственный путь обнаружения человека, проносящего подобное оружие на самолет или в здание, — тщательный обыск. Возможны и другие, еще более мрачные прогнозы, пришедшие со страниц научной фантастики. Например, некоторые организации могут создать вирусы, которые поражают людей только со специфическими генетическими характеристиками или даже настроить вирус на конкретного человека. Насколько возможна такая точность, пока не ясно, но очевидно, что перспективы открыва-

ются достаточно мрачные. В НТ, в отличие от современной сферы биологического оружия, нет причин верить, что исследователю необходим доступ к ограниченными вирусным штаммам или охраняемым материалам. Потенциально он может создать подобные вирусы практически из ничего, так как сырье для производства наноматериалов не настолько редкое, как обогащенный уран.

Данные кошмарные сценарии кажутся притянутыми за уши и маловероятными, но в целом вопрос работы на том уровне, на котором создается жизнь, порождает внутренние этические проблемы. В настоящее время уже многое неясно в сфере клонирования человека и животных. Также ведутся дискуссии насчет того, можно ли убить дозародышевую жизнь, чтобы создать лекарства, которые продлят жизнь или вылечат людей с болезнями Альцгеймера, Паркинсона и др. Возникающие в результате жаркие дебаты (в частности, с участием церковных лидеров) показывают, что нано- и биотехнологии значительно сложнее, чем синтез новых элементов, поиск новых планет или даже новых ядерных реакций. И это только первые ласточки грядущих споров. Передовые технологии ДНК-анализа не только помогают найти генетические отпечатки пальцев болезни, но и потенциально позволяют наблюдать за здоровым плодом или отслеживать индивидуальную предрасположенность к болезни. Подобная информация, очевидно, заинтересует промышленные компании, а это может вновь разжечь споры насчет аборт, а также насчет права на неразглашение личной генетической информации. Вскоре геновая инженерия, пока дошедшая до уровня растений, будет возможной по отношению к человеку, и тут встанет вопрос, насколько мы можем себя «подправить».

Из НТ вырастают даже еще более футуристические концепции. Возможно, некоторые формы нановычислений (квантовые компьютеры, ДНК-компьютеры, наноэлектронные компьютеры) могут создать истинный искусственный интеллект. Если это произойдет, как к нему относиться? А что если он будет самовоспроизводящимся? Наконец, если разница между человеком и компьютером станет такой тонкой, что ее будет невозможно различить, что это будет означать для человеческой цивилизации? Как относиться к киборгам? Это следующий этап в эволюции человеческой расы? Даже если нановычисления не дадут устройство, которое мыслит, одной из целей НТ является машина, ломающая коды. Если эти иссле-

дования увенчаются успехом, все распространенные формы цифровой криптографии, от тех, что защищают электронный бизнес, до тех, что защищают ядерные секреты, фактически исчезнут. Вопрос национальной безопасности и неприкосновенности личной жизни нельзя не рассматривать.

Данные вопросы сложны, и только время покажет, как они решатся. Вообще, этические дебаты являются одной из важнейших причин того, что люди должны знать о НТ. В настоящее время она уже является междисциплинарной наукой. Возможно, объединения ученых и инженеров недостаточно, к ним придется присоединить философов, юристов, теологов и политиков.

Начиная любое новое дело, очень важно выработать верную идеологию, увидеть проблему в целом, выделить приоритетные задачи и определить общую методику их решения.

Применим именно такой подход рассмотрим стоящие перед человечеством глобальные проблемы, необходимость решения которых определит на ближайшие десятилетия основные направления развития научных исследований и технологий.

Предположим, мы решим проблему старости, научимся продлевать жизнь. Но если закончатся энергетические ресурсы, то жить будет просто не на что. Человек использует энергию, постоянно совершенствуя способы ее добычи. Но сегодня мы четко понимаем, что энергетические ресурсы не безграничны, а население планеты продолжает расти.

Устойчивое развитие цивилизации возможно только в случае правильного энергетического обеспечения. Существуют тепловые, гидроэлектростанции и атомные станции. Но в основном энергетические ресурсы уже на исходе, поэтому будущее энергетики связывают с атомной энергией, термоядерным синтезом, водородной энергетикой и нетрадиционными источниками — энергией ветра и Солнца.

Развивая энергетику, например атомную, нельзя забывать о том, что, с одной стороны, мы предлагаем строить новые атомные электростанции, с другой — внедрять новые энергосберегающие технологии, придерживаясь разумного баланса. Говоря об энергосбережении, сегодня необходимо активно использовать НТ, т.е. технологии конструирования объектов, состоящих из нескольких молекул или даже атомов. Если раньше мы

строили мир «сверху», двигаясь в сторону уменьшения создаваемых предметов, изделий, то теперь идем «снизу», воспроизводя из атомов и молекул системы с нужными нам свойствами, т.е., используя НТ, мы уменьшаем затраты материалов и энергии. Например, около 20 % всей вырабатываемой на Земле энергии сегодня идет на освещение, но если перейти от ламп к светодиодам (а это нанопродукт в чистом виде), то расходы энергии на освещение сократятся на порядок, что равнозначно постройке нескольких новых атомных станций.

Фактически, мы присутствуем при смене научной парадигмы. От познания природы и проникновения в микромир мы переходим к направленному синтезу любых материалов, с тем чтобы, в частности, сделать нашу жизнь лучше и удобней. Вековой опыт человечества, огромные вложенные в науку средства теперь можно использовать в самых разных областях — от синтеза новых материалов до медицины.

Новая дисциплина — нанотоксикология. Бурное развитие НТ, несомненно, приведет к тому, что в ближайшие годы наноматериалы войдут в нашу повседневную жизнь. И неудивительно, что все чаще стали обращать внимание на возможные эффекты их воздействия на живую природу.

Результаты исследований токсичности углеродных наноматериалов довольно противоречивы и вызывают много новых вопросов. Ученые единодушны, пожалуй, в одном — нужны дальнейшие исследования. При этом следует учитывать, что большинство экспериментов проводится в искусственных условиях, и уровни доз необязательно отражают реальную картину.

Однако неправильно считать, что влияние наноматериалов на людей, животных и окружающую среду стали изучать лишь недавно. Существует довольно много данных старых биокинетических, а также более поздних эпидемиологических и токсикологических исследований, относящихся к ультрамалым частицам в воздухе. Некоторые ученые считают, что эти данные можно рассматривать в качестве базиса новой дисциплины — *нанотоксикологии*. Нанотоксикология может быть определена как «наука о созданных наноустройствах и наноструктурах, имеющая дело с их воздействием на живой организм». Оценка их безопасности должна иметь высший приоритет в условиях ожидаемого распространения по всему миру и веро-

ятного воздействия на людей, непосредственно или через выделение в окружающую среду (воздух, воду, почву).

Люди подвергались воздействию находящихся в воздухе наноразмерных частиц на всех стадиях эволюции. К примеру, такие частицы (включая фуллерены) образуются естественным путем в процессах сгорания — при лесных пожарах, в вулканах. С началом промышленной революции их воздействие резко возросло из-за антропогенных источников (двигатели внутреннего сгорания, электростанции, плавка, сварка, термообработка полимеров и др.), а быстро развивающаяся область нанотехнологий, вероятно, скоро станет еще одним таким источником воздействия.

Синтезированные наноматериалы могут попасть в окружающую среду разными путями — при производстве, обработке и перевозке, использовании, утилизации. Они входят в солнцезащитные кремы и косметические средства, которые постоянно смываются, применяются в электронике, шинах, топливных элементах и многих других продуктах, и неизвестно, не будет ли утечки или износа в период их использования. Наконец, они могут попасть в мусорные свалки с выбрасываемыми после употребления материалами и устройствами.

В основном наноматериалы (как естественного, так и искусственного происхождения) поступают в организм через дыхательные пути, но нельзя не учитывать и их попадания в желудочно-кишечный тракт, а также воздействия через кожу. Специфические защитные механизмы входных ворот защищают организмы млекопитающих от вредных веществ. Однако для наноматериалов данные защитные механизмы могут не всегда быть эффективными.

При вдыхании наночастицы благодаря диффузии эффективно распространяются во все отделы дыхательного тракта. Их маленькие размеры облегчают поступление в клетки и перенос в систему кровообращения и лимфатическую систему, и наночастицы достигают таких потенциально чувствительных мишеней, как костный мозг, лимфоузлы, селезенка и сердце.

Не исключено их поглощение чувствительными нервными окончаниями в эпителии дыхательных путей и доступ к центральной нервной системе и нервным узлам, обусловленный перемещением вдоль отростков нейронов. Некоторые исследования указывают на то, что путь обонятельных нервов также следует рассматривать как портал входа в центральную

нервную систему для человека в условиях окружающего и профессионального воздействия переносимых по воздуху наночастиц. Это подтверждается данными, полученными вирусологами, которые давно поняли движение вируса менингита человека через нейроны обонятельной системы и тройничного нерва. Существует гипотеза, что наблюдаемые в некоторых эпидемиологических исследованиях сердечно-сосудистые эффекты, связанные с частицами в окружающей среде, отчасти обусловлены прямым воздействием перенесенных ультратонких частиц на вегетативную нервную систему через чувствительные нервы в дыхательном тракте. Некоторые данные подтверждают и предположение, что наночастицы в окружающем воздухе вызывают нейродегенеративные заболевания.

В желудочно-кишечный тракт наноматериалы могут попасть непосредственно (например, если они содержатся в пище или воде, или используются в косметике, или как лекарства, или как устройства, доставляющие лекарственные препараты) или при выведении из дыхательных путей.

Потенциально важный путь попадания наноматериалов в организм — через воздействие на кожу, особенно поврежденную. (Следует отметить, что, по некоторым данным, наночастицы могут проникать даже через неповрежденную кожу при ее изгибе — как при движениях запястья.) Движение вируса герпеса вдоль чувствительных кожных нервов, инициирующее вспышки герпеса у людей, давно установлено. Чтобы определить, происходит ли и в какой степени такой перенос в случае наночастиц, нужны дальнейшие исследования.

Кроме того, биомедицинские применения для диагностики и лечения потребуют внутривенного, подкожного или внутримышечного введения. Следует иметь в виду, что уникальное биокинетическое поведение наночастиц, которое делает их такими привлекательными для применения в медицине (для лечения или диагностики), может быть связано с потенциальной токсичностью.

Для того чтобы сделать созданные наноматериалы более биосовместимыми, применяют покрытие или ковалентную модификацию поверхности, однако некоторые исследования показали, что как покрытия, так и ковалентная модификация могут подвергаться воздействию кислорода воздуха или ультрафиолетового излучения. Даже покрытия, используемые в

доставке лекарств, могут не быть биостойкими, или может иметь место метаболизм, и наноматериал, находящийся внутри, подвергнется внешнему воздействию. Необходимо определить стабильность покрытий и ковалентной модификации поверхности и в экологическом окружении, и *in vivo*.

Кроме того, доставка лекарств с помощью наночастиц в центральную нервную систему заставляет задуматься об их поведении после перемещения к специфическим типам клеток или субклеточным структурам в мозге.

При рассмотрении результатов немногочисленных экотоксикологических исследований отмечается, что синтезированные наноматериалы, используемые как противомикробные препараты, могут сдвинуть баланс микробных сообществ, если они будут выводиться в окружающую среду. В общем случае наночастицы могут эффективно сорбироваться на осадках и частицах грунта и затем перемещаться по продуктовой цепочке.

Отсутствие токсикологических данных не должно привести к превентивной приостановке нанотехнологических исследований. Наоборот, следует бороться за твердый баланс между дальнейшим развитием нанотехнологий и исследованиями, необходимыми для определения потенциальной опасности. Хотя токсикология конкретного материала может быть хорошо определенной, токсичность его наноразмерной формы может разительно отличаться. Очень важно, чтобы правительственные органы и промышленность ассигновали достаточные ресурсы для проведения научно обоснованной оценки риска. Разумно было бы рассмотреть проблемы окружающей среды и здравоохранения до широкого распространения нанотехнологий. Следует оценить как социальную пользу, так и возможные риски нанотехнологий и ясно донести информацию до населения и властей. Если не принять такие профилактические шаги, общество и власти могут отнестись к наноматериалам как к опасным, что создаст серьезные барьеры на пути коммерциализации и широкого распространения полезных в других отношениях продуктов нанотехнологий.

В какой степени наноформа вещества увеличила проникновение через кожу или повысила поглощение через легкие или желудочно-кишечный тракт? Что определяет, сколько наночастиц, попавших в системы циркуляции, будет распределено по всему телу, достигнет костного мозга, пройдет барьер

«кровь — мозг», пройдет плаценту и повлияет на развивающихся потомков или эффективно изолируется в печени? Влияют ли наночастицы, попавшие в окружающую среду, на элементы, важные в динамике продуктовой цепочки? Каковы отдаленные последствия воздействия наноматериалов? В настоящее время для исчерпывающих ответов на эти вопросы мало данных.

Многообразие искусственно созданных материалов и возникающих эффектов — главные проблемы и необходимые исследования для нанотоксикологии. Цель — использовать положительные аспекты синтезированных наноматериалов и избежать возможных токсичных эффектов — лучше всего может быть достигнута с помощью деятельности междисциплинарной команды, включающей исследователей в области токсикологии, физики, химии, материаловедения, медицины и т.д.

Есть и иные аспекты проблемы. Террористы и криминалитет, получившие доступ к нанотехнологиям, могут нанести обществу существенный урон. Химическое и биологическое оружие будет более опасным, а скрыть его будет значительно проще. Станет возможным создание новых типов оружия для убийства на расстоянии, которые будет очень тяжело обнаружить или нейтрализовать. Поимка преступника после совершения им подобного преступления также усложнится. С другой стороны, новые возможности приобретет государство. Теоретически возможно создать очень маленькие недорогие суперкомпьютеры, на которых могут быть запущены незаметные программы постоянного наблюдения за населением. Огромное количество устройств наблюдения может быть изготовлено при достаточно скромных затратах. При возможности построить миллиарды сложных устройств по общей цене в несколько долларов любая автоматизированная технология, которая может быть применена к одному человеку, может быть применена и ко всем. Любой сценарий физического или психологического контроля, использующий предельные возможности нанотехнологий будет выглядеть научно-фантастическим и неправдоподобным.

Многие Web-сайты содержат информацию о НТ и нанонауке. Некоторые из них регулярно обновляются, на них публику-

ются содержательные отчеты. Многие сайты сенсационны, и их нужно рассматривать с известной долей скептицизма. Ниже описываются несколько сайтов, которые авторы посчитали наиболее полезными.

NanotechBook: www.nanotech.oor.com. Официальный Web-сайт данной книги. Здесь представлено множество ссылок на другие хорошие сайты, а также список рекомендованной литературы и форумы по НТ.

Small Times: www.smalltimes.com. Полезный сайт с хорошим подбором новостей с акцентом на микроэлектромеханической технике, микросистемах и НТ. Также здесь располагается домашняя страница Small Times Stock Index.

Scientific American Nanotechnology: www.sciam.com/nanotech. Данный сайт — великолепный ресурс для относящихся к НТ научных новостей «с переднего края».

The National Nanotechnology Initiative: www.nano.gov. Данный обзор программы федерального правительства по НТ содержит ссылки на некоторые хорошие образовательные ресурсы.

The Nanotechnology Bulletin: www.nanotechbulletin.com. Этот сайт содержит интервью с инициаторами и разработчиками НТ. Если вам интересно, что говорят об этой области эксперты, обратитесь к данному ресурсу.

The NanoBusiness Alliance: www.nanobusiness.com. Данный сайт поможет интересующимся коммерческой и политической стороной наноиндустрии. Также здесь указываются события и конференции, касающиеся НТ.

Nanotech Now: www.nanotech-now.com. Портал со ссылками на другие хорошие сайты по НТ.

Nanotech Planet: www.nanotechplanet.com. Другой хороший сайт со ссылками, посвященный соединению нано-и микро-технологий и другим аналогичным новостям.

Нанотехнологии начинают привлекать пристальное внимание компаний, занимающихся вложением капитала с риском, а некоторые новые фирмы основываются только для того, чтобы вступить в эту игру. Ниже приводится краткий перечень фирм, нуждающихся в НТ, которые предлагают НТ или занимаются их рекламой. Этот список не является рекомендацией или рекламой какой-либо фирмы. Фирм существует гораздо больше, и список обязательно будет расширяться по мере появления практически полезных продуктов.

AGTC Funds: [www. agtcfunds. com](http://www.agtcfunds.com).
Angstrom Partners: [www. angstrompartners . com](http://www.angstrompartners.com).
ARCH Venture Partners: [www. archventure. com](http://www.archventure.com)
Ardesta: [www. ardesta. com](http://www.ardesta.com).
Ben Franklin Technology Partners:
www.sep.benfranklin.org.
Bessemer Venture Partners: [www. bvp. com](http://www.bvp.com).
Capital Stage Nano: [www. capitalstagenano. com/en](http://www.capitalstagenano.com/en).
CW Group: [eee. cwventures. com](http://eee.cwventures.com).
Draper Fisher Jurvetson: [www. drapervc. com](http://www.drapervc.com).
Evolution Capital: [www. evolution-capital. com](http://www.evolution-capital.com).
Galway Partners: [www. gal way. com](http://www.galway.com).
Harris & Harris Group: [www. hhgp. com](http://www.hhgp.com).
Illinois Partners: [www. illinoispartners . com](http://www.illinoispartners.com)
Lux Capital: [www. luxcapital. com](http://www.luxcapital.com).
McGovern Capital: [www.mcgoverncapital. com](http://www.mcgoverncapital.com).
Morgenthaler Ventures: [www. morgenthaler. com](http://www.morgenthaler.com).
Polaris Venture Partners: [www. polarisventures. com](http://www.polarisventures.com).
Portage Ventures: [www. portageventures. com](http://www.portageventures.com).
Sevin Rosen Funds: [www. sevinrosen. com](http://www.sevinrosen.com).
Tribal Weave: [www. tribalweave. com](http://www.tribalweave.com).
Venrock Associates: [www. venrock. com](http://www.venrock.com).

ЛИТЕРАТУРА

- Альтман, Ю.* Военные нанотехнологии / Ю. Альтман. М., 2006.
- Витязь, П.А.* Наноматериалы и нанотехнологии: достижения и проблемы / П.А. Витязь // Материалы 1-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008». Минск, 2008.
- Гляйгер, Г.* Большеугловые границы зерен / Г. Гляйгер, Б. Чалмерс. М., 1975.
- Гручихин, Л.И.* Наночастицы и нанотехнологии / Л.И. Гручихин. Минск, 2008.
- Гусев, А.И.* Наноматериалы, структуры, технологии / А.И. Гусев. М., 2009.
- Кобаяси, Н.* Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. М., 2005.
- Ковальчук, М.В.* Нанотехнологии — фундамент новой наукоемкой экономики 21 века / М.В. Ковальчук // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1, 2.
- Корнеева, Ю.В.* Структура и свойства сплавов Fe—C₆₀. Углеродные наноструктуры / Ю.В. Корнеева [и др.]. Минск, 2006.
- Микро- и наноструктурированные материалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. М., 2008.
- Нанобиотехнологии: путь в будущее // Наука и технологии РФ. М., 2008 // Наноиндустрия. Зеленоград, 2007. № 3.
- Наноструктурные материалы-2008: Беларусь — Россия — Украина. Минск, 2008.
- Нанотехнологии (азбука для всех) / под ред. Ю.Д. Третьякова. М., 2008.
- Нанотехнологии Петербурга // Инновации 06 (116). 2008.
- Окатова, Г.П.* Изменение кристаллической структуры и свойств полимерных материалов при микролегировании фуллереном C₆₀ / Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович // Российский химический журнал. М., 2006. Т.1.
- Окатова, Г.П.* Структура и свойства алюминий—медно-графитового сплава при микролегировании фуллереном C₆₀ / Г.П. Окатова [и др.] // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы металловедения сплавов цветных металлов». М., 2009.
- Покропивный, В.В.* Классификация наноструктур по размерности и концентрации инженерии формы поверхности в наноматериаловедении: сб. науч. тр. «Углеродные наноструктуры» / В.В. Покропивный, В.В. Скороход. Минск, 2006.
- Пул, Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М., 2004.
- Радионон, Д.* Коммерциализация «нано»: отношения с инвестором / Д. Радионон // The Angel Investor. 2008. № 5 (11).
- Ратнер, М.* Нанотехнология / М. Ратнер, Д. Ратнер. М., 2004.
- Сатанин, А.* Нанотехнология, современное состояние и перспективы / А. Сатанин // The Angel Investor. 2008. № 5 (11).

Свидуневич, Н.А. Наноккомпозит на основе железа и углеродных добавок различной дисперсности с гетерофазной структурой и включениями сверхтвердого углерода, полученный методом термобарической обработки / Н.А. Свидуневич [и др.] // *Литье и металлургия*. 2009. № 3. С. 139–147.

Стратегия деятельности Государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий» до 2020 г. М., 2008.

Трефилов, В.И. Фуллерены — основа материалов будущего / В.И. Трефилов [и др.]. Киев, 2001.

Федеральное агентство России по науке и инновациям: наноиндустрия — от научных исследований к программам развития экономики. М., 2008.

Шпак, А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. Киев, 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1. Нанотехнологии и наноматериалы (терминология и характеристики)	11
1.1. Размерность «нано»	11
1.2. История нанотехнологий и наноматериалов	16
1.3. Фундаментальные науки и нанонаука	21
1.4. Классификация наноструктур	35
Глава 2. Методы исследования наноструктурированных материалов ...	42
2.1. Общая характеристика методов исследований наноматериалов	42
2.2. Управление наноструктурами	45
2.3. Нанокирпичи и строительные блоки, полимеризация	53
2.4. Туннельный эффект: принципы работы микроскопов	58
Глава 3. Методы получения наноматериалов	72
3.1. Методы получения фуллеренов	72
3.2. Синтез эндометаллофуллеренов и гетерофуллеренов	83
3.3. Выделение и разделение фуллеренов	86
3.4. Другие методы получения наноматериалов	89
3.5. Получение нанотрубок методом электролитического синтеза	102
3.6. Получение компактных нанокристаллических материалов	106
Глава 4. Структура, свойства и применение основных наноматериалов	113
4.1. Фуллерен — новая аллотропная форма углерода	113
4.2. Фуллереносодержащие структуры для практических приложений	120
4.3. Углеродные нанотрубки и графеновые нановолокна	127
4.4. Физические свойства углеродных нанотрубок	131
4.5. Применение нанотрубок	135
Глава 5. Органические соединения и полимеры	151
5.1. Основные определения	151
5.2. Нанокристаллы	157
5.3. Полимеры	162
5.4. Супрамолекулярные структуры	166
5.5. Биологические наноструктуры	181

Глава 6. Настоящее и будущее нанотехнологий и наноматериалов, нанобизнес	196
6.1. Электроника и информационные технологии	196
6.2. Световая энергия и фотоэлектричество	207
6.3. Некоторые области применения нанотехнологий	216
6.4. Наноматериалы и методы их обработки	225
6.5. Нанотехнологии и проблемы окружающей среды и энергетики	244
6.6. Биомедицинские приложения	251
6.7. Военные технологии	266
6.8. Нанотехнологии и наноматериалы в Республике Беларусь	273
6.9. Нанобизнес и информация о сайтах, проблемы нанотехнологий и наноматериалов	280
Литература	299

Учебное издание

Витязь Петр Александрович
Свидинович Николай Александрович

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *Е.Э. Агунович*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректор *Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *С.В. Шнейдер*

Подписано в печать 21.04.2010. Формат 84×108/32. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Офсетная печать. Усл. печ. л. 15,96. Уч.-изд. л. 17,28 +
+ 4,03 электрон. прил. Тираж 1200 экз. Заказ 1376.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство «Вышэйшая школа»».

ЛИ № 02330/0494062 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.

E-mail: info@vshph.com. [Http://vshph.com](http://vshph.com).

Филиал № 1 открытого акционерного общества «Красная звезда».
ЛП № 02330/0494160 от 03.04.2009. Ул. Советская, 80, 225409, Барановичи.