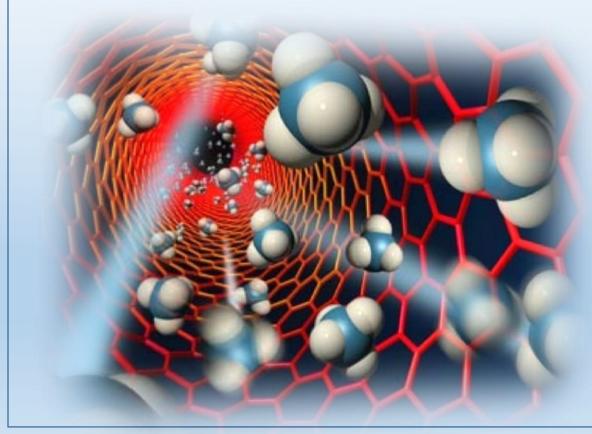
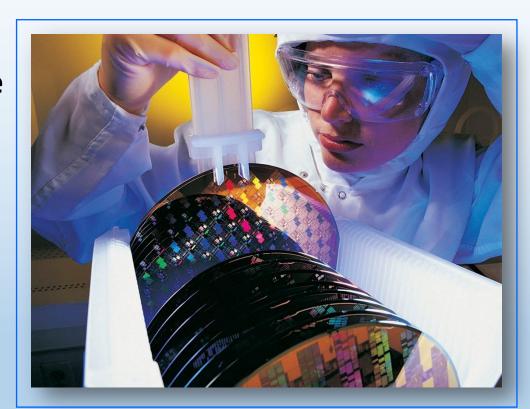
ВВЕДЕНИЕ В НАНОХИМИЮ. ОСНОВНЫЕ ОБЬЕКТЫ И ПОНЯТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ



Человек стремится жить всё лучше и лучше. Для этого нужно, чтобы машины и механизмы были надёжными, созданные материалы и устройства — безопасными, а методы лечения болезней — эффективными.

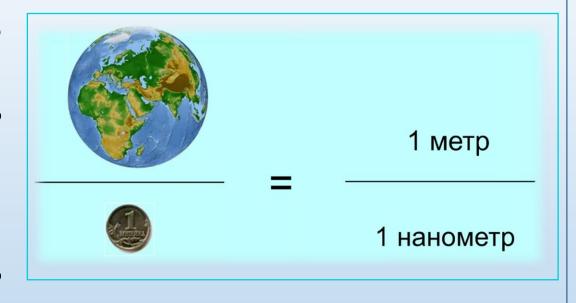
Чтобы жить лучше, нужно иметь не только глубокие знания, но и передовые технологии, позволяющие создать совершенные устройства, машины и механизмы, функциональные мобильные телефоны, быстрые и надёжные компьютеры.

Сегодня с появлением нанотехнологий появилась уверенность, что такие машины будут созданы.



Слово «нано» происходит от греческого «нанос», что означает карлик или «гном».

Нанометр очень и очень мал. Разделите мысленно 1 м на 1000 частей, получится 1 миллиметр. Если 1 миллиметр разделить на 1000 частей, то получится 1 микрометр. При делении 1 микрометра на 1000 частей получится 1 нанометр. Таким образом, нанометр — это 1 миллиардная часть метра или 1×10-9 м.



Замечательно, что человек научился манипулировать такими маленькими частицами вещества.

Нанотехнологии — это методы, с помощью которых люди могут работать с мельчайшими частицами, складывая из них, как из кубиков, различные вещества и материалы с заданными свойствами, нужные человеку устройства и механизмы.

Польский писатель-фантаст Станислав Лем так видел будущее: «Мир задыхается от благоденствия. В каждом доме стоит комбайн, который превращает любой подручный материал: грязь, мусор в еду, драгоценности или даже произведения искусства. Проблемы здоровья не существует: внутри человека работают микроскопические роботы-врачи, исцеляющие на

Преступности нет. Микророботы-полицейские следят за разрухой в умах: они там работают. Нарушить закон теперь не может прийти в голову. Массовое потребление обслуживает новое поколение копировальных аппаратов. Дома, автомобили, мебель просто копируются. Расходный материал — картриджи с необходимыми атомами».

атомарном уровне.



Станислав Лем

В 1982 году в своём письме к другу Станислав Лем напишет: «Это благоденствие наступит уже через 500 лет». Современные темпы развития нанотехнологий позволяют надеяться, что эра нанотехнологий наступит уже через 50 лет.

«Уважаемые господа! Практически всё, что необходимо современному человеку для жизни и деятельности может быть изготовлено из атомов и молекул, всё от продуктов питания до ядерных электростанций дадут нам молекулярные нанороботы, из грязи, оставшейся на коврике, после того как вы вытерли ноги», — так написал нобелевский лауреат Жорес Алфёров в послании от Академии наук Федеральному собранию в 2008 г.

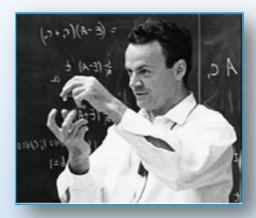


Жорес Иванович Алфёров, советский и российский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 2000 г.

Понятие **«Нанотехнологии»**, обозначающее технологию изготовления и применения конструкций из мельчайших частиц материи, вошло в наш лексикон совсем недавно. Мы все чаще слышим по радио или телевидению о необыкновенных свойствах наноматериалов, которые позволяют улучшить потребительские свойства привычных вещей, а также получить новые предметы и устройства.

Основные понятия нанотехнологий

Первое упоминание методов, которые впоследствии были названы нанотехнологией, связывают с выступлением Ричарда Фейнмана в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте (США) на ежегодной встрече Американского физического общества (научная организация, объединяющая физиков, основанная в 1899 г).



Ричард Фейнман (Richard Feynman), выдающийся американский физик. Один из основателей квантовой электродинамики.

Ричард Фейнман предположил, что будут созданы манипуляторы, позволяющие механически перемещать одиночные атомы.

Для создания такого устройства, как считал Р.Фейнман, необходимо построить механизм, который сможет создать свою копию, только в 10 раз меньшую. Созданный меньший механизм должен опять создать свою копию, снова в 10 раз меньшую и так далее.

На завершающем этапе — полученный механизм соберёт свою копию из отдельных атомов.

За короткое время, таким образом, можно создать неограниченное число подобных машин.

Эти машины смогут способом поатомной сборки создавать макро вещи и макроустойства.

Это позволит сделать вещи на порядок дешевле.

Поскольку поатомную сборку будут осуществлять очень маленькие роботы, их назвали нанороботами.

Таким нанороботам нужно будет дать только необходимое количество атомов различного вида и энергию, а также написать программу для сборки необходимых материалов и устройств.

Впервые термин «нанотехнология» употребил **Норио Танигути** в 1974 году. Он назвал этим словом производство изделий размером несколько нанометров.

НАНОТЕХНОЛОГИИ — это современные инструментальные методы получения структур, веществ и материалов, путём манипулирования объектами, размеры которых составляют около одной миллиардной части метра (1×10-9 м).

Учёные считают, что нанотехнологии в XXI веке произведут такую же революцию в жизни человека, какую в XX века совершили компьютеры. Предполагается, что развитие нанотехнологий изменит жизнь человечества больше, чем освоение письменности, создание паровой машины или открытие электричества.

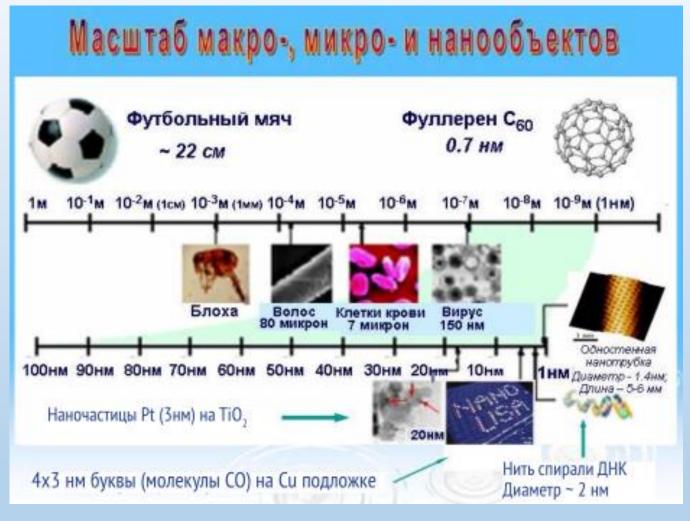
Норио Танигути

Разработками в сфере нанотехнологий занимается новая междисциплинарная область — нанонаука, одним из направлений которой является Нанохимия.

Развитие новых методов исследования: электронной микроскопии, высокоселективной массспектрометрии, в сочетании со специальными методами получения образцов, позволило получать информацию о частицах, содержащих небольшое, менее сотни, количество атомов.

На рисунке представлены сравнительные размеры различных объектов.

Шкала размеров объектов наномира



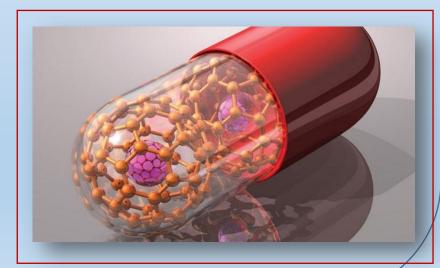
Объекты микромира, хотя бы один из линейных размеров которых не превышает 100 нм, принято относить к НАНОСТРУКТУРАМ.

На основе наноструктур с применением нанотехнологий создают наноматериалы, которые, как правило, обладают какими-либо уникальными свойствами.

В настоящее время технологии изготовления наноматериалов только развиваются. Однако уже достигнуты успехи в изготовлении целого ряда материалов.

Например, созданы материалы, имитирующие костную ткань, эти материалы естественным образом сочетаются с живыми тканями, не отторгаются организмом, обладают достаточной прочностью и долговечностью.

Существуют различия в свойствах обычных материалов, и материалов, полученных с использованием нанотехнологий. Так, прочность металла, полученного средствами нанотехнологий, превышает прочность обычного металла в 1,5-2 раза, его твердость больше в 50-70 раз, а коррозионная стойкость в 10-12 раз.



использованием наноустройств планируется создание нанороботов, которые, например, будучи помещёнными в кровеносную систему человека, СМОГУТ осуществлять необходимые медицинские манипуляции внутри самого организма.

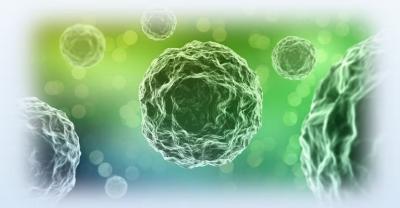


Широкое применение находят наноустройства в электронике.

Это связано с тем, что имеются потребности в уменьшении плотности записи информации, а также в уменьшении размера самих электронных устройств.

Уникальные химические свойства наноструктур

Исследователи выяснили, что наночастицы обладают высокой реакционной способностью и могут участвовать в реакциях, в которые не вступают обычные вещества.



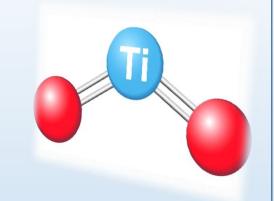
Реагирует ли соляная кислота с серебром?

Для ответа на данный вопрос следует обратиться к электрохимическому ряду металлов. Те металлы, которые расположены в данном ряду правее водорода, не вступают в реакцию с обычными кислотами. Соляная кислота с обычным серебром не реагирует. Однако наночастицы серебра реагируют с соляной кислотой с выделением водорода. Причина такого поведения наночастиц связана с так называемыми поверхностными эффектами.

Дело состоит в том, что в маленькой частице существенно увеличивается доля атомов, находящихся на поверхности. У этих атомов есть оборванные связи, и как следствие, они обладают более высокой энергией и активностью.

У Очень высокой реакционной способностью обладают молекулы оксида титана (IV).

При ультрафиолетовом облучении молекулы кислорода (\mathbb{O}_2) на поверхности, составленной из наночастиц TiO_2 , распадаются на отдельные атомы. В результате на поверхности пластинки из TiO_2 происходит полное окисление практически всех органических веществ.

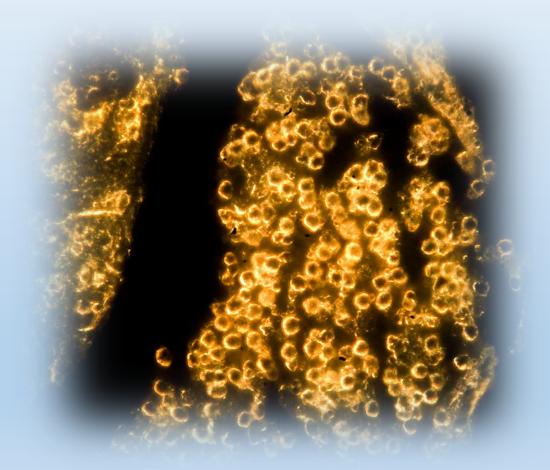


Поэтому наночастицы диоксида титана могут быть использованы для очистки воды, воздуха и различных поверхностей от органических веществ, а также для поглощения ультрафиолета.

Катализаторы, ускоряющие реакции в живых организмах, называются **ФЕРМЕНТАМИ**. Ферменты являются органическими веществами. Одной из причин каталитического действия ферментов является их нанометровый размер.

Нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, способны катализировать окисление угарного газа кислородом.

Дальнейшие исследования показали, что наночастицы золота ускоряют гидрохлорирование ацетилена (присоединение HCl к ацетилену), разложение озона и сернистого газа.



Современное состояние и перспективы развития

нанотехнологии

В настоящее время нанотехнологии применяются для изготовления:

- высокопрочных материалов;
- тонкопленочных компонентов микроэлектроники нового поколения;
- нанопористых материалов для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, фильтры и сепараторы);
- электрических аккумуляторов и других преобразователей энергии;
- биосовместимых тканей для трансплантации;
- лекарственных препаратов.

Одной из перспективнейших отраслей применения нанотехнологий является компьютерная техника.

Нанотехнологии позволяют уменьшить действующие элементы микропроцессоров и устройств памяти до квантовых пределов, то есть границ мельчайших единиц материи и энергии — когда работает один электрон, один квант энергии.

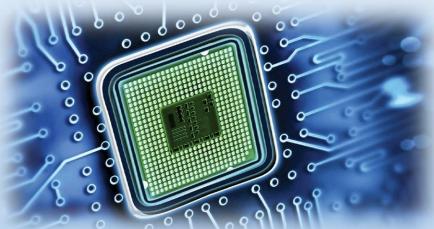


Это позволит достигнуть быстродействия порядка одного терагерц ТГц (10¹² операций в секунду), а плотность записи информации около 10³ Тбит/см², что на много порядков выше, чем достигнутые сегодня, а энергопотребление — на несколько порядков ниже. При такой плотности записи на жестком диске размером с наручные часы можно будет разместить громадную библиотеку национального масштаба или фотографии, отпечатки пальцев, медицинские карты и биографии всех жителей Земли.

Наноэлектроника и вычислительная техника

Использование нанотехнологии в электронике и компьютерной технике привело к прогрессу в следующих областях:

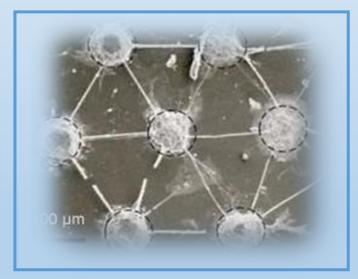
• Производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низким энергопотреблением и значительно более высокой производительностью.



• Создание запоминающих устройств малого размера с мультитерабитным объемом памяти даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров.

Большие перспективы у нанотехнологий имеются в сфере медицины. Одним из наиболее интересных достижений ученых в этой области оказалась технология восстановления поврежденной нервной ткани с помощью углеродных нанотрубок. Как показали эксперименты, после имплантирования в поврежденные участки мозга специальных матриц из нанотрубок в растворе стволовых клеток уже через восемь недель ученые обнаружили восстановление нервной ткани.

Однако при использовании нанотрубок или стволовых клеток порознь аналогичного результата не было.



Нейросеть из живых клеток, связанных между собой нанотрубками

Наноструктуры также могут помочь в восстановительной терапии после острых сердечных заболеваний.

Так, наночастицы, введенные в кровеносные сосуды мышей, помогли восстановить сердечно-сосудистую деятельность после инфаркта миокарда.

Принцип метода состоит в том, что самособирающиеся полимерные наночастицы помогают запустить естественные механизмы восстановления сосудов.

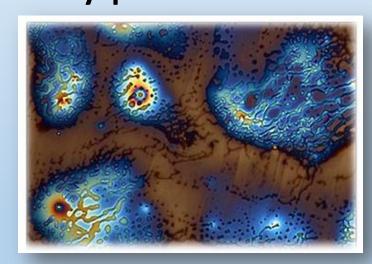
На основе наночастиц была разработана **технология по уничтожению** раковых клеток.

Для уничтожение раковых клеток во внутреннюю полость дендримера помещают наночастицы золота. К внешней поверхности дендримера прикрепляют молекулы, способные распознавать онкоклетки, и способствующие проникновению дендримера акую раковую опухоль можно уничтожить.

Внутрь такой клетки.

Такую раковую опухоль можно уничтожить, нагрев частицу золота при помощи лазера или инфракрасного излучения.

Таким образом раковые клетки будут уничтожены, а здоровые клетки не получат повреждений.



Наночастицы золота внутри раковых клеток

Основные направления применения нанотехнологий в медицине

- Быстрая и эффективная расшифровка генетических кодов, что представляет интерес для диагностики и лечения.
- Эффективное и более дешевое медицинское обслуживание с использованием дистанционного управления и устройств, работающих внутри живых организмов
- Новые методы введения и распределения лекарств в организме, что имело бы большое значение для повышения эффективности лечения (например, доставка препаратов к определенным местам в организме)
- Разработка более стойких и не отторгаемых организмом искусственных тканей и органов
- Разработка сенсорных систем, которые могли бы сигнализировать о возникновении болезней внутри организма, что позволило бы врачам заниматься не столько лечением, сколько диагностикой и предупреждением заболеваний.

Проблемы национальной безопастности

Основные направления для национальной обороны:

- ✓ Исследования в области информационных технологий
- ✓ Разработка сложных систем "виртуальной реальности", основанных на наноэлектронике. Такие системы необходимы для создания новых методик подготовки персонала
- ✓ Исследования в автоматике и робототехнике, направленные на уменьшения численности персонала, снижения риска для военнослужащих и повышения эффективности военной техники
- ✓ Разработка более легких и прочных материалов для боевой техники
- ✓ Разработка улучшенных датчиков химического, биологического и ядерного оружия.



Фундаментом для развития нанотехнологий является НАНОНАУКА, под которой понимается область знания, приоритетным направлением которой являются исследования свойств частиц нанометровых размеров.

Нанотехнологии строятся на достижениях различных областей знания: химии, физики, информатики, биологии. Для реализации этих достижений необходимы инженерные знания, а также хорошее знание математики.



Нанохимия - область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров.

Одна из приоритетных задач нанохимии — установление связи между размером наночастицы и её свойствами.

Нанохимия находится в стадии быстрого развития, поэтому при её изучении постоянно возникают вопросы, связанные с понятиями и терминами.

Четкие различия между терминами "кластер", "наночастица" и "квантовая точка" пока не сформулированы.

Термин "кластер" чаще используют для частиц содержащих небольшое число атомов, термин "наночастицы" – для более крупных агрегатов атомов и распространен для описания свойств металлов и углерода.

Под понятием "квантовая точка" обычно подразумеваются частицы полупроводников и островков, где квантовые ограничения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства.

Кластеры (от англ, cluster, букв. - пучок, рой, скопление), группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсные частицы.

По числу атомов металла, образующих остов кластерного соединения, - нуклеарности (q)-кластеры делят на малые (q = 3-12), средние (q = 13-40), крупные (q=41-100) и сверхкрупные, "гигантские" (q>100).

Кластеры и наночастицы обладают высокой химической активностью и способны вступать в реакции с другими веществами практически без какой либо дополнительной энергии. Избыточность энергии таких частиц объясняется нескомпенсированностью связей их поверхностных атомов. Это объясняет поверхностное натяжение и капиллярный эффект. Избыточность энергии существенно влияет на температуру плавления, растворимость, электропроводность, токсичность, взрывоопастность и т.д.

Классификация объектов нанохимии

В науке немало попыток классифицировать объекты нанохимии.

Объекты нанохимии

Фазовое состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0.1 – 0.3	0.3 – 10	10 – 100	свыше 100
Кол-во атомов	1 – 10	$10 - 10^6$	$10^6 - 10^9$	свыше 10 ⁹

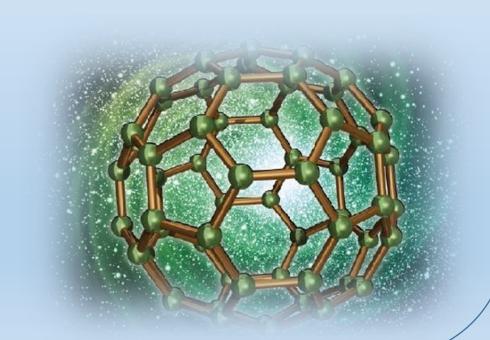
Однако, количество атомов, определяющих верхнюю границу наночастиц, индивидуально для каждого соединения.

По геометрическому принципу (мерности) нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения.

Одни исследователи предлагают мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры ("по макроразмерности").

Другие берут за основу количество наноскопических измерений ("по наноразмерности").

Последняя более логически обоснованная.



Объединенная классификация объектов нанохимии

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100нм	Количество измерений более 100нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100нм	3 – мерный объект	0 – мерный объект	квантовые точки, фуллерены, коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100нм, а длина сколь угодно велика	2 – мерный объект	1 – мерный объект	квантовые нити (проволоки), нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры и нанопоры
Только один размер (толщина) менее 100нм, а длина и ширина сколь угодно велики	1 – мерный объект	2 – мерный объект	квантовые ямы, нанопленки и нанослои
Все три измерения превышают 100нм	0 – мерный объект	3 – мерный объект	обычные макротела

Основные объекты нанохимических исследований

Под наносистемой понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде. Среди огромного разнообразия наночастиц можно выделить несколько наиболее известных нанобъектов, формирующих наносистемы в различных агрегатных состояниях

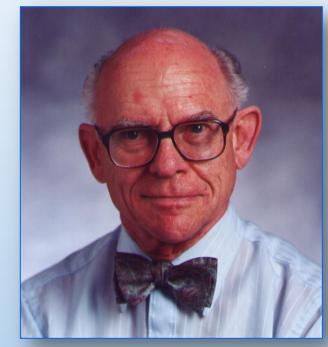
Наночастицы	Наносистемы*	
Фуллерены	Кристаллы, растворы	
Нанотрубки	Агрегаты, растворы	
Молекулы белков	Растворы, кристаллы	
Полимерные молекулы	Золи, гели	
Неорганические нанокристаллы	Аэрозоли, коллоидные растворы	
Мицеллы	Коллоидные растворы	
Наноблоки	Твердые тела	
Пленки Ленгмюра - Блоджетт	Тела с пленкой на поверхности	
Кластеры в газах	Аэрозоли	
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурированные пленки	

Кластеры. Типы кластеров

Кластер представляет собой группу близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц.

Впервые понятие кластер ввел в 1964 г. Франк Коттон для металлических частиц, в которых атомы металла образуют химические связи между собой.

Под кластерами в разных областях знания понимают весьма различные объекты. В ядерной физике кластерами называют коррелированные группы элементарных частиц.



Ф. Коттон

В химии и материаловедении под кластерами чаще всего имеют в виду одно из промежуточных состояний в организации вещества между одиночным атомом (молекулой, ионом) и твердым телом (наночастицей).

Согласно последней точке зрения, кластер представляет собой группу из небольшого, нередко переменного, числа взаимодействующих атомов, ионов или молекул.

В зависимости от типа объединяемых частиц, кластеры подразделяют на атомные, ионные и молекулярные; в зависимости от состава — на металлические, углеродные и т. д.

К кластерам имеет смысл относить частицы такого размера, для которых наблюдаемые свойства существенно отличаются от свойств макрообъекта или наблюдаемо меняются при добавлении еще одного составляющего элемента.

Таким образом, речь идет о частицах размером не более одной-двух тысяч атомов, часто — заметно меньше. При этом может наблюдаться немонотонная зависимость свойств от размера кластера, в особенности для небольших кластеров, где при разных размерах могут проявляться различные конкурирующие структурные типы.

Нанокластеры можно разделить на молекулярные, газовые безлигандные, коллоидные, матричные и твердотельные.

Молекулярные кластеры металлов — многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металла, находящихся на расстояниях до 0.35 нм, допускающих прямое взаимодействие металлметалл. Ядро кластера включает более двух атомов, металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации.

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе, наиболее распространены методы конденсации и восстановление комплексов металлов.

Как правило, металлы в кластерах связаны с **лигандами**, иногда весьма сложного химического состава $(M_m L_n)$, оказывающими стабилизирующее действие и окружающими атом металла наподобие оболочки.

В кластерах металлов ядро может содержать от единиц до нескольких тысяч атомов: $M_m L_n$: малые (m/n < 1) до 12 атомов средние $(m/n \approx 1)$ большие (m/n > 1) гигантские (m >> n) более 150 атомов.

Лигандами могут быть как отдельные атомы (H, Cl, Br, I, Se и другие), так и группы атомов или молекулы (CO, NO, олефины, арены и др.). Иногда моноатомные лиганды (N, C, H, P и др.) расположены внутри полостей металлического остова, имеющего с внешней стороны другие лиганды.

Газовые безлигандные кластеры обычно стабильны в вакууме, хотя известны, например, метастабильные кластеры золота диаметром менее 3 нм. Для повышения стабильности такие кластеры покрывают полимерами или помещают в инертную матрицу.

Фуллерены – типичный пример стабильных безлигандных кластеров. Безлигандные кластеры получают с помощью сверхзвукового сопла, газовой агрегацией и испарением с поверхности твердого тела или жидкости.

Коллоидные кластеры образуются в растворах в результате химических реакций, имеют размеры от 1 до 100 нм; могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности.

Коллоидные кластеры можно разделить на две группы: лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные).

Лиофильные могут сорбировать на поверхности молекулы растворителя, образуя прочные сольватные комплексы. Типичные представители гидрофильных кластеров — оксиды кремния, железа и других металлов.

Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют **лигандами** (к ним относятся, например, тиолы, органилфосфины, фенантролин) или поверхностно-активными веществами (ПАВ).

К коллоидным наносистемам также относятся микроэмульсии и мицеллы, образующиеся с помощью ПАВ.

Мицеллы, или ассоциаты молекул ПАВ, могут образовывать микро- или наноэмульсии — изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. Микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми (масло в воде) или обратными (вода в масле).

Обратные мицеллы используются для получения твердых нанокластеров: смешиваются две идентичные эмульсионные системы, содержащие разные вещества, причем размер кластера определяется размером мицеллы.

Таким путем получены кластеры Pd, Pt, Rh, Ir (3÷5 нм) и биметаллические кластеры.

Реакции осаждения в микроэмульсиях позволяют получить кластеры карбонатов, оксидов, сульфидов металлов, из которых могут образовываться двумерные и трехмерные наноструктуры.

Твердотельные нанокластеры формируются в результате различных превращений в твердой фазе: химических, фотохимических и механохимических реакций, спекания, переходах аморфной фазы в кристаллическую, под действием высоких давлений со сдвигом.

Матричные нанокластеры заключены в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации. Изоляция кластеров позволяет изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей.

На основе полимеров и биополимеров можно получать супрамолекулярные наноструктуры – молекулярные нанокомпозиты.

Методы получения нанокластеров с использованием матриц позволяет получить изолированные друг от друга кластеры и изменять размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей за счет размера и свойств поверхности пор матрицы.

Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора, как с применением растворов, так и твердотельных реакций.

Размеры пор ограничивают рост кластеров увеличении при температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических и органических сорбентов происходит пропитки матрицы солями и комплексами металла путем проведением последующих реакций. Примером может служить синтез нерастворимых нанокластеров гидроксида железа на стенках полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола в реакции

$$FeCl_3 + NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + NH_4OH + 3NH_4CI$$

- Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров и позволяют получать организованные наноструктуры.
- ▶ Супрамолекулярные структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур и супрамолекулярных структур. Это молекулярные нанокомпозиты на основе сополимеров, блоксополимеров и гибридных сополимеров. Супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры представляются в виде белков и полинуклеотидов.

Коллоидные, твердотельные и матричные кластеры — это типичные представители нанокомпозитов и известны тысячи лет, примером могут служить цветные стекла в древних Египте и Греции.

Свободные нанокластеры являются «модельными» представителями наномира, на их примере удобно исследовать фундаментальные свойства наночастиц.