

5. НАНОХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Труднообозримый и постоянно меняющийся мир современных нанотехнологий не имеет устоявшегося и общепринятого определения. Лауреат Нобелевской премии Р. Хоффман как-то заметил, что люди просто нашли другое название для химии. Эта полушутливая точка зрения определяет место данной темы в структуре курса. Заключая лекционный курс, она дает возможность расставить точки над многими «і», еще раз вернуться к ряду важных вопросов, затрагивавшихся в различных разделах. Это, в частности, проблемы энергетики, вычислительной техники, гетерогенного и ферментативного катализа. Такой подход определил отчасти выбор конкретных примеров из огромного их многообразия в современной научной и научно-популярной литературе. В итоге в рассмотрение включены следующие основные разделы: наноэлектроника, наномшины, наноманипуляторы, наноматериалы, наномедицина, наноустройства, нанореакторы, нанокатализ. Там, где возможно, их изложение отталкивается от уникальной в определенном смысле статьи Нобелевского лауреата Р. Фейнмана «Внизу полным полно места», в которой он в 1959 году предугадал ряд современных тенденций в области нанотехнологий. Рассмотрению конкретных направлений предшествует обсуждение ряда общих положений: взаимодействие наночастиц со средой, их форма, фазовое состояние и электронное строение, агломерация наночастиц и их изоляция в матрицах.

Мне хочется обсудить одну малоизученную область науки, которая представляется весьма важной и перспективной и может найти множество ценных технических применений. Речь идет о проблеме контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров. Внизу (т. е. внизу или внутри пространства, если угодно) располагается поразительно сложный мир малых форм, и когда-нибудь (например, в 2000 г.) люди будут удивляться тому, что до 1960 г. никто не относился серьезно к исследованиям этого мира.

Р. Фейнман

Именно в 2000 году в США была принята на государственном уровне долгосрочная комплексная программа «Национальная нанотехнологическая инициатива», и исследования в области нанотехнологий и наноматериалов были объявлены безусловным приоритетом. Вслед за этим они стали приоритетными и в остальных развитых странах²⁹. На сегодняшний день – это труднообозримый многогранный мир, интенсивно создаваемый совместными усилиями физиков, химиков, биологов, материаловедов, математиков и т. д. Цель данного раздела – сформулировать самые основные положения и кратко представить основные направления и тенденции, проиллюстрировав их на конкретных примерах.

Нано (от греческого *nanos* – карлик) – это одна миллиардная доля исходной величины (10^{-9}). Когда речь идет о нанохимии и нанотехнологии, подразумевается линейный размер изучаемой системы – нанометры. Почему именно эта величина определяет существование уникального мира? Если говорить об изолированной наночастице (содержащей 10^3 – 10^8 атомов), то по мере уменьшения ее размера доля атомов, образующих поверхность, становится сопоставимой с долей атомов в объеме (рис. 5.1). Это определяет многие уникальные свойства таких частиц. Интересной их разновидностью являются нанокластеры – частицы, имеющие упорядоченное строение и содержащие примерно 1000 атомов (1–5 нм). Но не обязательно все три линейных размера должны лежать в нанометровом диапазоне. Уникальными свойствами могут обладать волокна

²⁹ На сегодняшний день общемировые затраты на нанотехнологические проекты превышают 9 миллиардов долларов в год. По существующим прогнозам к 2015 году суммарная стоимость товаров, производимых с использованием наноматериалов, составит, как минимум, несколько сотен миллиардов долларов и, возможно, приблизится к одному триллиону, причем эти товары составят около 20 % от всех товаров на рынке.

нанометрового диаметра и пленки нанометровой толщины. Если один из линейных размеров не превосходит 100 нм, свойства такого объекта уже не всегда описываются методами классической физики. Многие из них изменяются радикально. Например, при диаметре проводника менее 100 нм утрачивается справедливость закон Ома. При таких значениях диаметра за счет поперечного квантования продольное сопротивление пропадает, исчезает диссипация энергии электрона. Может быть и так, что все размеры объекта значительно выходят за границы нанометрового диапазона, но объект при этом наноструктурирован, т. е. состоит из наноразмерных элементов. Примером может служить фасетированная поверхность (210) монокристалла иридия. Она образована большим количеством одинаково ориентированных наноразмерных трехгранных пирамидок и обладает интересными каталитическими свойствами.

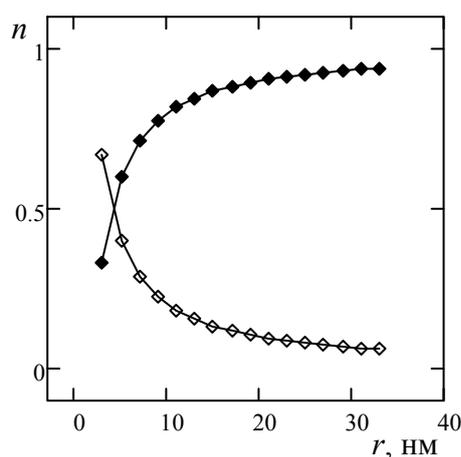


Рис. 5.1. Доля атомов на поверхности (светлые ромбики) и в объеме (темные ромбики) в зависимости от размера частицы

В соответствии с рекомендациями Международной конференции по нанотехнологиям в Висбадене (2004), наноматериалы подразделяют на такие группы: наночастицы, нанокластеры и нанокристаллы, нанодисперсии (коллоиды), нанотрубки и нановолокна, нанопористые структуры, пленки и наноструктурированные поверхности. Когда говорят о нанотехнологиях в самом общем смысле, имеют в виду создание и использование материалов, устройств и систем, функционирование которых определяется наноуровнем их структуры, т. е. наличием в структуре (упорядоченных) фрагментов, имеющих размер от 1 до 100 нм.

Наномир – это мир между отдельными молекулами и континуальными системами. Его границы достаточно условны, особенно верхняя. Для одного и того же материала они могут быть разными по отношению к различным свойствам. Если, например, двигаться от компактного металла в наноразмерную область, энергия связи (в расчете на один атом), энергия Ферми, энергетическая щель, температура плавления и потенциал ионизации при достижении определенного размера претерпевают радикальные изменения. Но размер этот может быть разным для разных свойств.

Нанохимия и нанотехнология относятся к наиболее интенсивно развиваемым областям знания. Начнем с обсуждения тех аспектов, которые могут быть изложены достаточно систематически.

Взаимодействие со средой. Понятие дисперсность в принципе неотделимо от понятия среды диспергирования: любая дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Для коллоидных и более грубодисперсных систем энергия взаимодействия частицы со средой находится на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий или слабых химических связей. В случае наноразмерных частиц поверхностная энергия резко возрастает, и роль среды становится определяющей. Поверхностная энергия свободных изолированных наночастиц такова, что они способны взаимодействовать практически с любыми химическими соединениями, иногда даже с инертными газами. В этом смысле справедливо утверждение, что для наночастиц не существует полностью инертной среды. В любой реальной системе на поверхности наночастицы всегда имеется оболочка (например, из легких атомов O_2 , CO_2 , H_2O ...). Этого может быть достаточно, чтобы снизить высокую химическую активность частиц и препятствовать их мгновенной агломерации.

Агломерация наночастиц. Наночастицы с высокой поверхностной энергией имеют склонность к агломерации. Известны случаи, когда при их быстром освобождении от молекул среды происходит мгновенное компактирование с предплавлением и образованием слитка. Но в большинстве случаев адсорбционный слой ограничивает сближение наночастиц расстоянием 3.5–4 Å. В результате образуются т. н. вторичные частицы, в составе которых многие индивидуальные свойства первичных частиц сохраняются. На плоской поверхности объединение наночастиц иногда носит выраженный фрактальный характер.

Форма наночастиц также отчасти определяется средой. Если среда изотропна и атомы наночастицы не связаны ковалентными связями, форма близка к сферической. Часто встречается «луковичное» строение: 7–10 концентрических слоев вокруг центрального атома. Материалы, состоящие из таких частиц, рентгеноаморфны. В случае кластеров их форма определяется направленными ковалентными связями. Это справедливо и для частиц с более сложной структурой (например, частица состоит из

нескольких небольших металлополиэдров, связанных между собой мостиковыми лигандами). Наночастицы достаточно больших размеров могут иметь зачатки кристаллической упаковки. В этом случае на рентгенограмме присутствует, обычно, один размытый пик из набора, характерного для данной кристаллической модификации. Одной из отличительных особенностей упорядоченных наноструктур является тот факт, что они не всегда могут быть описаны в рамках обычной трехмерной Федоровской кристаллографии. Приходится прибегать к использованию «охватывающих» конструкций более высокой размерности (пример практического применения многомерной кристаллографии и алгебраической геометрии в химии). На рис. 5.2 в качестве примера приведена упорядоченная тетракоординированная алмазоподобная структура. Она построена путем объединения геликоидов³⁰. Роль охватывающей структуры в этом случае играет 8-мерная решетка корней максимальной исключительной алгебры Ли, которая может рассматриваться как 8-мерная алмазная структура. Если наночастица образуется на поверхности кристалла, то влияние среды асимметрично. Монокристалл оказывает на наночастицу структурирующее действие. Обычно первые два-три слоя наночастицы повторяют структуру грани монокристалла.

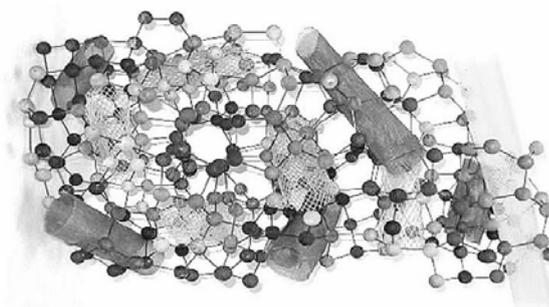


Рис. 5.2. Пример структуры наночастицы, образованной объединением геликоидов

Фазовое состояние наночастиц. Размеры наночастиц соизмеримы с областями ближнего порядка в жидкости. Поэтому макроскопические понятия твердого и жидкого состояний, основанные на наличии или отсутствии дальнего порядка, для наночастиц неприменимы.

³⁰ Гелико́ид — винтовая поверхность, описываемая параметрическими соотношениями

$$x = u \cos v$$

$$y = u \sin v$$

$$z = hv$$

Электронное строение. Для наночастиц характерны дискретные одноэлектронные уровни энергии (в отличие от зонной структуры компактных материалов), но распределены эти уровни статистически (в отличие от атомов и молекул). Щель между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями очень мала.

Наночастицы в матрицах. Существуют матрицы, регулярно расположенные полости которых имеют размеры, подходящие для размещения в них наночастиц. Наиболее изучены цеолиты и некоторые полимеры. В таких матрицах наночастицы стабилизированы и при этом в значительной степени сохраняют свои свойства (магнитные, электрофизические и другие).

Говоря о влиянии нанотехнологий на жизнь общества, многие склонны рассматривать их возникновение и развитие как третью научно-техническую революцию³¹, которая может коренным образом изменить жизнь человека. Среди современных магистральных направлений, наиболее тесно связанных с химией, следует назвать наноматериаловедение, нанокатализ, наноэлектронику, молекулярный дизайн в сильно неоднородных электромагнитных полях, нанотрибологию, наномедицину. Впервые термин «нанотехнология» употребил Норио Танигути в 1974 году. Он назвал этим термином производство изделий с размерами порядка нанометров. В 1980-х годах этот термин использовал Эрик К. Дрекслер, в частности, в своей книге «Машины создания: грядёт эра нанотехнологии» («Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology», 1986). Но задолго до этого, в 1959 году, появилась статья Ричарда Фейнмана, в которой он предсказал возможность манипулировать отдельными атомами и предугадал некоторые из названных выше направлений современных нанотехнологий. Эти направления интересно обсудить, отталкиваясь от его взглядов и идей.

5.1. НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Поразительны примеры микроскопической, сверхкомпактной записи в биологических системах. В биологии информация не просто записывается, она обрабатывается и используется. Несмотря на то, что сами биологические системы (имеются в виду биоклетки) очень малы, они могут осуществлять весьма разнообразные и очень активные действия: вырабатывать различные вещества, изменять собственную

³¹ Первую научно-техническую революцию называют энергетической и связывают с изобретением и широким внедрением паровых машин Джеймса Уатта. Вторую научно-техническую революцию называют информационной и связывают, прежде всего, с именем основоположника кибернетики Норберта Винера.

форму и выполнять другие сложные операции. Представьте себе возможности, которые открываются в случае изготовления микроскопических объектов, способных выполнять такие действия! В сущности, производство таких сверхмалых объектов может быть коммерчески интересным. Например, можно напомнить о некоторых проблемах, связанных с вычислительной техникой. ... Существующие вычислительные машины слишком громоздки, и мне хочется обсудить (не вдаваясь в детали практической реализации предлагаемых идей) возможность существенного изменения их размера. Если, например, диаметр соединяющих проводов будет составлять от 10 до 100 атомов, то размер любой схемы не будет превышать нескольких тысяч ангстрем.

Р. Фейнман (1959 г.)

В рейтинге суперкомпьютеров TOP500 первую строчку в 2011 году занял японский суперкомпьютер K, имеющий 705024 ядра и производительность 10.51 Пфлопс³². Такая рекордная производительность достигнута не в последнюю очередь за счет миниатюризации. Одна из ключевых характеристик миниатюризации – число транзисторов на кристалле микропроцессора. На сегодняшний день она превышает два миллиарда. В соответствии с известным законом Мура эта характеристика должна расти экспоненциально, но в последние годы ее рост замедлился. Одна из причин заключается в том, что многоэлектронные процессы налагают определенные ограничения на размеры микроэлектронных схем. Это определяет необходимость создания одноэлектронных транзисторов с небольшим разбросом параметров одноэлектронных переходов при комнатных температурах. Работы по созданию таких транзисторов ведутся в разных направлениях. Приведем несколько примеров.

На атомно гладкой поверхности высокоориентированного пиролитического графита создается монослой стеариновой кислоты в виде пленки Ленгмюра–Блоджет. В этой пленке формируется двумерная упорядоченная структура из металлических наночастиц. Исследование электронного транспорта с помощью сканирующего туннельного микроскопа подтверждает, что каждая частица работает при комнатной температуре как одноэлектронный транзистор. Плотность расположения наночастиц в пленке составляет $10^{13}/\text{см}^2$, что может обеспечить быстроедействие до 10^{12} операций в секунду. Создан одномолекулярный транзистор, основным элементом которого является молекула бензола. Она

³² Флопс – аббревиатура словосочетания «*Floating point OPerations per Second*» (число операций с плавающей точкой в секунду); приставка пето означает 10^{15} .

ковалентно соединена с двумя золотыми электродами через специально подобранные функциональные группы и расположена на алюминиевой подложке, которая служит управляющим электродом. Электроды в таком транзисторе располагаются на расстоянии несколько нанометров. Подчеркнем, что немаловажную роль в разработке устройства сыграли теоретические представления об электронном строении молекулы бензола и его изменении в электрическом поле. О транзисторе на основе нанотрубки будет сказано ниже.

Еще одна ключевая характеристика миниатюризации – плотность записи информации. Перспективными в этом и других отношениях считаются углеродные нанотрубки. Ожидается, что за счет их использования в электронных схемах компьютеров будет достигнут теоретический предел плотности записи информации (один бит на молекулу) и вычислительные машины обретут практически неограниченную память и быстродействие, лимитируемое только временем прохождения сигнала через устройство.

Прямые (образованные только углеродными шестиугольниками) нанотрубки могут быть либо проводниками, либо полупроводниками. Можно в пределах одной нанотрубки создать гетеропереход проводник-полупроводник. Например, ввести в структуру два дефекта, пятиугольник и семиугольник. При этом трубка изгибается, и изгиб служит границей проводника и полупроводника. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Соответственно, различны электронные спектры, положение уровня Ферми и т. д. Такая нанотрубка с изгибом служит основой выпрямляющего диода – одного из основных элементов электронных схем (рис. 5.3). Нанотрубка лежит на непроводящей кварцевой подложке в контакте с двумя тонкими золотыми проводниками.

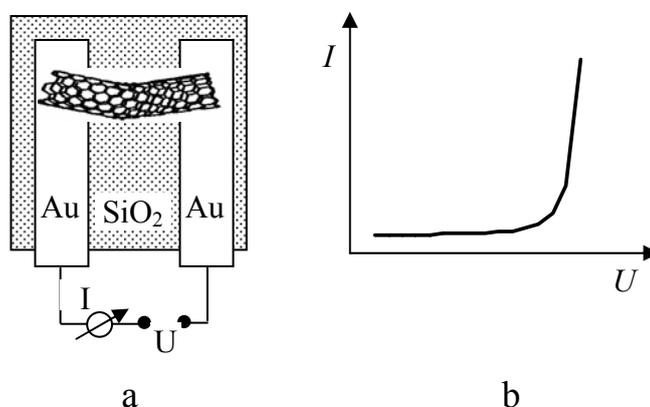


Рис. 5.3. Выпрямляющий диод на изогнутой нанотрубке (a) и его вольт-амперная характеристика (b)

На рис. 5.4 показан бифенил-бипиримидинил диблок асимметричный одномолекулярный диод. Асимметричная молекула, ковалентно связанная с двумя золотыми электродами через атомы серы, проводит ток только в одном направлении.

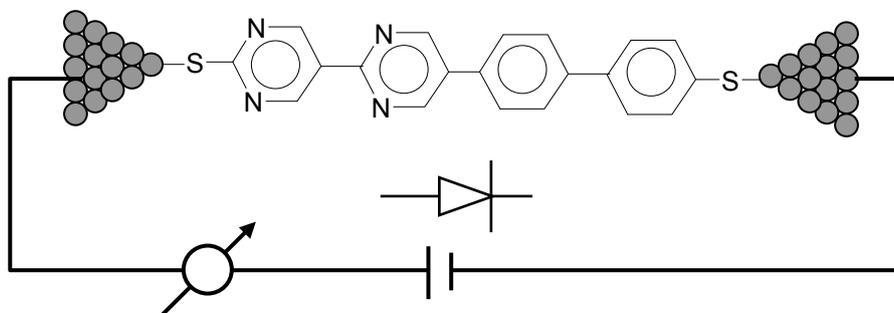


Рис. 5.4. Пример одномолекулярного диода

Транзисторы изготавливают на основе прямых полупроводниковых нанотрубок. Электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний. В отсутствие напряжения на затворе концентрация носителей в валентной зоне и зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на затвор напряжения концентрация дырок в валентной зоне (и соответственно электропроводность) возрастает. Дальнейшее развитие в этой области связывают с нанотрубками, легированными различными элементами, в частности, тяжелыми металлами. Легирующие атомы располагаются внутри нанотрубки вдоль ее оси (рис. 5.5).

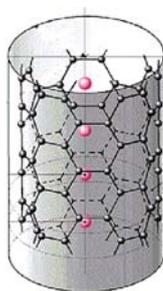


Рис. 5.5. Легированная нанотрубка

Еще одно направление использования нанотрубок в компьютерной сфере – изготовление дисплеев. Нанотрубки располагаются на плоском катоде перпендикулярно экрану, который служит анодом. При определенном напряжении на электродах они эмитируют электроны.

Обсуждая проблемы вычислительной техники, Р. Фейнман затронул еще один важный аспект: *«Рассмотрим, например, следующую проблему. Любой из нас без труда воспринимает изображение или лицо другого человека, однако пока не удалось создать компьютер, который был бы способен достаточно быстро воспринимать изображение и распознавать на нем человеческие лица. Разумеется, компьютеры не могут идентифицировать эти лица (пока они способны лишь сопоставить два абсолютно одинаковых изображения). Между тем человек без каких-либо проблем узнает знакомое лицо через много лет, на разных расстояниях или при разном освещении, т. е. микрокомпьютер, заложенный в наш мозг природой, легко справляется с задачей, совершенно непосильной для самых мощных современных вычислительных систем. Причина этого в том, что число логических элементов внутри нашей маленькой черепной коробки (ее можно рассматривать как выполненный из кости корпус этого микрокомпьютера) значительно превышает число элементов в самых высокочастотных современных компьютерах, имеющих внушительные размеры. Дело не в том, что существующие компьютеры слишком велики, а в том, что элементы мозга имеют микроскопические размеры, и это наводит меня на мысль о создании субмикроскопических элементов».* Этот аспект упоминался выше при обсуждении возможностей создания компьютеров с альтернативной архитектурой на базе нелинейной динамики химических реакций типа реакций Белоусова–Жаботинского. Проблема создания химического компьютера остается актуальной и сегодня. Огромный прогресс в развитии традиционной элементной базы не привел к качественному скачку в решении задач распознавания образов.

5.2. НАНОМАШИНЫ

Давайте всерьез задумаемся над тем, что мешает создать сверхмалую копию какого-либо механического устройства, например обычного автомобиля? ...Я думаю о создании крошечных роботов, снабженных серводвигателями и маленькими «руками», которые могут закручивать столь же маленькие болты и гайки, сверлить очень маленькие отверстия и т. д.

Р. Фейнман (1959 г.)

Простым примером наноустройства является зубчатая передача (рис 5.6). Углеродные нанотрубки выступают в качестве валов, а молекулы бензола служат зубцами шестеренок.

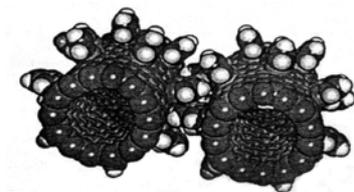


Рис. 5.6. Зубчатая передача, сконструированная из нанотрубок и молекул бензола

Интересен пример одномолекулярного наномобиля (рис. 5.7). Его колеса-фуллерены соединены с остальной частью конструкции одинарными связями. При движении по поверхности монокристалла золота при температурах выше 200 °С колеса вращаются, т. е. молекула-наномобиль не скользит, а катится по поверхности. В этом убеждают исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Размер такого наномобиля 3–4 нм, чуть больше толщины ДНК (для сравнения: диаметр человеческого волоса – порядка 80000 нм).

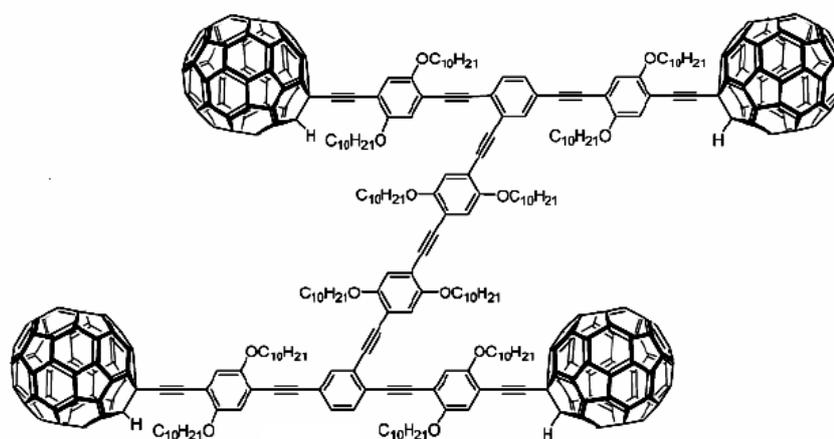


Рис. 5.7. Химическая структура наномобиля

Для химиков такие примеры, пока еще в чем-то экзотические, интересны с точки зрения возможности манипулировать отдельными молекулами и даже атомами.

5.3. НАНОМАНИПУЛЯТОРЫ

И наконец, рискну предложить еще одну идею (рассчитанную, возможно, лишь на очень далекое будущее), которая мне представляется исключительно интересной. Речь идет о возможности располагать атомы в требуемом порядке — именно атомы, самые мелкие строительные детали нашего мира! Что произойдет, когда мы научимся реально выстраивать или укладывать атомы поштучно в заданной последовательности. ... Известные нам принципы физики не запрещают создавать объекты атом за атомом. Манипуляция атомами, в принципе, вполне реальна и не нарушает никаких законов природы. Практические же трудности ее реализации обусловлены лишь тем, что мы сами являемся слишком крупными и громоздкими объектами, вследствие чего нам сложно осуществлять такие манипуляции. ... И наконец, размышляя в этом направлении, мы доходим до проблем химического синтеза. Сейчас химики используют для синтеза сложные и разнообразные приемы. Как только физики создадут устройства, способные оперировать отдельными атомами, многие методы традиционного химического синтеза могут быть заменены приемами «атомной сборки». Мне представляется особенно интересным то, что физики, в принципе, действительно могут научиться синтезировать любое вещество, исходя из записанной химической формулы. Химики будут заказывать синтез, а физики — просто «укладывать» атомы в предлагаемом порядке. Развитие техники манипуляции на атомарном уровне (а я убежден, что этого нам просто не избежать) позволит решить многие проблемы химии и биологии.

Р. Фейнман (1959 г.)

Возможность манипулировать отдельными атомами с помощью сканирующего туннельного микроскопа продемонстрировали в 1989 году сотрудники фирмы IBM, выложив логотип фирмы из 35 атомов ксенона. Недавно в той же фирме была измерена энергия, необходимая для отрыва одного атома от поверхности кристалла. Эти измерения были проведены с помощью специальным образом модифицированного силового микроскопа. Оказалось, что для отрыва атома кобальта от гладкой платиновой поверхности необходимо минимум 210 пиконьютонов (пН), а

для отрыва того же атома от медной поверхности – всего 17 пН. Какую прикладную перспективу имеют такие исследования?

Один из примеров – активные логические структуры из молекул СО или других малых молекул, работающие по «принципу домино». Молекулы СО располагают по определенной схеме на поверхности с медным покрытием. Расстояние между двумя соседними молекулами составляет четверть нанометра. Аналогия с принципом домино состоит в следующем. Костяшки домино либо стоят на месте, либо падают в определенной последовательности. Так же и молекула СО либо остается на месте, либо смещается на соседнюю позицию, сталкивая с места соседнюю молекулу. Изначально молекулы расположены таким образом, что они могут взаимодействовать друг с другом, встречаясь в определенных позициях. Эти позиции являются элементами логических цепочек, которые могут выполнять различные логические операции. Например, операцию умножения. Она предусматривает два входных импульса и один выходной. Возникновение выходного импульса возможно лишь при подаче обоих входных. Это означает, что если поступил только один из них, то выходного импульса не будет. Вся эта «конструкция» размещается на поверхности размером 12x17 нанометров (для сравнения, в современных компьютерных чипах один транзистор занимает площадь 2000x2000 нанометров). Она служит лишь моделью, доказывающей принципиальную возможность построения подобных логических схем, поскольку после каждого вычисления все молекулы приходится возвращать на исходные позиции с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Дальнейшим развитием этой принципиальной схемы является отказ от механического перемещения молекул. Одна из возможностей – менять направления вращения ядер атомов при помощи электромагнитных полей.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно осуществить и химическую реакцию на поверхности. Например, на поверхность Cu(111) помещают молекулы C₆H₅I. Потенциал иглы настраивают таким образом, чтобы осуществить накачку связи C₆H₅-I и селективно ее порвать. Затем образовавшиеся фенильные радикалы сближают до их рекомбинации в бифенил C₆H₅-C₆H₅. На рис. 5.8 схематически показан аналогичный процесс: укладка молекул азобензола на поверхности Au(111) в регулярную структуру.

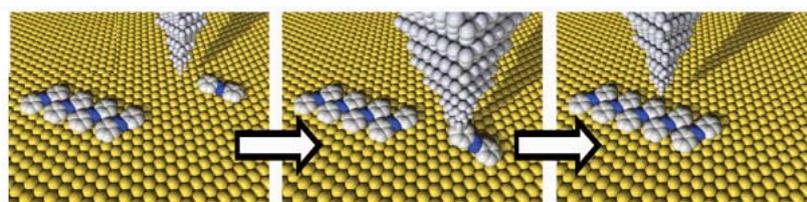


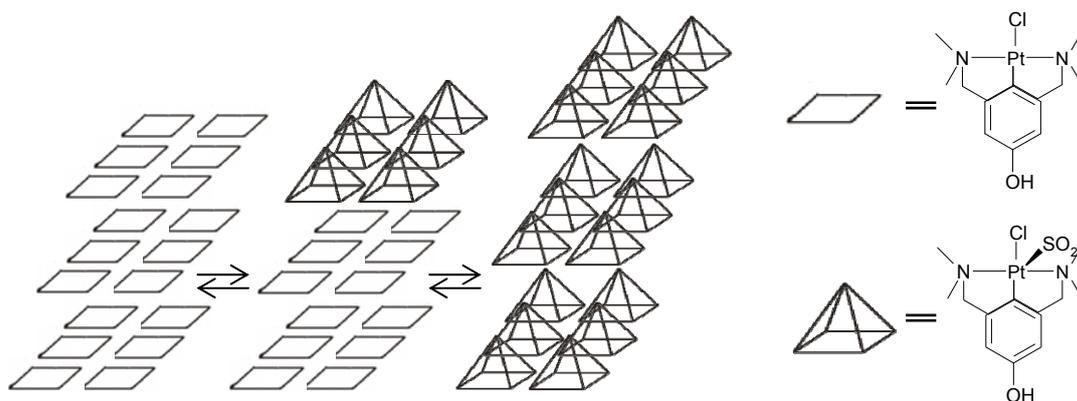
Рис. 5.8. Перемещение молекул азобензола с помощью иглы СТМ

Понятно, что таким образом невозможно ни наработать сколь-нибудь значительные количества веществ ни создать упорядоченные структуры значительных размеров. Уникальные возможности такого рода исследований видятся в другом. Существует две принципиально разные парадигмы получения наноструктур. Их называют «сверху вниз» (top-bottom) и «снизу вверх» (bottom-up). Первая предполагает диспергирование макроскопических образцов тем или иным способом. Лейтмотив второй – максимально использовать принципы самоорганизации микроскопических структурных элементов. Экспериментальные исследования, основанные на манипуляции отдельными атомами и молекулами, способствуют более глубокому пониманию механизмов самоорганизации и могут подсказать условия, при которых процессы самоорганизации приведут к возникновению новых (возможно, уникальных) структур.

5.4. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Наноматериалы – это собирательный термин, за которым стоит огромное многообразие наноструктур, методов их получения и областей использования. Здесь это многообразие будет проиллюстрировано на нескольких примерах. Новые примеры в больших количествах появляются в специализированных журналах и на сайтах, посвященных нанотехнологиям.

Наносенсоры. В качестве сенсора на SO_2 может быть использован кристалл металлоорганического соединения платины, формула которого приведена на рис. 5.9. Монокристалл образован наноразмерными плоскоквадратными комплексами и не имеет пор. В отсутствие SO_2 он бесцветен. При взаимодействии с SO_2 кристалл в течение минут приобретает оранжевую окраску. Причина состоит в том, что плоскоквадратные комплексы превращаются в пирамидальные, содержащие SO_2 в качестве пятого лиганда. Объем кристалла увеличивается при этом на 25 % без нарушения упорядоченной структуры решетки. При перемещении в газовую среду, не содержащую контролируемый газ, кристалл «выдыхает» SO_2 и снова становится бесцветным. Это пример обратимого сенсора, детектирующего одно вещество, с достаточно большим временем отклика. Одно из достоинств наносенсоров – возможность обеспечить малое время отклика за счет быстрого проникновения анализируемого вещества в структуру материала. Существуют устройства, чувствительные к нескольким веществам. Их называют «электронный нос».

Рис. 5.9. Наносенсор на SO_2

Асимметричные мембраны. Так называют асимметричные нанопористые среды, у которых с одной стороны диаметр пор составляет порядка нанометров, а с другой – десятые доли нанометров (т. н. селективный слой). Массоперенос в таких системах имеет интересные особенности. Это иллюстрирует рис. 5.10. Мембрана используется для разделения смеси паров этанола и воды. Исходный состав смеси 95.6 % этанола и 4.4 % воды. После разделения по одну сторону мембраны остается смесь 99.8 % этанола и 0.2 % воды; по другую – 17.4 % этанола и 82.6 % воды. Асимметричные мембраны используются, в частности, для разделения биогаза. Рассматриваются варианты нанесения различных катализаторов в порах или на поверхностях таких асимметричных сред с использованием различных органических и неорганических прекурсоров. В некоторых случаях это позволяет резко повысить селективность процесса, так как превращение претерпевает только то вещество, размер молекул которого позволяет проникнуть внутрь/сквозь мембрану.

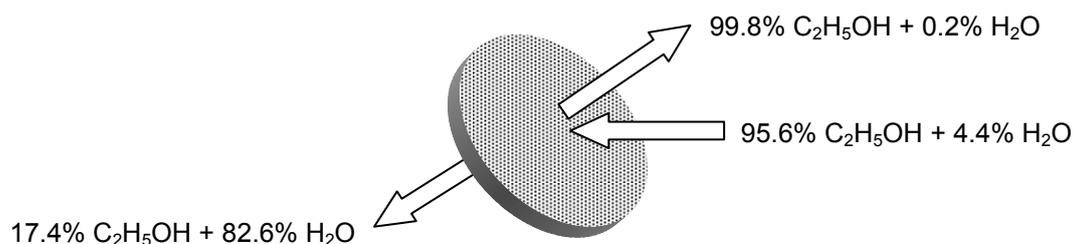


Рис. 5.10. Асимметричная нанопористая мембрана

Нанокompозиты. К нанокompозитам относят все композитные материалы, в которых размеры одного, нескольких или всех компонентов находятся в нанобласти: армированные нановолокнами пластики, металлы и керамика; различные органо-неорганические гибридные материалы; ансамбли индивидуальных наночастиц, изолированных в матрицах, и т. д. Примером могут служить полупроводниковые нанокompозиты с программируемой структурой, представляющие собой наночастицы CdS, размещенные в цеолите. Наночастицы образуются в цеолите в результате химической реакции. Например, цеолит обрабатывают CdCl_2 и затем H_2S при давлении 10 бар. Возможен и другой путь синтеза: адсорбция цеолитом тиомочевинного комплекса CdS с последующим пиролизом. На пересечении каналов образуются наночастицы размером до 5 нм. Варьируя цеолиты и условия синтеза, можно получать полупроводники с кубической либо гексагональной структурой и заданными размерами. Они могут служить в качестве элементов солнечных батарей. Это позволяет значительно увеличить число элементов (возможно, каскадов элементов с разной шириной запрещенной зоны) при относительно небольшой общей площади батареи.

Квантовые точки. Квантовой точкой называют изолированный наноразмерный объект с квазиатомным (представляющим собой набор отдельных уровней) энергетическим спектром. Это может быть, например, островок одного полупроводникового материала (с меньшей шириной запрещенной зоны) в матрице другого (с большей шириной запрещенной зоны). Из-за различия ширины запрещенных зон носители заряда оказываются локализованы в пределах островка, следствием чего и является квазиатомный энергетический спектр. Свойствами квантовых точек могут обладать коллоидные растворы наночастиц и наночастицы в цеолитах. Понятно, что изолированность квантовой точки относительна, т. к. наноразмерные частицы всегда взаимодействуют со средой. Для квантовых точек характерны фотостабильность и высокие квантовые выходы люминесценции. Изменяя размер квантовых точек, можно перестраивать длину излучаемой флуоресценции в диапазоне 400–2000 нм. Их используют при создании многоцветных фотодиодов, квантовых генераторов, дисплеев нового поколения. Они также находят применение в медицине.

5.5. НАНОМЕДИЦИНА

*Medica mente, non medicaments*³³.

Основными задачами медицины являются профилактика, диагностика и лечение заболеваний. Подавляющее большинство процессов

³³ Лечи умом, а не лекарствами (лат.)

в человеческом организме протекает на клеточном уровне, т. е. в наноразмерном диапазоне. Этого нельзя сказать о традиционных методах диагностики и лечения. Отсюда интерес медицины к современным достижениям нанотехнологий.

В области диагностики интерес представляют биосопряженные инкапсулированные квантовые точки. Их получают, связывая квантовые точки (обычно сами по себе гидрофобные) с антигенами, белками, ДНК. Инкапсуляция защищает квантовые точки от воздействия среды организма, а среду организма от токсичных компонентов квантовых точек. Такие биомаркеры накапливаются преимущественно в опухолях. Если опухоль расположена недалеко от поверхности, ее можно увидеть в ультрафиолетовом или лазерном излучении. Глубоко расположенные опухоли просматриваются на томографе. Квантовые точки дают значительно более мощный отклик, чем красители или флуоресцентные белки. Существенно также, что можно смешивать разные квантовые точки, сопряженные с разными биологическими объектами. При этом каждая будет давать свой отклик. Такой подход называется мультиплексированием и используется для поиска областей с определенной совокупностью признаков заболевания.

Одним из стратегических направлений наномедицины является целенаправленная доставка лекарств. При традиционных способах приема лекарство обычно распространяется по всему организму, что снижает его эффективность и усиливает побочные эффекты. Альтернативой является создание препарата, который в идеале способен отыскать в организме клетку-мишень (т. е. имеет рецепторы), проникнуть в клетку, «выгрузить» лекарственное вещество и покинуть организм, не оказав на него токсического воздействия. На рис. 5.11 показана молекула, представляющая собой аддукт фуллерена и порфирина. При внутривенном введении (пока мышкам и кроликам) – это вещество избирательно накапливается в сердечной мышце. Оно способно доставлять туда ионы магния, в том числе и стабильный магнитный изотоп $^{25}\text{Mg}^{2+}$ (ядерный спин $I=5/2$). Предполагается, что этот изотоп способен в 2–4 раза увеличивать скорость образования АТФ в изолированных митохондриях по сравнению с немагнитными изотопами магния. Интересно, что этот малотоксичный наноконтейнер отдает ион только в ответ на изменение кислотности среды в результате «энергетического кризиса», вызванного нарушением метаболизма и сбоем естественного синтеза АТФ. Высвободившийся магнитный изотоп стимулирует дополнительный синтез АТФ, что позволяет смягчить последствия «энергетического кризиса». Отметим, что в данном случае каталитическая активность фермента, ответственного за синтез АТФ, регулируется на уровне слабых магнитных взаимодействий. Это иллюстрирует перспективы использования идей спиновой химии в медицине.

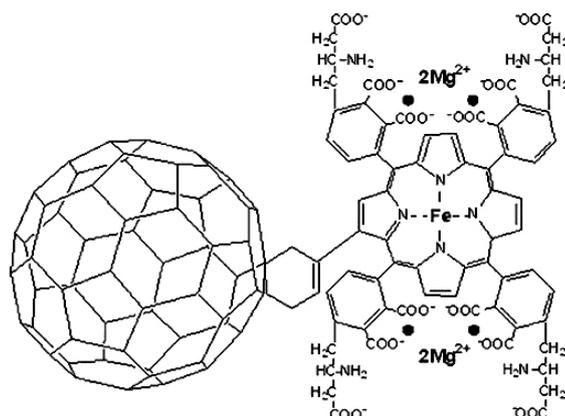


Рис. 5.11. Наноконтейнер, избирательно накапливающийся в сердечной мышце

5.6. НАНОУСТРОЙСТВА

Правда невероятнее вымысла, потому что вымысел обязан держаться в рамках правдоподобия, а правда – нет.

Марк Твен

Поскольку выше подробно обсуждались проблемы современной энергетики и фундаментальная роль химии в решении этих проблем, труднообозримый мир наноустройств будет проиллюстрирован двумя примерами: реактор для получения водорода и топливный элемент.

Один из возможных способов использования энергии Солнца – получение водорода из воды. Работа устройства, схематически показанного на рис. 5.12, основана на использовании наноразмерных электродов. Солнечный свет падает на устройство сверху на анод, сделанный из наностержней оксидов металлов (испытываются оксиды различных металлов). Здесь поглощается только синяя часть спектра, происходит окисление воды и высвобождается протон. Анод отделен от катода полифункциональной мембраной, которая проницаема для протонов, пропускает красную часть спектра (но не пропускает синюю) и проводит электроны от анода к катоду таким образом, что они не взаимодействуют с протонами. Катод выполнен из наностержней кремния, которые поглощают красную часть спектра. Здесь протон соединяется с электроном с образованием водорода.

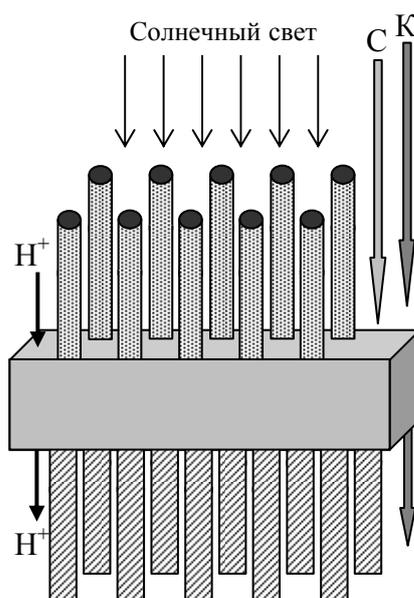


Рис. 5.12. Получение водорода из воды под действием солнечного света. Точечной штриховкой показаны наностержни анода, линейной – катода; С – синяя область спектра, К – красная область спектра

Водород можно использовать для получения электричества в топливном элементе. На рис. 5.13 показан пример биотопливного элемента. Анод и катод разделены протонно-проводящей полимерной или керамической мембраной. Оба электрода – наночастицы широкозонного полупроводника, организованные в виде мезопористых пленок. Это может быть, например, TiO_2 (возможно, с нанесенными кластерами серебра и золота). На водородном электроде (аноде) иммобилизован фермент гидрогеназа. Здесь молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны:



Протоны проходят через мембрану к катоду, а электроны переходят во внешнюю цепь, так как мембрана их не пропускает. На кислородном электроде (катоде) иммобилизован фермент лакказы. Здесь молекула кислорода соединяется с электроном (который подводится по внешней цепи) и прошедшим через мембрану протоном:



Образуется вода, которая является единственным продуктом реакции. Поскольку в устройстве используется два фермента, оно предъявляет высокие требования к чистоте водорода, чтобы избежать отравления катализатора.

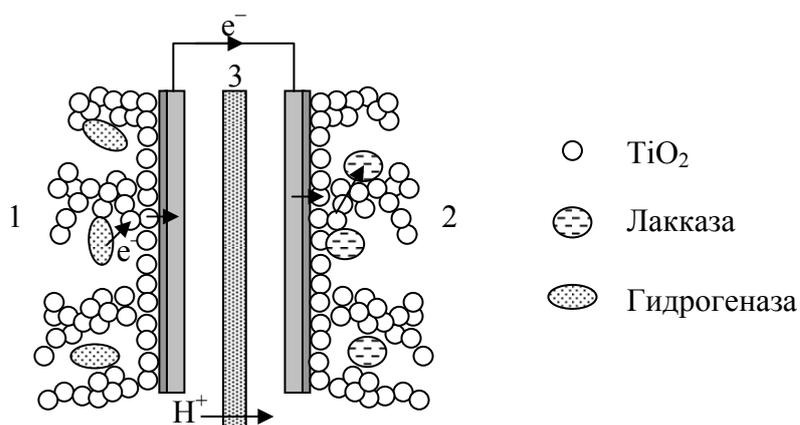


Рис. 5.13. Биотопливный элемент: 1 – водородный электрод, 2 – кислородный электрод, 3 – протонпроводящая мембрана

Совместно эти два устройства иллюстрируют основную схему водородной энергетики: морская вода разлагается на водород и кислород за счет солнечной энергии; они поступают затем в топливный элемент, который производит электрическую энергию и чистую воду. Приведенные примеры представляют собой лишь одну из различных возможностей. Существует множество других вариантов реализации этой общей идеи.

5.7. НАНОРЕАКТОРЫ

Нанореактор является одним из ключевых понятий нанохимии и нанотехнологии. Этот собирательный термин охватывает все варианты организации протекания химической реакции на наномасштабах. В значительной степени это понятие подсказано высокоорганизованной природной химией, где все превращения осуществляются в системах с молекулярным и надмолекулярным порядком.

Простейшим вариантом являются вандерваальсовы молекулы – слабосвязанные комплексы атомов, радикалов, ионов и молекул. Следующий пример иллюстрирует, в каком смысле вандерваальсова молекула может рассматриваться как нанореактор. Химическая реакция



имеет ничтожно малое сечение из-за запрета по орбитальной симметрии. В отличие от нее реакция с участием вандерваальсовой молекулы $(\text{Cl}_2)_2$



происходит практически при каждом соударении, т. к. запрет по симметрии снимается. Можно привести немало примеров детально изученных вандерваальсовых молекул: He_2 ; $(\text{HF})_2$; $(\text{H}_2)_2$; $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ar}$; HClXe ; AgI_2 ; CaMg ; $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$; HeNH_3 .

В арсенале современной нанохимии существует большое количество нано- и микрореакторов, различных по своей природе и масштабам: комплексы, соединения включения (например, с циклодекстринами и каликсаренами как хозяевами), макромолекулы, дендримеры, мицеллы, цеолиты, пористые среды и т. д. Примером квазидвумерного нанореактора могут служить жесткие графитоподобные плоскости, соединенные гибкоцепными мостиками. В таком нанореакторе можно регулировать расстояние между плоскостями, менять конформацию мостиков и их плотность. В нанореакторах химические реакции протекают не так, как в обычных макроскопических, проявляя во многих случаях различные «аномалии». В частности, могут меняться механизмы и скорости химических превращений, молекулярная динамика реагентов, локальные заряды и их распределение, потенциалы ионизации и сродство к электрону, рК кислот и оснований. Появляется возможность протекания новых реакций.

Известно, что широко используемые растворители кластеризованы. Это относится не только к воде. Кластеризован аммиак; исследования методом рассеяния холодных нейтронов показали, что он состоит в основном из кластеров $(\text{NH}_3)_7$. Обнаружены признаки кластеризации в бензоле. Кластеризованы также смешанные растворители, например, смесь воды и этанола. Не исключено, что со временем – когда будет лучше понята природа жидкого состояния – все реакции в растворах будут трактоваться как реакции в нанореакторах.

5.8. НАНОКАТАЛИЗ

Катализ³⁴ по своей сути являлся нанотехнологией задолго до того как возник этот термин.

Г. Эртл

Более 90 % промышленных химико-технологических процессов являются каталитическими. В основном используются гетерогенные катализаторы как более технологичные. Многие из них изначально подобраны методом проб и ошибок, иногда благодаря его величеству случаю. И лишь затем механизм действия катализатора уточняется, что служит основой совершенствования соответствующего производства. Достаточно вспомнить историю железного катализатора для производства аммиака, предложенного П. Митташем. С 1903 по 1919 годы в качестве катализатора было испытано около 4000 различных веществ. Наилучшим образом работал катализатор, получаемый из шведской железной руды, запасы которой были ограничены. Немало сил и времени ушло на подбор промоторов, позволивших использовать и другие руды. Полностью расшифровать механизм удалось лишь в начале 1980-х годов Г. Эртлу и его коллегам. Эпиграф к разделу относится, в частности, и к этому механизму.

По мере углубления представлений о природе гетерогенного катализа становится все более очевидной ключевая роль различных наноразмерных эффектов в механизмах многих гетерогенно-каталитических реакций. Мы кратко остановимся на четырех: размерных эффектах при катализе изолированными наночастицами (кластерами), особенностях катализа ансамблями наночастиц, самоорганизации каталитических процессов на гранях монокристаллов, каталитических процессах на фасетированных поверхностях.

Катализ изолированными частицами. При использовании в качестве катализаторов кластеров, содержащих небольшое число атомов металлов, проявляется выраженная зависимость каталитической активности от размера кластера, называемая размерным эффектом. Это иллюстрируют следующие примеры. Атом Re инертен по отношению к CH_4 , тогда как кластер Re_3 активен. Линейные трехатомники Cu_3 и Ni_3 инертны по отношению к H_2 и CH_4 , а треугольные структуры высокоактивны. Кластеры Co_n обеспечивают диссоциацию H_2 почти при каждом соударении при $n=3, 4, 5$ или $10-18$; но при $n=6-9$ они абсолютно инертны. Такие размерные эффекты очень интересны в контексте

³⁴ Выказано в контексте обсуждения закономерностей гетерогенного катализа – прим. авт.

повышения селективности катализаторов (возможности настраивать кластер на заданную реакцию). Но их природа пока еще изучена недостаточно.

Выше уже обсуждались некоторые закономерности модельной гетерогенно-каталитической реакции окисления CO. Рис. 5.14 иллюстрирует изменение каталитической активности кластеров четырех металлов (Au, Pt, Pd, Rh) в зависимости от числа атомов (8, 13 и 20) и температуры (200–800 К). Все частицы имеют различную реакционную способность. Частицы золота Au_8 с электронно-открытыми оболочками наиболее активны при низких температурах (140 и 200 К). В то же время частицы Au_{13} с электронно-закрытыми оболочками показывают низкую активность. Сильная зависимость от размера характерна и для частиц платины. При переходе от Pt_8 к Pt_{20} количество образующегося CO_2 увеличивается в девять раз. При этом только в случае больших частиц Pt_n ($n > 14$) CO_2 образуется при низкой температуре (140 К). Сравнивая частицы одного размера, содержащие, например, 13 атомов, можно заключить, что палладий и родий активнее золота и платины.

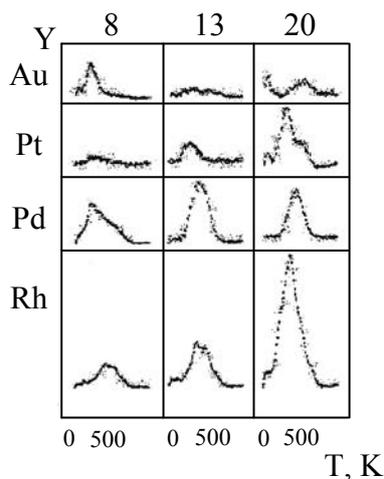


Рис. 5.14. Выход диоксида водорода при окислении монооксида частицами металлов различных размеров при разных температурах. Строки соответствуют разным металлам, столбцы – разному числу атомов в кластере

Катализ ансамблями частиц. При использовании в качестве катализаторов ансамблей наночастиц, локализованных в матрицах или на поверхностях, к уникальным свойствам изолированных частиц добавляются свойства, связанные с межчастичными (межкластерными) взаимодействиями. Проиллюстрируем это на примере реакции гидродехлорирования хлорбензола. Идеальным вариантом является полное

превращение хлорбензола в циклогексан. При неполном протекании реакции в продуктах регистрируется некоторое количество бензола. Реакция проводится в проточном реакторе при атмосферном давлении и температуре 150–200 °С. Катализирует реакцию палладий. Сравнивались два варианта: сплошной слой катализатора на подложке и ансамбль наночастиц, образовавшийся на подложке в процессе их самоорганизации. В качестве подложки использовали грань (100) термически окисленного кремния и углеродный носитель сибунит. Практически монодисперсные частицы палладия размером ~ 2 нм получали методом лазерной электродисперсии. В случае обычного нанесенного катализатора его активность составляет ~ 500 моль продукта на моль палладия в час; в случае ансамбля наночастиц она намного больше: $5 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^5$ моль продукта на моль палладия в час. Существенным фактором, влияющим на каталитическую активность, является среднее расстояние между частицами палладия. Оно определяет возможность осуществления процессов переноса электрона между частицами. Показано, что существует некоторое оптимальное среднее расстояние между наночастицами, при котором за счет туннелирования электрона между близко расположенными частицами резко возрастает количество поверхностных зарядов в ансамбле нанокластеров. Понимание этой закономерности может быть положено в основу изготовления катализаторов на основе ансамблей взаимодействующих наночастиц. Реакция гидродегалогенирования хлорбензола является модельной реакцией переработки различных галогенорганических соединений, таких как токсичные отходы хлорорганических производств, галогенсодержащие пестициды, полихлорбифенилы (основной компонент отработанных трансформаторных масел) и т. п. Подавляющее большинство боевых отравляющих веществ также относится к этому классу веществ. Их утилизация является серьезной экологической проблемой, обусловленной особенностями галогенорганических соединений, которые при хранении в контакте с атмосферой способны продуцировать диоксины и их аналоги.

В этом контексте представляет интерес многообразие сложных нестационарных структур, которые образуются на подложках в процессе необратимого испарения растворителя из тонкопленочных суспензий наночастиц. Для нанокристаллов CdSe построена микроскопическая модель, позволяющая понять условия образования самоорганизующихся наноструктур. Выявлено два различных механизма самоорганизации наночастиц, соответствующих однородному и неоднородному пределам в динамике испарения.

Катализ на гранях монокристаллов. Процессы самоорганизации совершенно иной природы наблюдаются при протекании каталитических реакций на тщательно подготовленных гранях монокристаллов, обычно металлов. За счет островковой реконструкции поверхности, латеральных

взаимодействий между реагентами и/или продуктами и ряда других факторов образуются нанореакторы, обуславливающие сложное нелинейное поведение системы в целом. Пример такого поведения реакции окисления CO на платине рассмотрен выше. Обсудим те нюансы механизма, которые связаны с наноразмерными эффектами.

В гетерогенно-каталитических реакциях наблюдаются те же основные типы нелинейного поведения, что и в реакции Белоусова–Жаботинского. Однако масштаб пространственно-временных структур существенно меньше, они относятся к наноразмерным структурам и не могут быть описаны в рамках модели «реакция + диффузия». Важная отличительная черта механизма таких реакций – частичная реконструкция грани монокристалла в ходе самой реакции. Например, грань (110) монокристалла платины, тщательно подготовленная в условиях сверхвысокого вакуума, как описано выше, имеет реконструкцию (1x2) (т. н. реконструкция пропущенного ряда, рис. 5.15). Если на такую поверхность адсорбировать ~ 0.2 монослоя CO, реконструкция снимается и образуется двумерная кристаллическая структура (1x1). Коэффициент прилипания CO на такой поверхности больше, чем на реконструированной. Если в газовой фазе присутствует также кислород, он хемосорбируется диссоциативно и тоже предпочитает области со структурой (1x1). В тех областях, где в результате химической реакции и десорбции CO₂ поверхность освобождается, реконструкция восстанавливается. В результате с течением времени на грани монокристалла образуются и исчезают наноразмерные области преимущественного протекания реакции. Схематически это показано на рис. 5.15,*b*.

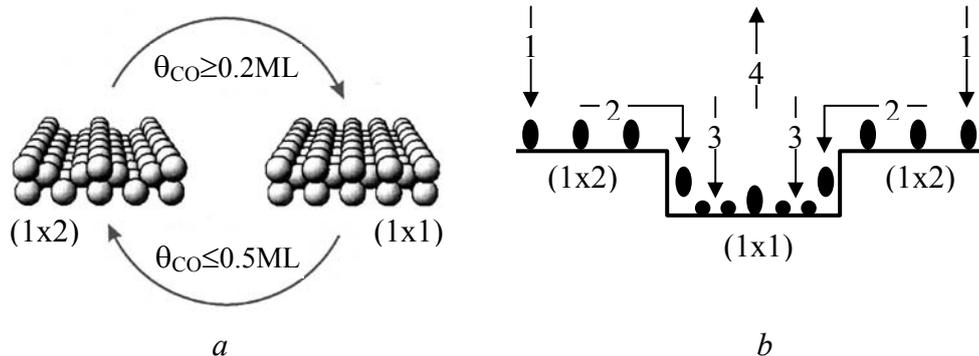


Рис. 5.15. Образование нанореактора в результате островковой деконструкции грани (110) платины. (а) Реконструкция – деконструкция грани при изменении степени покрытия молекулами CO. (б) Реакция окисления CO: 1 – адсорбция CO, 2 – диффузия CO, 3 – адсорбция кислорода, 4 – десорбция CO₂

Приведенная схема является предельно упрощенной. Детальный механизм и особенности нелинейного поведения зависят от многих факторов. Реагенты могут поступать на поверхность один за другим или в виде газовой смеси определенного состава. При адсорбции молекулы CO и атомы кислорода предпочитают разные места на поверхности (над атомом металла, между двумя атомами, между тремя и т. д.). Эти предпочтения могут, вообще говоря, изменяться с изменением степени заполнения поверхности и температуры. В процессе реконструкции атомы кислорода могут проникать в верхние слои металла. За счет этого кислород присутствует на поверхности в разных адсорбционных формах, которые по-разному участвуют в реакции. Атомы металла могут выходить на поверхность, мигрировать по поверхности и образовывать островки поверхностного оксида. Все это обуславливает возникновение разнообразных пространственно-временных структур, причем поверхность является активным участником каталитических процессов, а не просто ареной, на которой происходят химические взаимодействия.

Катализ на фасетированных гранях монокристаллов. Еще одним способом организовать систему нанореакторов на грани монокристалла является ее фасетирование. Примером может служить фасетирование поверхности Ir(210). Исходная поверхность, тщательно приготовленная в условиях сверхвысокого вакуума, является плоской и атомно-шероховатой. Фасетирование происходит при отжиге в атмосфере кислорода. В результате на поверхности образуются подобные и одинаково ориентированные наноразмерные трехгранные пирамидки, образованные гранями (110), (311) и (31 $\bar{1}$). Грань (110) может быть реконструирована. Размеры пирамидок можно варьировать, изменяя условия фасетирования (давление кислорода, температуру и время отжига). Структура, показанная на рис. 5.16, получена при давлении кислорода 5×10^{-7} Торр и импульсном отжиге при температуре 1800 К. Каждая пирамидка представляет собой нанореактор. В случае реакции окисления CO фасетированная поверхность оказалась каталитически менее активна, чем не фасетированная. Значительную каталитическую активность она демонстрирует в реакции разложения NO; при этом на ней не образуются оксиды N₂O и NO₂. Варьируя металлы и грани можно таким образом получать системы нанореакторов с разными каталитическими свойствами.

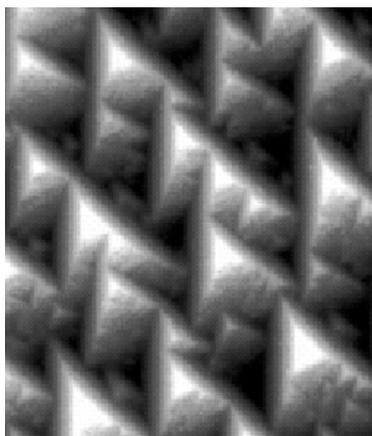


Рис. 5.16. СТМ изображение фасетированной грани (210) иридия

Литература, рекомендуемая для углубленного изучения раздела: [12, 14, 67, 71, 75, 120, 137].

Контрольные вопросы – стр. 248.