

## КЛАССИФИКАЦИЯ НАНО РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И МАТЕРИАЛОВ

### 1. НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОКЛАСТЕРЫ

*Наночастицами* называют частицы, размер которых меньше 100 нм. Наночастицы состоят из  $10^6$ , или меньше количества атомов.

Наночастицы, размер которых меньше 10 нм, называют *нанокластерами*.

Многие физические законы сохраняются в макроскопической физике, а для наночастиц они нарушаются. Например, несправедливы известные формулы сложения сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении. Вода в нанопорах горных пород не замерзает до  $-20\dots-30^\circ\text{C}$ , а температура плавления наночастиц золота существенно меньше по сравнению с массивным образом.

В последние годы во многих публикациях приводятся эффективные примеры влияния размеров частиц того или иного вещества на его свойства – электрические, магнитные, оптические. Так, цвет рубинового стекла зависит от содержания и размеров коллоидных (микроскопических частиц золота). Коллоидные растворы золота могут дать целую гамму цвета – от оранжевого (размер частиц меньше 10 нм) и рубинового (10-20 нм) до синего (около 40 нм). В Лондонском музее Королевского института хранятся коллоидные растворы золота, которые получены еще Майклом Фарадеем в середине XIX века, впервые связавшим вариации их цвета с размерами частиц.

Рассмотрим кластер сферической геометрии, состоящий из  $i$  атомов:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \nu i,$$

где  $R$ -радиус нанокластера,  $\nu$ - объем, приходящий на одну частицу.

Будем считать, что объем, приходящийся на одну частицу, можно представить в виде:

$$\nu = \frac{4}{3} \pi a^3.$$

где  $a$ - средний радиус одной частицы. Тогда можно записать:

$$R = ai^{1/3}$$

Для большинства нанокластеров размер  $a$  равен примерно 0,1 нм. Из последнего уравнения легко оценить, что кластер из 1000 частиц будет иметь размер порядка 1 нм.

Важной характеристикой нанокластеров является площадь их поверхности:

$$S = 4\pi R^2 = 4\pi a^2 i^{2/3}$$

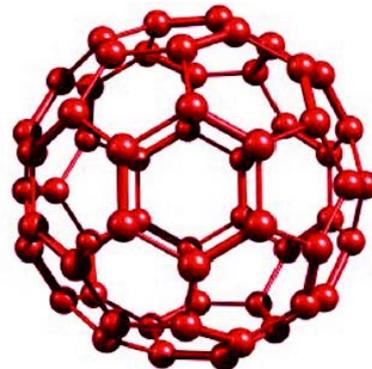
Как установили ученые, доля атомов на поверхности кластера быстро уменьшается с ростом размера кластера. Заметное влияние поверхности проявляется при размерах кластеров, меньших 100 нм.

## 2. ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ.

В нанохимии очень велико значение углерода, что во многом связано с открытием фуллеренов и нанотрубок.

**Фуллерены** – кластеры из более чем 40 атомов углерода, по форме представляющие сфероподобные каркасные структуры, напоминающие по форме футбольный мяч. Фуллерены получили свое название в честь архитектора Фуллера, который придумал подобные структуры для использования их в архитектуре.

Наиболее устойчив фуллерен  $C_{60}$ , который был обнаружен Крото с сотрудниками в 1985 году. По мере исследования фуллеренов были получены кластеры, содержащие различное число атомов углерода – от 36 до 540. За сходство с мячом этот углеродный кластер также получил название «бакиболл» (buckyball).



Размер фуллерена  $C_{60}$  - около 0,7 нм, он отлично проводит электричество и тепло. Возможно также получение фуллеренов с меньшим числом атомов, например  $C_{50}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{20}$ . Фуллерен минимально возможного размера, построенный всего из 12 пятиугольников, получен из бромированного углеводорода – додекаэдрана - путем отщепления атомов брома в газовой фазе. Время жизни этой молекулы составило всего 0,4 миллисекунды. Вероятно, в будущем удастся найти способ стабилизации таких структур. Были обнаружены не только маленькие, но и очень большие углеродные кластеры из сотен атомов. Их называют также «углеродными луковицами» («carbon onions»), в каждой из них 20-атомный фуллерен заключен в сферу из 240 атомов углерода, а та, в свою очередь, находится внутри 540-атомной сферы. Предложено множество способов применения фуллеренов. Те, что имеют отношение к биологии и биотехнологии, основаны на использовании фуллеренов в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств или диагностических агентов. Показано также, что модифицированные фуллерены обладают противовирусными свойствами. Так, измененные молекулы  $C_{60}$  эффективно ингибируют вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) в микромолярных концентрациях.

После открытия сферических углеродных кластеров Сумио Идзима в 1991 г. открыл еще одну наноформу углерода - **углеродные нанотрубки**. Однослойные углеродные нанотрубки «вытянутая» форма вышеописанного фуллерена  $C_{60}$ . В сущности, они очень похожи. Одна из основных характеристик нанотрубок - высокий показатель соотношения длины и диаметра (при диаметре в 1 нм нанотрубки достигают длины 1 мм). Углеродные нанотрубки также бывают многослойными. Они похожи на вставленные друг в друга трубы разного диаметра.

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физическими свойствами (механическими и электрическими). По прочности на разрыв они в десять раз обгоняют сталь, но весят в четыре раза меньше: считается, что углеродные нанотрубки обладают самой высокой удельной прочностью среди известных материалов. Благодаря таким свойствам нанотрубки планируется использовать при создании сверхпрочных конструкционных материалов для строительной,

автомобильной и авиационной промышленности. Кроме того, из углеродных нанотрубок планируется делать сверхпрочные ткани, например для легких бронежилетов. Одна из самых эксцентричных идей предполагает использование нанотрубок в сверхпрочных тросах для космического лифта.

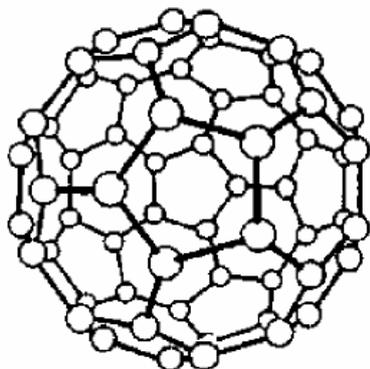


Рис. 24. Фуллерен C60

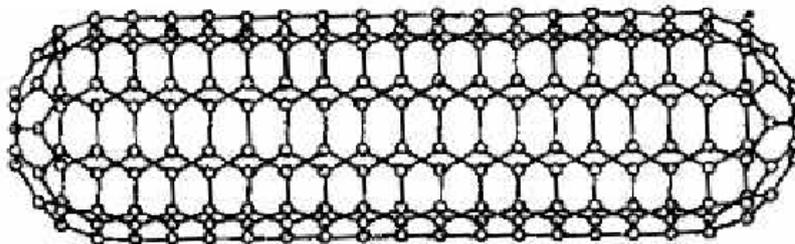


Рис. 25. Однослойная углеродная нанотрубка

**Нанотрубки и фуллереноподобные кластеры из других соединений: неорганические наноматериалы.** Как сказано в выше, углеродные нанотрубки образуются путем свертывания плоских графитовых слоев в наноцилиндры. Однако хорошо известно, что способностью к образованию плоских слоев обладает не только графит, но и некоторые неорганические материалы. Такие структуры тоже могут сворачиваться в образования, подобные фуллеренам и нанотрубкам. В 1992 г. Решеф Тен (Reshef Tenne) с сотрудниками показал, что плоские наночастицы соединения  $WS_2$  могут образовывать замкнутые структуры, по организации весьма напоминающие фуллерены и углеродные нанотрубки. На основании этих открытий был сделан вывод о том, что способность к образованию наночастиц является общим свойством соединений, формирующих слои, и ряда других материалов. Производство неорганических наноматериалов уже достигло промышленных масштабов, и для них предложено множество способов применения. Один из самых интересных - получение твердых смазок. Фуллереноподобные неорганические материалы прекрасно снижают трение, что можно использовать для повышения срока службы двигателей и прочих механизмов с подвижными частями. В настоящее время крупные фирмы - производители автомобилей исследуют использование подобных наночастиц в качестве присадок к моторным маслам. В биологии такие материалы подходят для применения в качестве смазки для медицинских инструментов и протезов.

### 3. НАНОПОРИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Вспомните, как выглядит губка или мочалка в вашей ванне. Это пример пористых (от греч. *Porus* – проход, канал) материалов. Пористые материалы характеризуются наличием большого количества пустоты в своем объеме. Эту пустоту называют порами.

Численной характеристикой пористых веществ является пористость:

$$\rho = \frac{V_{por}}{V} \cdot 100\%.$$

где  $V_{por}$  – объем пор,  $V$  – объем материала.

Для некоторых пористых материалов пористость может достигать 80-90%. Пористые материалы могут заполнить свои пустоты в объеме водой, другой жидкостью или газом. Поэтому пористые материалы применяют в качестве фильтров.

**Нанопористые вещества** представляют собой пористые вещества с нанометровым размером пор. Размеры нанопор находятся в пределах 1-100 нм. Выделяют также **микро-**, **мезо-** и **макропористые** материалы, размер которых лежит в микрометровом диапазоне (см. таблицу).

**Таблица.** Соотношение между названием пористых материалов и средним размером пор в них

Тип пор	Диаметр пор (d), мкм
микропоры	$d < 2$
Мезопоры	$2 < d < 50$
макропоры	$d > 50$

При уменьшении размеров пор у наноматериалов проявляются новые способности к фильтрации различных химических элементов.

#### **4. НАНОДИСПЕРСИИ**

**Нанодисперсии** – системы, состоящие из жидкой фазы с равномерно растворенными в ней наночастицами. Сегодня нанодисперсии в основном применяются в медицине и косметике.

Наночастица, растворенные в жидкой фазе, можно использовать для транспорта лекарств. Лекарство «прицепляется» к поверхности наночастиц или располагается в их объеме. Наночастицы выполняют функцию «трамвая» для лекарств, доставляя и высаживая их на остановке «больной орган».

Нанодисперсии активно применяются в косметике. Оказывается, косметические омолаживающие и восстанавливающие препараты легче проникают в клетки биологических тканей, если их поместить в специальный **наноконтейнер**.

#### **5. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ**

Наверняка, многие из нас, наблюдали на поверхности луж радужные пятна. Это пример пленки, которая образовалась из бензина, равномерно «растекшегося» по поверхности воды. Толщина пленок может составлять несколько атомных слоев. Такие пленки являются одним из объектов нанотехнологий.

Самая тонкая пленка состоит из одного атомного слоя вещества, нанесенного на твердую или жидкую поверхность. Такие пленки называют **пленками Ленгмюра-Блоджетт**.

Пленки или слои, собранные из полупроводниковых материалов, называют **гетероструктурами**. Гетероструктура может состоять из последовательности

десятков полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров. Полупроводниковые гетероструктуры используются для создания ярких светодиодов, лазеров и других полупроводниковых приборов современной микроэлектроники.

В 2000 году российский ученый Ж.И.Алферов получил Нобелевскую премию по физике за разработку технологий создания гетероструктур

## **6. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Под понятиями «атом» и «молекулы» мы представляли себе минимальные строительные «кирпичики», из которых строится вещество. Оказывается, вещество можно строить не только из кирпичиков, но и из целых блоков. В качестве блоков могут выступать нанокластеры и наночастицы. Кристаллические материалы, состоящие из наноразмерных блоков, называются **объемными нанокристаллическими материалами**.

Оказывается, нанокристаллические материалы могут обладать рядом уникальных характеристик. Мы привыкли, что если материал является прочным, то он обладает таким свойством, как хрупкость. Примером очень прочного, но хрупкого материала является стекло. Оказывается, ряд нанокристаллических материалов обладает хорошей прочностью и пластичностью одновременно.

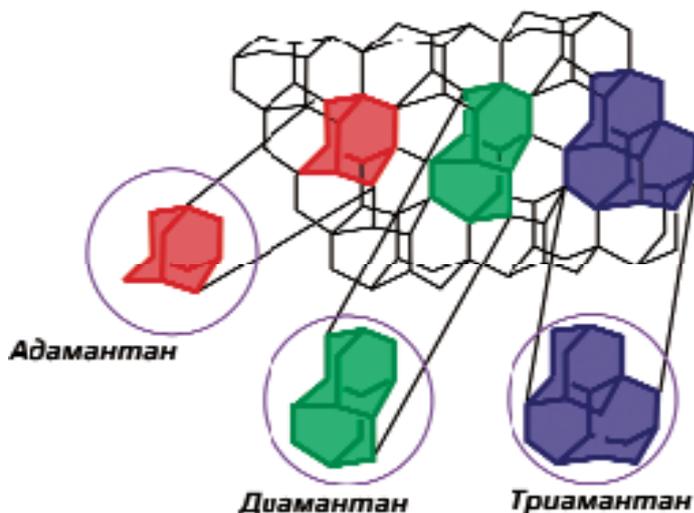
Уникальные механические свойства нанокристаллических материалов связаны с наличием границы раздела наночастиц, из которых собрано вещество. Граница раздела ведет себя как особое вещество, отличающееся от объемного вещества.

## **7. НАНОАЛМАЗЫ**

Уникальные свойства алмаза издавна привлекали внимание ученых. Во-первых, благодаря тому, что каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями С-С, алмаз обладает феноменальной прочностью. Он способен выдерживать давление порядка 1050 ГПа и температуру свыше 1800°C. Во-вторых, этот драгоценный кристалл состоит из атомов углерода – довольно распространенного на Земле элемента, входящего также в состав нефти, природного газа, древесины, угля, графита и пр. На нашей планете имеется около  $6 \cdot 10^{18}$  тонн углерода, что в миллион раз превышает массу всех построек и продукции за всю историю человеческой цивилизации.

С развитием нанотехнологий возрос интерес к получению алмазных частиц нанометрового размера и возникла идея существования *алмазоидов* – мельчайших кирпичиков, из которых состоит кристалл макроскопического алмаза, полностью повторяющих его тетраэдрическую структуру.

Такие элементарные кирпичики



## НАНОБИ ОТЕХНОЛОГИИ

молекулы, т.е. наноалмазы получили название: *адамантана* ( $C_{10}H_{16}$ ), *диамантана* ( $C_{14}H_{20}$ ) и *триамантана* ( $C_{18}H_{24}$ ).

Наноалмазы могут иметь разную пространственную структуру, но всем им присущи те же базовые характеристики, как у природного алмаза: модуль Юнга  $>1050$  ГПа, температура плавления выше  $1800^{\circ}C$ , плотность  $3500$  кг/м<sup>3</sup>. Поэтому любой объект, изготовленный из алмазоидов, будет иметь жесткость гораздо больше, чем аналогичный из стали, более высокую температуру плавления, и будет гораздо легче аналогов из других материалов.

Благодаря характеристикам, близким к алмазу, алмазоид имеет широкий спектр применения в различных областях жизнедеятельности человека. Это, прежде всего, микро- и наноэлектроника, медицина, машиностроение, металлообработка, двигателестроение, авиастроение, транспорт.