

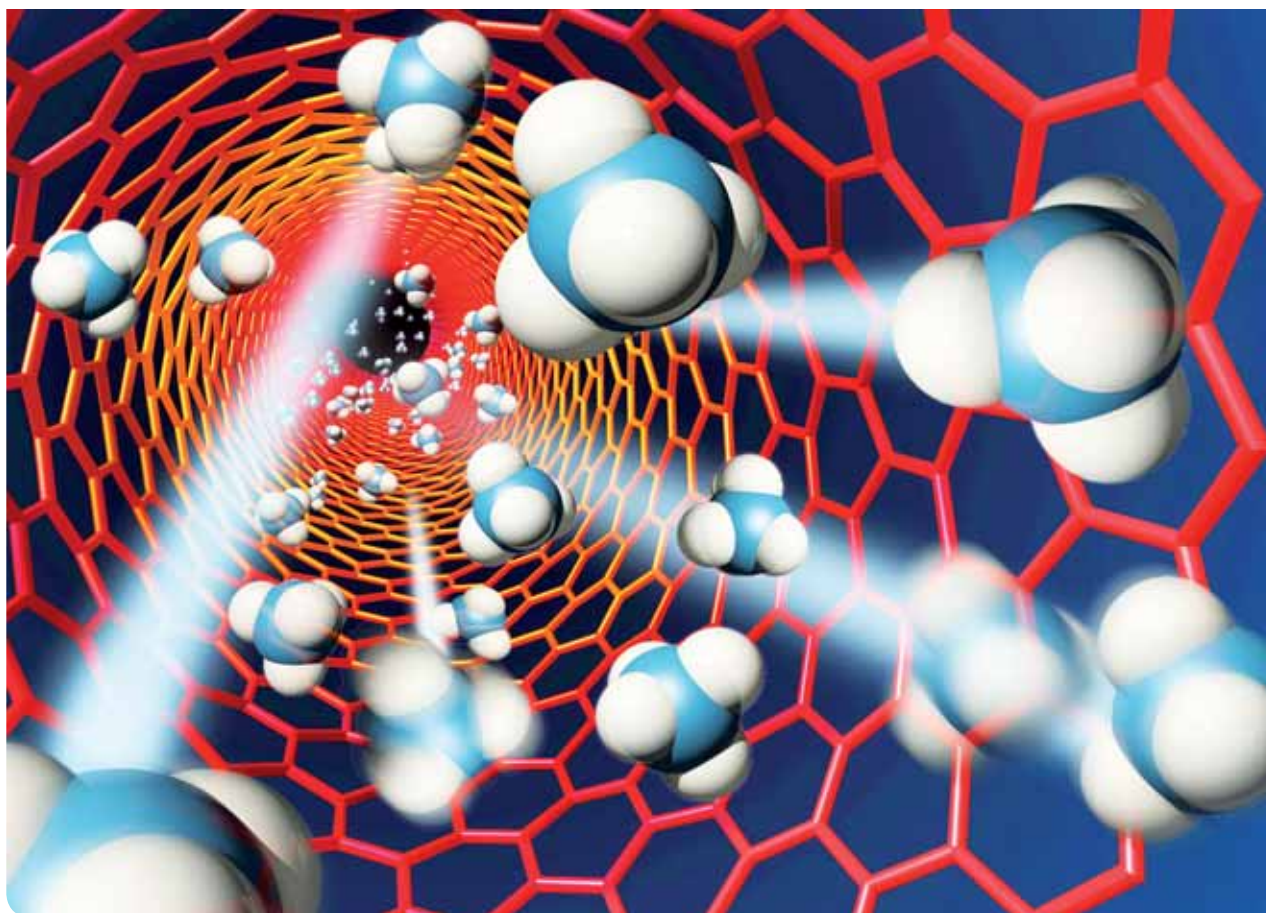
# «НАНОТЕХНОЛОГИЯ», «НАНОНАУКА» И «НАНООБЪЕКТЫ»: ЧТО ЗНАЧИТ «НАНО»?

**Л.Б. Пиотровский**

НИИ экспериментальной медицины СЗО РАМН, Санкт-Петербург  
lbp@LP13791.spb.edu

**Е.А. Кац**

Университет им. Бен-Гуриона в Негеве, Израиль  
keugene@bgu.ac.il



**П**рирода непрерывна, а любое определение требует установления каких-то границ. Поэтому формулировка определений — достаточно неблагоприятное занятие. Тем не менее это надо делать, так как четкое определение позволяет отделить одно явление от другого, выявить существенные различия между ними и таким образом глубже понять сами явления. Поэтому целью этого

эссе является попытка разобраться в значении модных сегодня терминов с приставкой «нано» (от греческого слова «карлик») — «нанонаука», «нанотехнология», «нанообъект», «наноматериал».

Несмотря на то что эти вопросы с той или иной степенью глубины неоднократно обсуждались в специальной и научно-популярной литературе, анализ литературы и личный опыт показывают, что

до сих пор в широких научных кругах, не говоря уже о ненаучных, нет четкого понимания как самой проблемы, так и определений. Именно поэтому мы постараемся дать определения всем перечисленным выше терминам, акцентируя внимание читателя на значении базового понятия «нанообъект». Мы приглашаем читателя к совместному размышлению о том, существует ли *нечто*, принципиально отличающее нанообъекты от их более крупных и более мелких «собратьев», «населяющих» окружающий нас мир. Более того, мы предлагаем ему самому принять участие в серии мысленных экспериментов по конструированию наноструктур и их синтезу. Мы также попытаемся продемонстрировать, что именно в наноразмерном интервале происходит изменение характера физических и химических взаимодействий, причем происходит это именно на том же участке размерной шкалы, где проходит граница между живой и неживой природой.

Но сначала — откуда все это появилось, почему была введена приставка «нано», что является определяющим при отнесении материалов к наноструктурам, почему нанонаука и нанотехнологии выделяются в отдельные области, что в этом выделении относится (и относится ли) к действительно научным основам?

### Что такое «нано» и откуда все началось

Это приставка, которая показывает, что исходная величина должна быть уменьшена в миллиард раз, т. е. поделена на единицу с девятью нулями — 1 000 000 000. Например, 1 нанометр — это миллиардная часть метра ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Чтобы представить себе, насколько мал 1 нм, выполним следующий мысленный эксперимент (рис. 1). Если мы уменьшим диаметр нашей планеты ( $12\,750 \text{ км} = 12,75 \times 10^6 \text{ м} \approx 10^7 \text{ м}$ ) в 100 миллионов ( $10^8$ ) раз, то получим примерно  $10^{-1} \text{ м}$ . Это размер, приблизительно равный диаметру футбольного мяча (стандартный диаметр футбольного мяча — 22 см, но в наших масштабах такая разница не существенна; для нас  $2,2 \times 10^{-1} \text{ м} \approx 10^{-1} \text{ м}$ ). Теперь уменьшим диаметр футбольного мяча в те же 100 миллионов ( $10^8$ ) раз, и вот только теперь получим размер наночастицы, равный 1 нм (приблизительно диаметр углеродной молекулы фуллерена  $C_{60}$ , по своей форме похожего на футбольный мяч — см. рис. 1).

Примечательно, что приставка «нано» использовалась в научной литературе довольно давно, но для обозначения далеко не нанообъектов. В частности для объектов, размер которых в миллиарды раз превышает 1 нм — в терминологии дино-

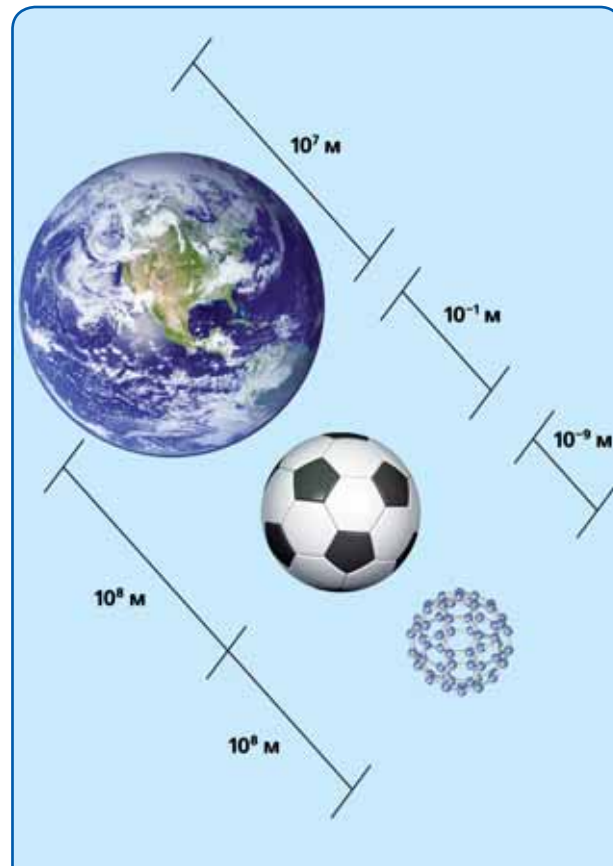


Рис. 1. Соотношение диаметров Земли ( $\approx 10^7 \text{ м}$ ), футбольного мяча ( $\approx 10^{-1} \text{ м}$ ) и молекулы  $C_{60}$  ( $\approx 10^{-9} \text{ м} = 1 \text{ нм}$ )

завров. Нанотиранозаврами (*nanotyrranus*) и нанозаврами (*nanosaurus*) называются *карликовые* динозавры, размеры которых составляют соответственно 5 и 1,3 м. Но они действительно «карлики» по сравнению с другими динозаврами, размеры которых превышают 10 м (до 50 м), а вес может достигать 30–40 т и более. Этот пример подчеркивает, что сама по себе приставка «нано» не несет физического смысла, а лишь указывает на масштаб.

Но теперь с помощью этой приставки обозначают новую эру в развитии технологий, называемых иногда четвертой промышленной революцией, — эру нанотехнологий.

Очень часто считается, что начало нанотехнологической эры положил в 1959 г. Ричард Фейнман в лекции «There's Plenty of Room at the Bottom» («Там внизу — много места»). Основной постулат этой лекции заключался в том, что с точки зрения фундаментальных законов физики автор не видит никаких препятствий к работе на молекулярном и атомном уровнях, манипулировании отдельными атомами или молекулами. Фейнман говорил, что с помощью определенных устройств можно сде-

лать еще меньшие по размеру устройства, которые в свою очередь способны сделать еще меньшие устройства, и так далее вплоть до атомного уровня, т. е. при наличии соответствующих технологий можно манипулировать отдельными атомами.

Справедливости ради, однако, следует отметить, что Фейнман не первый это придумал. В частности, идея создания последовательно уменьшающихся в размере манипуляторов была высказана еще в 1931 г. писателем Борисом Житковым в его фантастическом рассказе «Микроруки». Не можем удержаться и не привести небольшие цитаты из этого рассказа, чтобы дать читателю самому по достоинству оценить прозрение писателя:

*«Я долго ломал голову и вот к чему пришел: я сделаю маленькие руки, точную копию моих — пусть они будут хоть в двадцать, тридцать раз меньше, но на них будут гибкие пальцы, как мои, они будут сжиматься в кулак, разгибаться, становиться в те же положения, что и мои живые руки. И я их сделал...»*

*Но мне вдруг ударила в голову мысль: а ведь я могу сделать микроруки к моим маленьким рукам. Я могу для них сделать такие же перчатки, как я сделал для своих живых рук, такой же системой соединить их с ручками в десять раз меньше моих микрорук, и тогда... у меня будут настоящие микроруки, уже в двести раз они будут мельчить мои движения. Этими руками я ворвусь в такую мелкоту жизни, которую только видели, но где еще никто не распоряжался своими руками. И я взялся за работу...»*

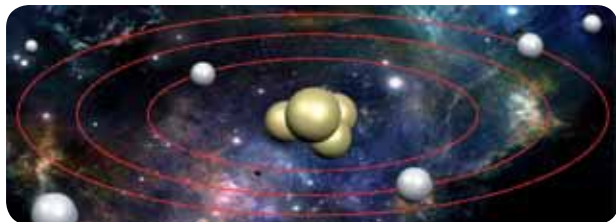
*Я хотел сделать истинные микроруки, такие, которыми я мог бы хватать частицы вещества, из которых создана материя, те невообразимо мелкие частицы, которые видны только в ультрамикроскоп. Я хотел пробраться в ту область, где ум человеческий теряет всякое представление о размерах — кажется, что уж нет никаких размеров, до того все невообразимо мелко».*

Но дело не только в литературных предсказаниях. То, что теперь называют нанообъектами, нанотехнологиями, если угодно, человек давно использовал в своей жизни. Один из наиболее ярких примеров (в прямом и переносном смысле) — это разноцветные стекла. Например, созданный еще IV веке н. э. кубок Ликиурга, хранящийся в Британском музее, при освещении снаружи — зеленый, но если освещать его изнутри — то он пурпурно-

красный. Как показали недавние исследования с помощью электронной микроскопии, этот необычный эффект обусловлен наличием в стекле наноразмерных частиц золота и серебра. Поэтому можно смело утверждать, что кубок Ликиурга сделан из нанокompозитного материала.

Как выясняется теперь, в Средние века металлическую нанопыль часто добавляли в стекло для изготовления витражей. Вариации окраски стекол зависят от различий добавляемых частиц — природы используемого металла и размера его частиц. Недавно было установлено, что эти стекла обладают еще и бактерицидными свойствами, т. е. не только дают красивую игру света в помещении, но и дезинфицируют среду.

Если рассматривать историю развития науки в историческом плане, то можно выделить, с одной стороны, общий вектор — проникновение естественных наук «вглубь» материи. Движение по этому вектору определяется развитием средств наблюдения. Сначала люди изучали обычный мир, для наблюдения которого не надо было особых приборов. При наблюдениях на этом уровне заложены основы биологии (классификация мира живого, К. Линней и др.), была создана теория эволюции (Ч. Дарвин, 1859 г.). Когда появился телескоп, люди смогли проводить астрономические наблюдения (Г. Галилей, 1609 г.). Результатом этого явились закон Всемирного тяготения и классическая механика (И. Ньютон, 1642–1727 гг.). Когда появился микроскоп Левенгука (1674 г.), люди проникли в микромир (размерный интервал 1 мм — 0,1 мм). Сначала это было только созерцание мелких, не видимых глазом организмов. Лишь в конце XIX века Л. Пастер первым выяснил природу и функции микроорганизмов. Примерно в это же время (конец XIX — начало XX века) происходила революция в физике. Ученые стали проникать внутрь атома, изучать его строение. Опять-таки это было связано с появлением новых методов и инструментов, в качестве которых стали применять мельчайшие частицы вещества. В 1909 г. используя альфа-частицы (ядра гелия, имеющие размер порядка  $10^{-13}$  м) Резерфорду удалось «увидеть» ядро атома золота. Созданная на основе этих опытов планетарная модель атома Бора—Резерфорда дает наглядный образ огромности «свободного» места в атоме, вполне сравнимого с космической пустотой Солнечной системы. Именно пустоты таких порядков имел в виду Фейнман в своей лекции. При помощи тех же  $\alpha$ -частиц в 1919 г. у Резерфордом была осуществле-



на первая ядерная реакция по превращению азота в кислород. Так физики вошли в пико- и фемто-размерные интервалы\*, и понимание строения материи на атомном и субатомном уровнях привело в первой половине прошлого века к созданию квантовой механики.

### Мир потерянных величин

Исторически случилось так, что на размерной шкале (рис. 2) были «перекрыты» практически все размерные области исследований, кроме области наноразмеров. Однако мир не без прозорливых людей. Еще в начале XX века В. Оствальд опубликовал книгу «Мир обойденных величин», в которой шла речь о новой в то время области химии — коллоидной химии, которая и имела дело именно с частицами нанометровых размеров (хотя тогда еще этот термин не употреблялся). Уже в этой книге он отмечал, что дробление материи в какой-то момент приводит к новым свойствам, что от размера частицы зависят свойства и всего материала.

В начале XX века еще не умели «видеть» частицы такого размера, так как они лежат ниже пределов разрешимости светового микроскопа. Поэтому не случайно одной из начальных вех появления нанотехнологий считается изобретение М. Кноллем и Э. Руска в 1931 г. электронного микроскопа. Только после этого человечество смогло «видеть» объекты субмикронных и нанометровых размеров. И тогда все становится на свои места — основной критерий, по которому человечество принимает (или не принимает) какие-либо новые факты и явления, выражен в словах Фомы неверующего: «Пока не увижу, не поверю».\*\*

Следующий шаг был сделан в 1981 г. — Г. Бинниг и Г. Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп, что дало возможность не только получать изображения отдельных атомов, но и манипулировать ими. То есть была создана технология, о которой говорил в своей лекции Р. Фейнман. Вот именно тогда и наступила эра нанотехнологий.

\* Нано —  $10^{-9}$ , пико —  $10^{-12}$ , фемто —  $10^{-15}$ .

\*\* Притом не только увидеть, но и потрогать. «Но он сказал им: если не увижу на руках Его ран от гвоздей, и не вложу перста моего в раны от гвоздей, и не вложу руки моей в ребра Его, не поверю» [Евангелие от Иоанна, глава 20, стих 24].

Отметим, что и здесь мы опять имеем дело с одной и той же историей. Опять потому, что для человечества вообще свойственно не обращать внимания на то, что хоть немного, но обгоняет свое время.\*\*\* Вот и на примере нанотехнологий выясняется, что ничего нового не открыли, просто стали лучше понимать то, что происходит вокруг, то, что даже в древности люди уже делали, пусть и неосознанно, вернее, осознанно (знали, что хотели получить), но не понимая физики и химии явления. Другой вопрос, что наличие технологии еще далеко не означает понимания сути процесса. Сталь умели варить давно, но понимание физических и химических основ сталеварения пришло значительно позже. Тут можно вспомнить, что секрет дамасской стали не открыт до сих пор. Здесь уже другая ипостась — знаем, что надо получить, но не знаем, как. Так что взаимоотношения науки и технологии далеко не всегда просты.

Кто же первым занялся наноматериалами в их современном понимании? В 1981 г. американский ученый Г. Глейтер впервые использовал определение «нанокристаллический». Он сформулировал концепцию создания наноматериалов и развил ее в серии работ 1981—1986 гг., ввел термины «нанокристаллические», «наноструктурные», «нанофазные» и «нанокомпозитные» материалы. Главный акцент в этих работах был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для изменения свойств твердых тел.

Одним из важнейших событий в истории нанотехнологии\*\*\*\* и развития идеологии наночастиц явилось также открытие в середине 80-х — начале 90-х годов XX века наноструктур углерода — фуллеренов и углеродных нанотрубок, а также открытие уже в XXI веке способа получения графена.\*\*\*\*\*

Но вернемся к определениям.

\*\*\* Например, об атомах говорил еще в 430 г. до н. э. Демокрит. Затем Дальтон в 1805 г. утверждал, что: 1) элементы состоят из атомов, 2) атомы одного элемента идентичны и отличаются от атомов другого элемента и 3) атомы не могут быть разрушены в химической реакции. Но лишь с конца XIX века стали развиваться теории строения атома, что и вызвало революцию в физике.

\*\*\*\* Понятие «нанотехнология» было введено в обиход в 1974 г. японцем Нориео Танигучи. Долгое время термин не получал широкого распространения среди специалистов, работавших в связанных областях, так как Танигучи использовал понятие «нано» только для обозначения точности обработки поверхностей, например, в технологиях, позволяющих контролировать шероховатости поверхности материалов на уровне меньше микрометра и т. п.

\*\*\*\*\* Понятия «фуллерены», «углеродные нанотрубки» и «графен» будут подробно обсуждаться во второй части статьи.



### Первые определения: все очень просто

Сначала все было очень просто. В 2000 г. президент США Б. Клинтон подписал документ «National Nanotechnology Initiative» («Национальная нанотехнологическая инициатива»), в котором приведено следующее определение: к нанотехнологиям относятся создание технологий и исследования на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровнях в пределах *примерно* от 1 до 100 нм для понимания фундаментальных основ явлений и свойств материалов на уровне наноразмеров, а также создание и использование структур, оборудования и систем, обладающих новыми свойствами и функциями, определяемыми их размерами.

В 2003 г. правительство Великобритании обратилось в Royal Society\* и Royal Academy of Engineering\*\* с просьбой высказать свое мнение о необходимости развития нанотехнологий, оценить преимущества и проблемы, которые может вызвать их развитие. Такой доклад под названием «Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties» появился в июле 2004 г., и в нем, насколько нам известно, впервые были даны отдельно определения наноауки и нанотехнологий:

*Нанонаука — это исследование явлений и объектов на атомарном, молекулярном и макромолекулярном уровнях, характеристики которых существенно отличаются от свойств их макроаналогов.*

*Нанотехнологии — это конструирование, характеристика, производство и применение структур, приборов и систем, свойства которых определяются их формой и размером на нанометровом уровне.*

Таким образом, под термином «нанотехнология» понимается *совокупность технологических приемов, позволяющая создавать нанобъекты и/или*

*манипулировать ими.* Остается только дать определение нанобъектам. Но вот это, оказывается, не так просто, поэтому большая часть статьи посвящена именно этому определению.

Для начала приведем формальное определение, наиболее широко используемое в настоящее время:

*Нанобъектами (наночастицами) называются объекты (частицы) с характерным размером в 1–100 нанометров хотя бы по одному измерению.*

Вроде бы все хорошо и понятно, неясно только, почему дано столь жесткое определение нижнего и верхнего пределов в 1 и 100 нм? Похоже, что выбрано это волонтаристски, особенно подозрительно назначение верхнего предела. Почему не 70 или 150 нм? Ведь, учитывая все многообразие нанобъектов в природе, границы наночастицы размерной шкалы могут и должны быть существенно размыты. И вообще в природе проведение любых точных границ невозможно — одни объекты плавно перетекают в другие, и происходит это в определенном интервале, а не в точке.

Прежде чем говорить о границах, попробуем понять, какой физический смысл содержится в понятии «нанобъект», почему его надо выделять отдельной дефиницией?

Как уже отмечалось выше, только в конце XX века начало появляться (вернее, утверждаться в умах) понимание того, что наноразмерный интервал строения материи все-таки имеет свои особенности, что на этом уровне вещество обладает иными свойствами, которые не проявляются в макром мире. Очень трудно переводить некоторые английские термины на русский язык, но в английском есть термин «bulk material», что приблизительно можно перевести как «большое количество вещества», «объемное вещество», «сплошная среда». Так вот некоторые свойства «bulk materials»

\* Королевское общество — ведущее научное общество Великобритании.

\*\* Королевская инженерная академия Великобритании.

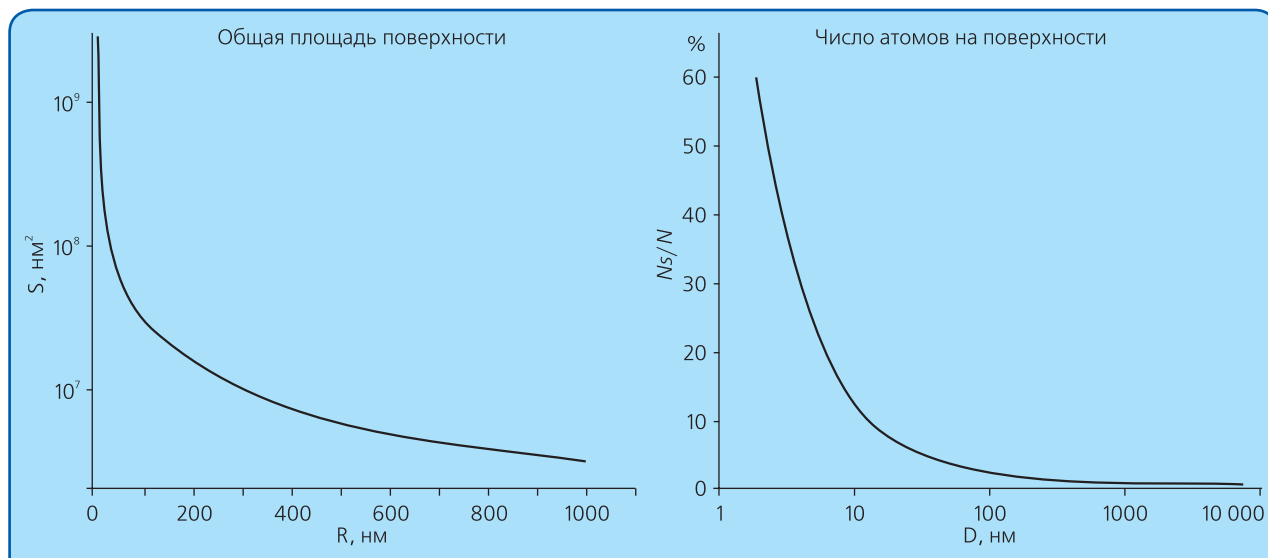


Рис. 3. Зависимость общей площади поверхности и числа атомов на поверхности от размера частиц, составляющих данной количество материала

при уменьшении размера составляющих его частиц могут начать изменяться при достижении определенного размера. В этом случае говорят, что происходит переход к наносостоянию вещества, наноматериалам.

А происходит это потому, что при уменьшении размера частиц доля атомов, расположенных на их поверхности, и их вклад в свойства объекта становятся существенными и растут с дальнейшим уменьшением размеров (рис. 3).

Но почему увеличение доли поверхностных атомов существенно влияет на свойства частиц?

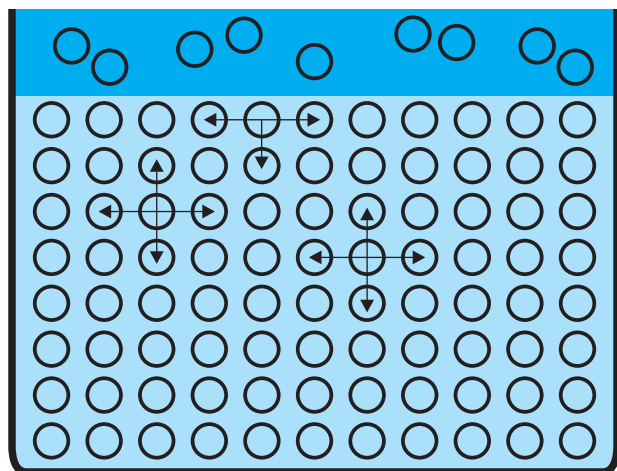


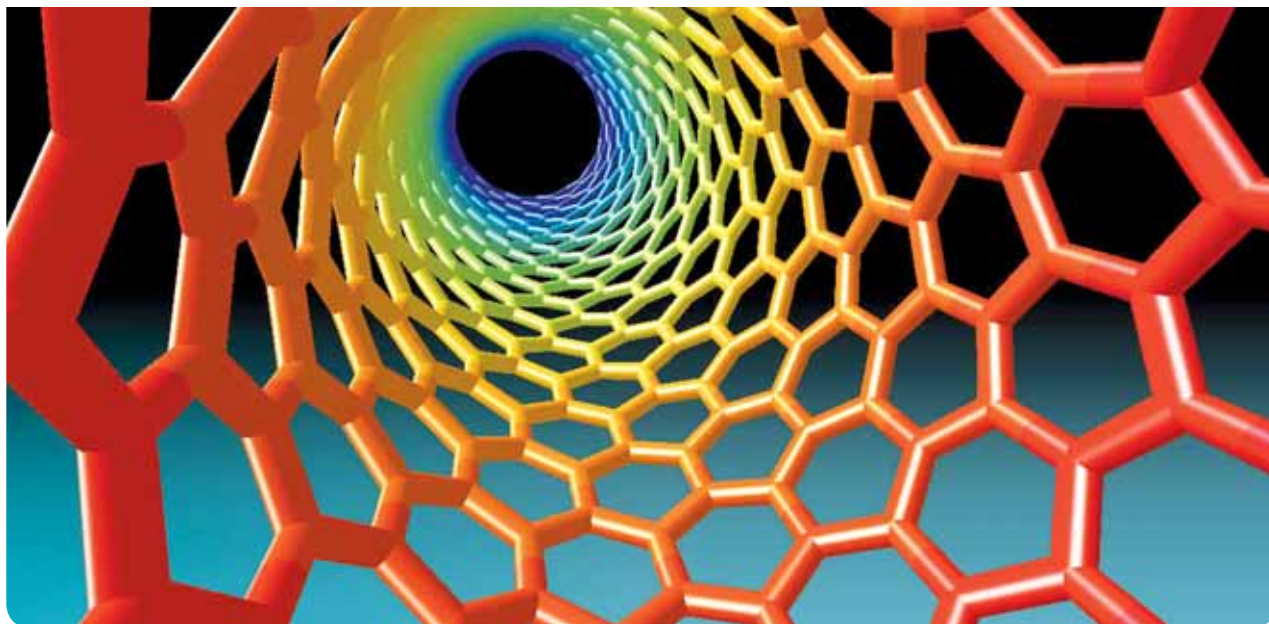
Рис. 4. Асимметрия поверхностных сил (Атомы в жидкости одинаково взаимодействуют с другими атомами жидкости, а взаимодействия поверхностных атомов с атомами газа, которые находятся над поверхностью, относительно малы и менее часты)

Так называемые поверхностные явления известны давно — это поверхностное натяжение, капиллярные явления, поверхностная активность, смачивание, адсорбция, адгезия и др. Вся совокупность этих явлений обусловлена тем, что силы взаимодействия между частицами, составляющими тело, не скомпенсированы на его поверхности (рис. 4). Другими словами, атомы на поверхности (кристалла или жидкости — это не важно) находятся в особых условиях. Например, в кристаллах силы, заставляющие их находиться в узлах кристаллической решетки, действуют на них только снизу. Поэтому свойства этих «поверхностных» атомов отличаются от свойств этих же атомов в объеме.

Так как в нанобъектах число поверхностных атомов резко возрастает (рис. 3), то их вклад в свойства нанобъекта становится определяющим и растет с дальнейшим уменьшением размера объекта. Именно это и является одной из причин проявления новых свойств на наноуровне.

Другой причиной обсуждаемого изменения свойств является то, что на этом размерном уровне начинает уже проявляться действие законов квантовой механики, т. е. уровень наноразмеров — это уровень перехода, именно перехода, от царствования классической механики к царствованию механики квантовой. А как хорошо известно, самое непредсказуемое — это именно переходные состояния.

К середине XX века люди научились работать как с массой атомов, так и с одним атомом.



Впоследствии стало очевидно, что «маленькая кучка атомов» — это что-то иное, не совсем похожее ни на массу атомов, ни на отдельный атом.

Впервые, вероятно, ученые и технологи вплотную столкнулись с этой проблемой в физике полупроводников. В своем стремлении к миниатюризации они дошли до таких размеров частиц (несколько десятков нанометров и менее), при которых их оптические и электронные свойства стали резко отличаться от таковых для частиц «обычных» размеров. Именно тогда стало окончательно понятно, что шкала «наноразмеров» — это особая область, отличная от области существования макрочастиц или сплошных сред.

Поэтому в приведенных выше определениях нанонауки и нанотехнологий наиболее существенным является указание на то, что «настоящее нано» начинается с момента появления новых свойств веществ, связанных с переходом к этим масштабам и отличающихся от свойств объемных материалов. То есть важнейшим и самым важным качеством наночастиц, основным отличием их от микро- и макрочастиц является появление у них принципиально новых свойств, не проявляющихся при других размерах. Мы уже приводили литературные примеры, используем этот прием еще раз для того, чтобы наглядно показать и подчеркнуть различия между макро-, микро- и нано-объектами.

Вернемся к литературным примерам. Часто в качестве «раннего» нанотехнолога упоминается

герой повести Лескова Левша. Однако это неправильно. Основное достижение Левши — это то, что он выковал маленькие гвозди [«я мельче этих подковок работал: я гвоздики выковывал, которыми подковки забиты, там уже никакой мелкоскоп взять не может»]. Но эти гвозди, хоть и очень маленькие, остались гвоздями, не потеряли своей основной функции — удерживать подкову. Так что пример с Левшой — это пример миниатюризации (если угодно, микроминиатюризации), т. е. уменьшения размеров предмета без изменения его функциональных и других свойств.

А вот уже упоминавшийся рассказ Б. Житкова описывает как раз именно изменение свойств:

*«Мне нужно было вытянуть тонкую проволоку — то есть той толщины, какая для моих живых рук была бы как волос... Я работал и глядел в микроскоп, как протягивали медь микроруки. Вот тоньше, тоньше — еще осталось протянуть пять раз — и тут проволока рвалась. Даже не рвалась — она рассыпалась, как сделанная из глины. Рассыпалась в мелкий песок. Это знаменитая своей тягучестью красная медь».*

Отметим, что в Wikipedia в статье про нанотехнологии как раз увеличение жесткости меди приводится в качестве одного из примеров изменения свойств при уменьшении размеров. (Интересно, откуда узнал про это Б. Житков в 1931 г.?)

*(Окончание следует.)*