

# Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века

А.Л.Бучаченко

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2484*

Обзор посвящен проблемам создания наночастиц и способам манипулирования ими, а также интегрированию наночастиц в различные системы и функционированию таких систем. В обзоре дан анализ химических, электрических и магнитных свойств трех ключевых объектов нанотехнологий — нанокластеров, нанотруб и нанопроволок. Библиография — 77 ссылок.

## Оглавление

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| I. Нанохимия — наука о «наномире»            | 419 |
| II. Нанокластеры                             | 421 |
| III. Нанотрубы                               | 424 |
| IV. Нанопроволока                            | 429 |
| V. Наномеханика                              | 431 |
| VI. Технологии манипулирования нанообъектами | 433 |

## I. Нанохимия — наука о «наномире»

Конец XX века химия отметила замечательным результатом стратегического значения: она вышла на предельный рубеж — детектирование единичной молекулы, ее физического и химического поведения. В результате появилась новая область химии — химия одиночных молекул. Молекула приобрела индивидуальность, стала «личностью».<sup>1–3</sup>

Эта новая область четко определила верхнюю границу другой области химии, называемой нанохимией, предметом изучения которой являются малые ансамбли молекул (или атомов) с числом частиц, превосходящим единицу. Однако нижнюю границу этой области определить строгим количественным критерием невозможно, а всякие искусственные ограничения (например, размером в нанометрах или числом молекул или атомов в сотнях или тысячах) вредны.

Мир нанохимии — это огромный мир, простирающийся от индивидуальных молекул до континуальных систем, составляющих фазу. В наночастицах действуют межмолекулярные взаимодействия, лишаящие молекулы индивидуальности; свойства и поведение молекул в ансамблях другие, чем у индивидуальных молекул (нечто похожее есть и в сообществах людей и животных).

Главная, фундаментальная проблема нанохимии, вокруг которой обращаются все интересы исследователей, — размерные эффекты. Это интригующие вопросы: как свойства индивидуальных молекул при их объединении эволюционируют в свойства фазы; как строятся мосты между миром

единичной, индивидуальной молекулы и макроскопическим миром вещества; как иерархия количества преобразуется в иерархию свойств. Размерные эффекты настолько разнообразны и неожиданны, что общее решение проблемы отсутствует. Методы квантовой химии и молекулярной динамики успешно отвечают лишь на частные вопросы, они способны почти все объяснить, но не способны надежно предсказать, а настоящая наука начинается лишь тогда, когда она способна предвидеть. В этом смысле вся нанохимия еще впереди; наночастицы еще долго будут нашими «работодателями».

Нижняя граница нанохимии (с примыкающей к ней коллоидной химией и химией высокодисперсных систем) довольно зыбкая и определяется здравым смыслом; он апеллирует к двум важным факторам: во-первых, к соотношению понятий «наночастица» и «нанореактор» (об этом чуть позже) и, во-вторых, к тому, насколько велики потери индивидуальных свойств наночастиц при формировании из них материалов или коллоидных систем, насколько они теряют себя как «химические личности».<sup>4</sup>

### 1. Структурно-химические контуры нанохимии

Простейшие нанореакторы, в которых реагенты пространственно организованы, — ван-дер-ваальсовы молекулы, т.е. слабосвязанные комплексы атомов, радикалов, ионов, молекул; в них партнеры удерживаются межмолекулярными невалентными взаимодействиями. Ван-дер-ваальсовы молекулы наблюдали в сверхзвуковых молекулярных пучках и исследовали методами лазерной и микроволновой спектроскопии и масс-спектрометрии. Известно огромное число таких молекул:  $\text{He}_2$ ,  $(\text{H}_2)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Ar}$ ,  $\text{HCl} \cdot \text{Xe}$ ,  $\text{Ar} \cdot \text{I}_2$ ,  $\text{CaMg}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ ,  $\text{He} \cdot \text{NH}_3$  и т.д. Для большинства из них определены симметрия и геометрия (углы и длины связей), дипольные моменты, вращательные и колебательные частоты, времена жизни и энергии диссоциации, магнитные восприимчивости и энергии ионизации (потенциалы

А.Л.Бучаченко. Академик, советник РАН, главный научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095) 939–7128.

Область научных интересов: магнитные эффекты в химических реакциях, спиновая химия, радиоспектроскопия, молекулярные ферромагнетики.

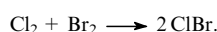
Дата поступления 11 ноября 2002 г.

ионизации), квадрупольные и спин-спиновые константы и многие другие физические параметры.

Почему же ван-дер-ваальсовы молекулы так интересуют физиков и химиков, и зачем они нужны? Во-первых, они — надежный источник атом-атомных потенциалов; благодаря им межатомные потенциалы приобрели спектроскопическую точность и широко вошли как ключевые параметры в расчеты химической и молекулярной динамики жидкостей, стекол, макромолекул; они используются для расчета межмолекулярного переноса энергии и энергетической релаксации. Атомные потенциалы ответственны за молекулярную организацию кристаллов и макромолекул, полиморфизм кристаллов, самоорганизацию молекулярных ансамблей, саморепликацию биомолекул и др.

Во-вторых, ван-дер-ваальсовы молекулы ответственны за макросвойства газов (*PVT*-диаграммы, вязкость, второй вириальный коэффициент и др.); они индуцируют конденсацию, кристаллизацию и другие фазовые переходы; определяют критические точки веществ, флуктуации плотности и радиусы корреляции в этих точках.

Играют ли какую-либо роль ван-дер-ваальсовы молекулы в химических реакциях? На первый взгляд, ответ должен быть отрицательным, поскольку энергия связи между партнерами в этих молекулах мала — порядка  $kT$ , а иногда и меньше. Однако партнер в такой молекуле может действовать как «наездник», как третье тело, которое обеспечивает сток избыточной энергии реакции, снимает запрет реакции по орбитальной симметрии или по угловому моменту. Красивый пример — реакция



Сечение этой реакции ничтожно мало из-за запрета по орбитальной симметрии. Однако та же реакция между ван-дер-ваальсовой молекулой ( $\text{Cl}_2$ )<sub>2</sub> и  $\text{Br}_2$  происходит почти при каждом соударении, так как запрет по симметрии снимается третьим телом.

Известно, что угловое распределение продуктов в реагирующих молекулярных пучках однозначно указывает на то, что многим реакциям (даже  $\text{H} + \text{D}_2 \longrightarrow \text{HD} + \text{D}$ ) предшествует образование короткоживущих комплексов реагентов — ван-дер-ваальсовых молекул, которые часто наблюдаются и спектроскопически.

Постоянно растет интерес к комплексам атомов металлов с малыми молекулами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$  и т.д.); уже изучено большое число таких комплексов:  $\text{Al}^+ \cdot \text{N}_2$ ,  $\text{Ca}^+ \cdot \text{N}_2$ ,  $\text{Hg} \cdot \text{N}_2$ ,  $\text{Cr}^+ \cdot \text{N}_2$  и др. Парные невалентные взаимодействия атомов и молекул находятся на верхнем рубеже нанохимии.

Помимо ван-дер-ваальсовых молекул, существует огромное число других нанореакторов разной природы, масштаба и молекулярного порядка: комплексы; кристаллосольваты; наногидраты (например, метана); соединения включения (например, с циклодекстринами, семисферандами и каликсаренами как «хозяевами», организующими взаимодействие с молекулами-гостями); макромолекулы (спирали или жесткие стержни); полости цеолитов и пористых сред. В нанореакторах изменяется молекулярная динамика реагентов, механизмы и скорости химических превращений,  $pK$  кислот и оснований, локальные заряды и их распределение, энергии ионизации и сродство к электрону, конформации и реакционная способность; появляются новые, «принудительные» реакции, обнаруживаются многие другие аномалии.

Область нанохимии, которая имеет целью создание замкнутых или полужамкнутых нано- и микрореакторов, бурно развивается. Разработаны методы получения полимеров, в которых 75% объема заняты монодисперсными пустыми сферами; диаметр этих сфер регулируется в пределах от 10 до 10<sup>3</sup> нм. Созданы молекулярные «вазы» — каликсарены, способные обратимо «пленивать» молекулы-гостей и выпус-

кать их на свободу (в зависимости от растворителя, pH раствора и структуры каликсарена);<sup>5</sup> синтезированы молекулярные ловушки — карсеплексы, которые способны захватывать молекулы подобно некоторым хищным цветам, ловящим насекомых. В отличие от эндофуллеренов, они способны выпускать свои молекулярные «жертвы» при смене растворителя, изменении pH и т.д. Все эти структуры принадлежат к классу молекулярных контейнеров или самоскладывающихся кавитандов, способных пленять заданные молекулы и при смене условий освобождать их.

Созданы «пустые» трубчатые силиконовые волокна — одномерные нанореакторы. Их получают осаждением на углеродные волокна тетраметоксисилана (тетраметилорто-силиката), растворенного в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . После термообработки в  $\text{O}_2$  или травления в плазме углерод удаляется и остаются нанотрубчатые силиконовые волокна, готовые к разнообразным применениям — в качестве нанореакторов или наноконтейнеров. Диаметр таких волокон на порядок больше, чем у углеродных нанотрубок; он определяется диаметром углеродного волокна.

Не ослабевает интерес и к таким давно известным нанореакторам, как мицеллы. Дендримерные мегамолекулы тоже широко используются как нанореакторы и наноконтейнеры.

Недавно синтезированы новые оригинальные квазидвумерные нанореакторы — жесткие графитоподобные плоскости, соединенные гибкоцепными мостиками («колоннами») из углеродных (полиметиленовых) цепочек. Расстояния между графитоподобными плоскостями в таких реакторах можно варьировать, изменяя число атомов в «колонне» (например,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{16}$  и т.д.), а латеральные расстояния между «колоннами» — меняя число колонн (густоту колончатого «леса»). Обратимое и непрерывное сжатие–расширение межплоскостного пространства достигается благодаря стимулированию конформационных переходов в полиметиленовых цепочках — от свернутой в клубок конформации (плоскости сближены) до вытянутой цепочки (плоскости максимально раздвинуты).<sup>6</sup> Эти переходы можно плавно регулировать, настраивая нанореактор на заданный объем путем наполнения растворителями. Такая система подобна «гармошке», а ее обратимое сжатие–растяжение имитирует мускульное сокращение. Она может рассматриваться как идеально обратимая механохимическая молекулярная машина. Ее можно использовать как нанореактор, нагружая катализаторами и проводя каталитические реакции; она может также служить многофункциональным и обратимо работающим молекулярным контейнером и т.д. Первая система такого типа была получена на основе 1,10-декандифосфонатного производного  $\gamma$ -цирконийфосфата.

«Контурный» анализ нанохимии открывает в ней две грани: с одной стороны, нанохимия производит собственные объекты (наночастицы, нанореакторы, наноконтейнеры); а с другой, — использует многочисленные достоинства наночастиц, их необычные и гибко варьируемые свойства для собственных нужд (для создания новых материалов, реагентов и элементов нанотехнологий).

## 2. Наночастица и нанореактор

С каждым годом нанохимия становится все более структурированной наукой, в которой четко определяются понятия и формируется терминология — язык как «одежда мысли». В связи с этим есть необходимость определить два ключевых понятия — наночастица и нанореактор: первое характеризует размерный параметр, второе определяет функцию наночастицы. Так, кластер железа почти полностью теряет свои специфические свойства (энергия ионизации, магнетизм) и приближается к металлическому железу при числе атомов в кластере  $n = 15$ . При  $n > 15$  он остается кластером в размер-

ном смысле, но теряет качества «нанореактора», в котором свойства становятся функцией размера. В кластерах, где молекула  $\alpha$ -нафтола окружена  $n$  молекулами воды, при  $n \leq 20$  кластер проявляет себя как нанореактор; в нем свойства зависят от размера. При  $n > 20$  эта зависимость исчезает, и кластер ведет себя как макроскопический водный «реактор», в котором реагент локализован, но химических аномалий не обнаруживает. Так, при  $n > 20$  происходит кислотная диссоциация  $\alpha$ -нафтола и перенос протона к молекулам воды.

В кластерах одновалентного магния (и кальция) с  $(\text{H}_2\text{O})_n$  и  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$  перенос электрона и восстановление водорода по реакциям



происходит лишь в интервале  $6 \leq n \leq 15$ ; ни при каких других значениях  $n$  элиминирование водорода не происходит.<sup>7</sup>

Следовательно, кластер демонстрирует свои размерные эффекты и «работает» как нанореактор лишь при  $n \leq 15$ ; при  $n > 15$  кластер ведет себя как малогабаритный реакционный сосуд без размерных аномалий в реакционной способности.

Нанопустоты в различных пористых материалах можно считать нанореакторами до тех пор, пока свойства заключенных в них реагентов (рК, энергия ионизации), их строение (конформации) и свойства реагирующих систем (константа скорости, способность к «принудительным» реакциям, молекулярная динамика и т.д.) зависят от размера пустот. Когда эти зависимости исчезают, нанопустоты становятся лишь наноразмерными контейнерами, в которых плененные частицы ведут себя так же, как если бы они были в неограниченном объеме.

Конечно, нетождественность понятий наночастица и нанореактор далеко не всегда очевидна; разграничение их часто невозможно. Но они важны, чтобы ясно осознавать две стороны размерного эффекта — как чисто масштабного, пространственного, и как физико-химического явления, когда от размера зависят свойства плененных атомов и молекул. Именно эта, вторая сторона — самая привлекательная в нанохимии.

### 3. Нанокластеры, нанопроволоки, нанотрубы — три ключевых объекта нанотехнологий

Разнообразие нанообъектов, которые изучает нанохимия, огромно (см. раздел о контурах нанохимии); так же разнообразна и химия этих нанообъектов. Однако мы рассмотрим лишь те нанообъекты, которые либо уже сегодня составляют реальную перспективу в высоких технологиях нового века, либо способны обеспечить крупные прорывы в будущем — в создании нанолазеров, нанопроводов, оптических нанопреобразователей и наноисточников, наноэлементов интегральных схем, нанокатализаторов, наномеханических устройств, нанорезонаторов, нановолноводов, нанодиодов и т.д. К таким объектам относятся трехмерные кластеры, квазиодномерные кластеры (нанопровода) и нанотрубы. Именно они способны обеспечить предельную, почти молекулярную миниатюризацию диодов, транзисторов и других элементов наноэлектроники, наномеханики, нанофизики, наноинформатики (нанокomпьютеры, наносенсоры) и т.д.

## II. Нанокластеры

### 1. Кластер как нанореактор

Мнообразие нанокластеров бесконечно, и потому они неисчерпаемы. Кластеры бывают нейтральными (атомными и молекулярными) и заряженными (ионными и ионно-моле-

кулярными). Они получаются и исследуются в газах (например, в расширяющихся сверхзвуковых атомно-молекулярных пучках), в каналах цеолитов (например, кластер  $\text{In}_8$ ), в жидкостях (включая жидкий гелий), на твердых поверхностях, в твердых матрицах и т.д. Огромно значение кластеров в химическом материаловедении (кластерные материалы с необычной физикой и механикой), химическом анализе и диагностике (детекторы и сенсоры).

Кластеры — сравнительно новые объекты химии; они являются предметом изучения элементо- и металлоорганической химии, а также химической физики (атомные и молекулярные кластеры). Методам их синтеза, структуре и свойствам посвящено большое число исследований. Огромна их роль в процессах конденсации, испарения, кристаллизации; они являются предшественниками новой фазы («протофаза»). Однако наибольший интерес связан с химией этих частиц, их реакционной способностью, каталитическим «потенциалом» и прямым использованием в науке о материалах. Кластерная химия — вся в будущем.

Скорость фотоиндуцированной изомеризации молекулы *транс*-стильбена в кластере (гексан)<sub>*n*</sub> была измерена в молекулярных пучках методом пикосекундной спектроскопии.<sup>8</sup> Константа скорости изомеризации уменьшается при увеличении  $n$  в последовательности  $9.7 \cdot 10^9$  ( $n = 0$ , свободная молекула);  $3 \cdot 10^9$  ( $n = 1$ );  $1 \cdot 10^9$  ( $n = 2$ );  $0.8 \cdot 10^9$  ( $n = 3$ );  $0.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  ( $n = 4$ ), достигая предела при  $n \geq 5$ . Все эти константы оказались неожиданно меньше наблюдаемой константы изомеризации *транс*-стильбена в чистом жидком гексане при тех же температурах и энергиях ( $11.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, погружение молекулы *транс*-стильбена в кластер снижает его реакционную способность. Кластерная оболочка захватывает молекулу прочнее, чем «жидкофазная» оболочка: первая аномально увеличивает кинетическое (крамерсовское) трение — движение реагирующей молекулы по потенциальной поверхности вдоль координаты реакции.

Распространенность и, следовательно, значимость кластеров может оказаться даже больше, чем представляется сейчас. Недавно было экспериментально обнаружено (методами рассеяния холодных нейтронов и РСА), что жидкий аммиак состоит из кластеров  $(\text{NH}_3)_7$ , в которых одна молекула находится в центре, остальные — на периферии. Хорошо известна кластерная структура жидкой воды: молекулы воды объединяются в гекса-, пента- и тетрамеры с образованием близких по энергии структур типа призмы, клетки, «раскрытой книги», адамантана, а также додекаэдров и других крупных кластеров. Даже растворы этанола в воде неоднородны; они состоят из сосуществующих кластеров воды и спирта,<sup>9</sup> причем при содержании спирта в воде около 40% доли кластеров воды и спирта выравниваются. Возможно, что именно с этим обстоятельством связаны особые качества этого водно-спиртового раствора. Обнаружено, что жидкий бензол также имеет кластерное строение. Похоже, что это — общее явление, и тогда все жидкофазные реакции следует трактовать как реакции в нанореакторах.

Более того, сама химическая реакция может стимулировать организацию молекул в нанореакторы. Так, бесцветный спиропиран с длинным углеводородным «хвостом» фотохимически превращается в цветное, биполярное соединение с разделенными зарядами, и именно молекулы этого соединения объединяются в мицеллы. Здесь фотохимическая реакция работает как триггер, включающий мицеллообразование.

Новая тенденция в кластерной химии — исследование взаимодействия кластеров с твердым телом как функции энергии кластера. Упругость кластера при ударе о поверхность оказывается очень высокой. На примере ионных кластеров  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_8$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_5^+$ ,  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$  и алмазной поверхности было показано, что кластеры упруго отражаются от поверхности, сохраняя около 75% своей

первоначальной энергии. Высокая упругость кластера объясняется его высокой энтропией (за счет участия различных изомеров в молекулярном устройстве кластера).

Однако когда кластерные ионы приобретают высокую энергию, превосходящую некоторое пороговое значение, они рассыпаются (преимущественно на мономерные фрагменты). В частности, для  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$  распыление на молекулы  $\text{NH}_3$  происходит быстрее, чем за 80 пс. Это свидетельствует о быстром перераспределении энергии в таком «сверхперегретом» кластере. Другое замечательное явление — ударно-индуцированные химические реакции в кластерах (например, образование  $\text{I}_2^-$  из кластерных анионов  $(\text{CH}_3\text{I})_n^-$  и  $\text{F}_2^-$  из  $(\text{CHF}_3)_8^-$ ).<sup>10</sup> Это новое направление — фемтосекундная механохимия кластеров.

## 2. Кластеры в катализе

Значение кластерных материалов в катализе осознано давно, и эта область продолжает активно развиваться.<sup>11</sup> Однако технологические возможности кластерного катализа сильно превосходят достигнутое: это айсберг, основная часть которого еще не освоена.

Есть два главных обстоятельства, с которыми связывают технологические перспективы кластерного катализа: высокая поверхность катализаторов (за этим стоит производительность) и размерные эффекты, которые проявляются в свойствах кластеров как нанореакторов (за этим стоит селективность и возможность «настраивания» кластера на заданную реакцию). А поскольку, как уже говорилось ранее, общее решение «размерной» проблемы неизвестно, кластеры по-прежнему остаются загадочными объектами. Их путь в катализ начинается с тестирования их реакционной способности в модельных экспериментах. В частности, в молекулярных пучках можно приготовить любой кластер любого

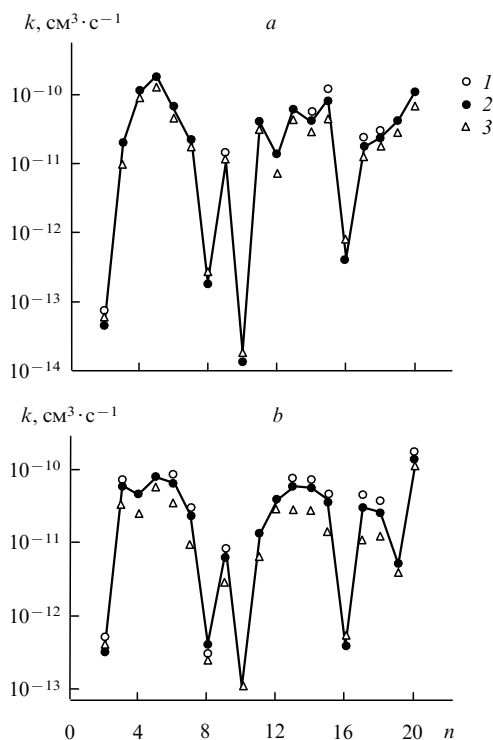


Рис. 1. Зависимость констант скорости диссоциативной адсорбции  $\text{D}_2$  (a) и  $\text{N}_2$  (b) от размера кластера ниобия ( $n$  — число атомов в кластере).

Температура, К: 1 — 280, 2 — 300, 3 — 370.

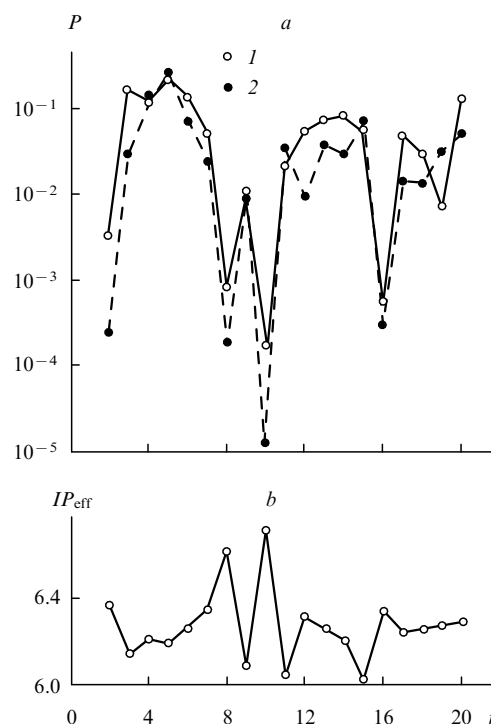


Рис. 2. Зависимость вероятности протекания реакций  $\text{Nb}_n + \text{D}_2$  (1) и  $\text{Nb}_n + \text{N}_2$  (2) при 300 К (a) и энергии ионизации кластера  $\text{Nb}_n$  (b) от размера кластера.

размера, а затем масс-спектрометрически изучать реакции этих кластеров с добавленными молекулами.

Таким способом было показано, что атом Re не реагирует с  $\text{CH}_4$ , в то время как кластер  $\text{Re}_3$  — активен. Линейные трехатомные молекулы  $\text{Cu}_3$  и  $\text{Ni}_3$  не реагируют с  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а треугольные высокоактивны (очень активен также кластер  $\text{Ni}_{13}$ ). Кластеры  $\text{Co}_n$  реагируют диссоциативно с  $\text{H}_2$  почти при каждом соударении, если  $n = 3, 4, 5, 10-18$ , а кластеры с  $n = 6-9$  абсолютно инертны.<sup>12</sup>

На рис. 1 показана зависимость констант скорости реакций  $\text{Nb}_n + \text{D}_2$  и  $\text{Nb}_n + \text{N}_2$  от размера кластера  $n$ . Отчетливо обнаруживается скачкообразная зависимость скорости реакции (лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{D}_2$  на кластере  $\text{Nb}_n$ ) от размера кластера; она почти тождественна для обеих реакций и нечувствительна к температуре. В то же время константа скорости реакции  $\text{Nb}_n$  с  $\text{O}_2$  ( $(3-7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) близка к константе бимолекулярных встреч и не зависит от  $n$  (исключение — димер  $\text{Nb}_2$ ).<sup>13</sup>

На рис. 2 представлены две зависимости: вероятность протекания реакций  $\text{Nb}_n + \text{D}_2$  и  $\text{Nb}_n + \text{N}_2$  и энергия ионизации кластера  $\text{Nb}_n$  как функция  $n$ . Обнаруживается яркая и однозначная «антифазная» связь реакционной способности кластеров с их потенциалом ионизации: чем ниже энергия ионизации  $IP_{\text{eff}}$  кластера, тем выше его реакционная способность. Отсюда сделан вывод, что перенос заряда между кластером и адсорбированной молекулой — главный фактор, управляющий реакционной способностью кластера; именно он несет ответственность за размерные эффекты в кластерах  $\text{Nb}_n$ .<sup>13</sup> Заметим, что в дегидрировании бензола активны лишь кластеры с  $n = 5, 6, 11$ .

Кластеры  $\text{Mo}_n$  в реакции с  $\text{N}_2$  (диссоциативная адсорбция) высокоактивны. При  $n = 16$  и 23 они реагируют с константой скорости, близкой к газокINETическому пределу, при всех других значениях  $n$  константы скорости на два

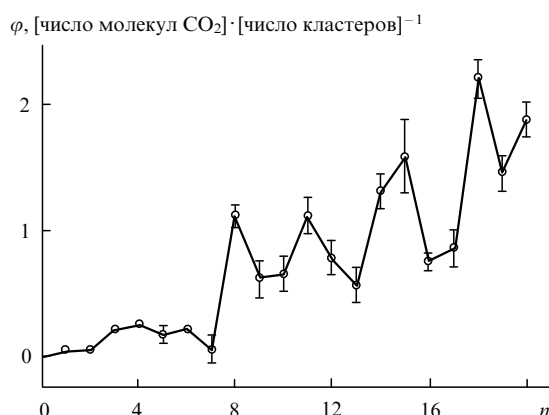
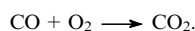


Рис. 3. Выход молекул  $\text{CO}_2$  в расчете на один кластер как функция размера кластера  $\text{Au}_n$  в катализируемой золотом реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ .

порядка ниже.<sup>14</sup> Почти так же реагируют с азотом кластеры  $\text{W}_n$ : максимальной реакционной способностью обладают кластеры с  $n = 16$  и  $23$ .<sup>15</sup>

В кластерах теряется химическое «благородство» даже золото. На рис. 3 показана каталитическая активность кластеров  $\text{Au}_n$  в реакции



Видно, что наиболее активны кластеры с  $n = 8, 11, 15$  и  $18$ .<sup>16</sup>

Ион  $\text{MoO}^+$  не реагирует с  $\text{NH}_3$ ; однако ионные кластеры  $\text{M}_3\text{O}_8^+$  и  $\text{M}_3\text{O}_9^+$  энергично дегидрируют аммиак, образуя комплекс с продуктом дегидрирования — азотом; они же окисляют  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .<sup>17</sup> Кластер  $\text{V}_3\text{O}_7^+$  очень эффективен в дегидрировании и крекинге бутана, бутена и бутадиена, кластер  $\text{V}_3\text{O}_{12}^+$  работает слабо, а  $\text{V}_3\text{O}_{17}^+$  абсолютно инертен. Кластеры  $\text{V}_3\text{O}_6^+$  и  $\text{V}_3\text{O}_{11}^+$  не эффективны в этих реакциях, но энергично участвуют в реакциях окислительной конденсации и циклизации, т.е. удаление из кластера лишь одного кислородного атома полностью изменяет тип протекающей с его участием реакции.<sup>18</sup>

Проводятся исследования по применению диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха от органических загрязнений; недостаток  $\text{TiO}_2$  заключается в том, что полоса его оптического поглощения лежит в УФ-области (короче  $390 \text{ nm}$ ), что сильно снижает его достоинства как фотокатализатора. Допирование  $\text{TiO}_2$  азотом (как в пленках, так и в кластерах) сдвигает полосу поглощения  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  в область  $520 \text{ nm}$ , резко повышая эффективность фотокатализа.

О влиянии «размерного» эффекта на каталитическую активность и реакционную способность кластеров свидетельствуют, во-первых, энергетические параметры (о роли энергии ионизации в активности кластеров  $\text{Nb}_n$  уже говорилось выше), во-вторых, структурные изменения атомной поверхности кластеров (выход на поверхность элементов разных граней, ребер, террас). Именно вторая причина определяет различную реакционную способность различных граней монокристаллов в гетерогенно-каталитических процессах.

Сейчас уже ясно, что размерные эффекты в катализе по значимости выходят на второе место (первое всегда занимает химическая природа катализатора). Они могут регулировать как скорость реакции (изменяя ее на несколько порядков), так и ее направление.<sup>19</sup>

Надо, однако, признать, что кластеры — это еще не катализаторы. Высокие технологии в катализе подразумевают тестирование кластеров на реакционную способность в

заданных реакциях, их отбор по активности и селективности и, наконец, объединение в макроскопический каталитический ансамбль без потери индивидуальности кластеров. Последняя задача не простая, над ее решением работают многие исследовательские коллективы. И хотя общее для всех катализаторов решение вряд ли доступно, для каждого частного случая эта задача, в принципе, разрешима.

Новой стратегией в гетерогенном катализе является комбинирование катализа с туннельной сканирующей микроскопией. Зонд (игла) туннельного микроскопа способен наносить любые атомы в любом количестве (в том числе и поодиночке) на любой топологический элемент поверхности — грань, ребро, террасу, — создавая каталитические нанореакторы и позволяя тестировать на них любые реакции. В этой нанотехнологии блестящим прорывом может стать создание «атомного насоса» — прототипа машины, укладывающей одиночные атомы, которые дрейфуют через нанотрубку. Атомный дрейф управляется лазером (см. раздел IV.3). Это — новое направление в фундаментальной науке о катализе и прямой путь к высоким технологиям в катализе.

### 3. Оптические преобразователи

Особенно впечатляюще размерные эффекты в полупроводниковых нанокристаллах, размер которых меньше боровского радиуса экситона. В таких нанокластерах (они называются квантовыми точками) квантовое плетение электронно-дырочной пары (генерированной фото- или радиационно-химически) в ограниченном объеме приводит к увеличению ширины запрещенной зоны по мере уменьшения размера кластера. Это означает, что с уменьшением размера кластера рекомбинационная люминесценция сдвигается в голубую область (высокие энергии). Яркий пример — нанокристаллы  $\text{CdSe}$ , «одетые» одним-двумя монослоями  $\text{ZnS}$ . При дискретном увеличении диаметра внутреннего ядра  $\text{CdSe}$  от  $23$  до  $55 \text{ \AA}$  яркая голубая люминесценция меняет цвет на зеленый, желтый, оранжевый и, наконец, на ярко-красный.<sup>20</sup> Кластеры золота (наностержни) при когерентном возбуждении электронного газа флуоресцируют с квантовым выходом в  $10^6$  раз выше, чем металлическое золото; при этом квантовый выход пропорционален  $l^2$  ( $l$  — длина наностержня), а максимум полосы люминесценции пропорционален  $l$ . Недавно показано, что углеродная нанотрубка также является квантовой точкой.<sup>21</sup>

Квантовыми точками занимаются преимущественно физики. Создание квантовых точек, допированных примесными ионами, — предмет нанохимии. В допированных квантовых точках энергия возбуждения «садится» на примесный центр и излучается им. Так, высококачественные нанокристаллы  $\text{ZnSe}$ , допированные ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , были получены при взаимодействии раствора селена в триоктил-фосфине с диэтилцинком и диметилмарганцем.<sup>22</sup> При этом каждый нанокристалл содержал один ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Методами магнитного кругового дихроизма и электронного парамагнитного резонанса доказано, что ион  $\text{Mn}^{2+}$  находится внутри нанокристалла, замещая ион  $\text{Zn}^{2+}$  в кубической решетке  $\text{ZnSe}$ . Заметим, что при использовании диэтилмарганца не удается получать такие совершенные допированные нанокристаллы; ионы  $\text{Mn}^{2+}$  частично оказывались на поверхности и искажали оптическое преобразование.

Характерная для недопированных кристаллов голубая флуоресценция в допированных марганцем нанокристаллах  $\text{ZnSe}$  почти полностью подавляется и заменяется красной ( $2.12 \text{ эВ}$ ,  $585 \text{ nm}$ ); квантовый выход люминесценции при  $293 \text{ K}$  составляет  $22\%$  и достигает  $75\%$  ниже  $50 \text{ K}$ . Таким образом, примесный ион  $\text{Mn}^{2+}$  в полупроводниковых кристаллах является коллектором энергии электрон-дырочной

рекомбинации и ее эффективным монохроматическим излучателем.

Среди органических нанокластеров, преобразующих свет, очень популярны J-агрегаты — ансамбли молекул органических красителей, которые эффективно собирают энергию электронного возбуждения (непосредственно или через электронно-дырочную рекомбинацию) и излучают ее с высоким квантовым выходом (как правило, в узкой спектральной области). Фактически они действуют подобно молекулярным антеннам в фотосинтетических центрах.

#### 4. Магнетизм и спинтроника

Из-за конечного отношения числа поверхностных и объемных атомов в ферромагнитных металлокластерах происходит неполная компенсация атомных магнитных моментов кластеров. Кроме того, кристаллическая решетка кластеров может отличаться от решетки металла. По этой причине намагниченность и магнитный атомный момент в кластерах зависят от их размера и отличаются от макроскопических характеристик металла. На этой основе создаются нанокластерные магнитные материалы с новыми привлекательными свойствами. Эта область исследований давно и успешно развивается, имеются хорошие книги и обзоры на данную тему (см., например, работы<sup>23, 24</sup>) что позволяет нам не обсуждать здесь этот вопрос.

Последние три года бурно развивается новая область электроники — спинтроники (спиновая электроника). Спинтроника открывает новые горизонты перед создателями электронных устройств и приборов нового поколения.<sup>25</sup> В отличие от классической электроники, которая управляет движением электронов и дырок (отрицательных и положительных зарядов) с помощью потенциалов (смещающих и запирающих), спинтроника управляет как зарядами, так и спинами (магнитными моментами) носителей тока. В ней работают два управляющих фактора — электрические потенциалы и магнитные поля.

Основными материалами спинтроники являются либо пленка проводящего металла (медь, рутений), заключенная между слоями ферромагнитных металлов, либо полупроводниковая нанометровая пленка, разделяющая ферромагнитные слои. Благодаря магнитно-резистентному эффекту электрический ток в пленке немагнитного металла или туннельный ток в полупроводниковой пленке (туннельный барьер) зависят не только от управляющих электрических потенциалов, но и от магнитного поля, созданного ферромагнитными слоями и внешним полем. Ясно, что это обстоятельство многократно умножает способы контроля и управления электрическими токами как путем выбора ферромагнитных пленок (с разной петлей гистерезиса и разной намагниченностью), так и путем включения внешнего магнитного поля. В комбинации с управляющими потенциалами это создает гибкую и многопараметрическую систему контроля электрических токов.

В настоящее время в спинтронике началась гонка за созданием новых технологий и устройств; по накалу ее можно сравнить лишь с гонкой за «холодным хемоядерным синтезом» в конце 80-х годов прошлого века. Однако, в отличие от холодного хемоядерного синтеза, спинтроника реалистична. Уже ведутся разработки спин-зависимых полевых транзисторов, сенсоров и светодиодов; спиновых туннельных диодов и оптических переключателей в частотном диапазоне терагерц; спиновых модуляторов; кодирующих устройств и декодеров; элементов компьютерной и коммуникационной памяти и т.д. Практичные американцы оценивают рынок новых технологий многомиллиардными объемами;<sup>25</sup> главной парадигмой новых разработок является, конечно, нанохимия.

### III. Нанотрубы

Интенсивно развиваются химия и физика нанотруб. Разработано множество методов и технологий синтеза этих частиц — электродуговой разряд, лазерно-термическая абляция, синтез в пламенах, пиролиз углеводородов.<sup>26</sup> На сегодняшний день наилучшим является пиролитический метод синтеза нанотруб из CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на поверхности адсорбента с нанесенным катализатором или с летучим предшественником катализатора (типа Fe(CO)<sub>5</sub>); в последнем случае оба процесса — синтез катализатора (например, атомов и кластеров Fe) и синтез нанотруб — протекают одновременно. Совокупность этих разнообразных методов составляет технологию химического осаждения из газовой (или паровой) фазы на твердую поверхность (подложку); именно эта технология признана сейчас наиболее эффективной. Уже разработаны методы непрерывного и крупномасштабного производства нанотруб с контролируемой скоростью роста и регулируемым диаметром и длиной.<sup>26</sup>

#### 1. Архитектура нанотруб

Для нанотруб как технологических объектов важна архитектура их ансамблей, возможность ее контроля, регулирования и объединения в интегральные схемы; последнее делает первоочередной проблему наноконтактов.

В создании управляемой архитектуры уже достигнуты значительные успехи. Для получения многослойных труб заданной архитектуры была использована подложка из пористого кремния с субмикронными порами, обработанного электрохимически (электрогравирование) в растворе HF–MeOH. Такая обработка позволила создать на кремнии тонкий наноразмерный слой с нанопорами (диаметр около 3 нм). На этот нанослой через затеняющую маску напыляли катализатор — пленку железа толщиной 5 нм. Далее осуществляли синтез нанотруб при 700°C из этилена путем химического осаждения на каталитические острова. Образовавшиеся на этих островах многослойные нанотрубы выглядели как густой лес из ориентированных строго вертикально совершенных «башен». Длина нанотруб (высота «башен») контролировалась в области 10–240 нм, а площадь «башни» зависела от выбранной маски.<sup>27</sup>

Причина архитектурного совершенства «нанотрубного» ансамбля (и достоинство этой технологии) состоит в том, что катализатор прочно удерживается в нанопорах подложки, а сильное ван-дер-ваальсово взаимодействие внешних сфер растущих нанотруб исключает их искривление и обеспечивает жесткую ориентацию всего пучка нанотруб, растущих на одном каталитическом островке. Оказалось, что рост нанотруб на нанопористом кремнии происходит гораздо быстрее, чем на «негравированном» плоском кремнии. Причина быстрого роста нанотруб заключается в том, что этилен поступает на каталитические острова не только из газовой фазы, но и через нанопоры подложки, «подкармливая» изнутри углеродом растущие нанотрубы. И наконец, еще один замечательный результат этой технологии — получены нанотрубы, одинаковые по диаметру.<sup>28</sup>

Однослойные нанотрубы обычно выращивают в дуговом разряде или лазерной аблацией. В этих случаях испарение атомов углерода происходит при 3000°C и выше, что ограничивает рост нанотруб; они изгибаются, перепутываются, их трудно очищать и строить из них ансамбли. Для получения однослойных нанотруб хорошего качества используют технологию химического осаждения углерода из метана. Достоинство метана — в его стабильности, которая исключает образование аморфного углерода и загрязнение им катализатора, на котором растут нанотрубы.

Лучшим катализатором для синтеза однослойных нанотруб оказался Fe/Mo-катализатор, нанесенный на алюмокремниевый материал, приготовленный по золь – гель-технологии. Выращенные на этом катализаторе нанотрубы различаются по диаметру — от 0.7 до 1.5 нм (это их недостаток) с максимальным выходом труб диаметра 1.4 нм. И здесь главным условием получения нанотруб хорошего качества является прочная связь металла с подложкой. Высокая пористость подложки обеспечивает высокую плотность каталитических мест на поверхности и легкий доступ к ним метана. Последнее обстоятельство особенно важно, так как скорость роста нанотруб лимитируется газовой диффузией.

Для нанотехнологий важно уметь выращивать ориентированные нанотрубы. Первые шаги в этом направлении уже сделаны: на подложках методами литографии создаются острова — возвышения с нанесенными «чипами» катализаторов. На таких чипах растут нанотрубы, многие из которых, стартуя из одного чипа, достигают другого, создавая сетку подвешенных «мостов» между островами. Архитектура и густота сетки задается исходной архитектурой нанесенных чипов. За этим уже видны контуры интегральных схем.<sup>28</sup>

Диаметр нанотруб, полученных химическим осаждением, определяется размером каталитического кластера или нанопоры, в которой «сидит» катализатор, а полученных в дуговом разряде — давлением инертного газа (гелия). Недавно было показано,<sup>29</sup> что средний диаметр нанотруб, образовавшихся в дуговом разряде, растет пропорционально логарифму давления. Этот результат может оказаться востребованным.

## 2. Архитектура наноконтактов

Наноконтакты — наиболее слабое место в нанотехнологиях. На уровне сегодняшнего опыта видны два пути к формированию архитектуры наноконтактов: через механизмы выращивания нанотруб и через манипулирование трубами (об этом дальше).

О механизме роста можно судить по состоянию концов нанотруб (обычно они видны в электронном микроскопе). Когда частицы катализатора прочно закреплены на подложке, концы растущих нанотруб свободны от частиц катализатора, пусты и закрыты полусферами (фуллереновыми шапочками). В этом случае рост труб осуществляется от основания: через адсорбцию и разложение метана (или другого источника углерода) на поверхности металла-катализатора, через растворение углерода и диффузию углеродных атомов в поверхностный слой металла, пересыщение раствора углеродом и выделение углерода на нижнем конце трубы. Труба растет снизу — из основания, а углерод, поступающий из катализатора, строит ее нижний этаж и «выталкивает» ее вверх. В этом случае сразу формируется прочный наноконтакт трубы с заранее подготовленной подложкой с заданной архитектурой нанотрубных чипов.

Эту технологию можно модернизировать, подавая катализатор из газовой фазы; в этом случае нанокластеры катализатора «сажаются» на вершину трубы и на них продолжается рост.

Недавно был реализован блестящий вариант такой технологии.<sup>30</sup> Нанотрубы выращивали на поверхности кварца при 800°C в потоке смеси Ag/H<sub>2</sub>, в которую периодически впрыскивали капли раствора ферроцена в ксилоле. Пиролиз ферроцена сопровождался образованием кластеров железа, которые в самом начале процесса осаждались на кварце. На этих наноконтактах происходил распад ксилола и начинали расти углеродные трубы. Из последующих порций ферроцена и ксилола на вершине нанотрубы формировались новые кластеры, и на них продолжался рост труб. В результате такого процесса вырастает колония нанотруб. Она похожа

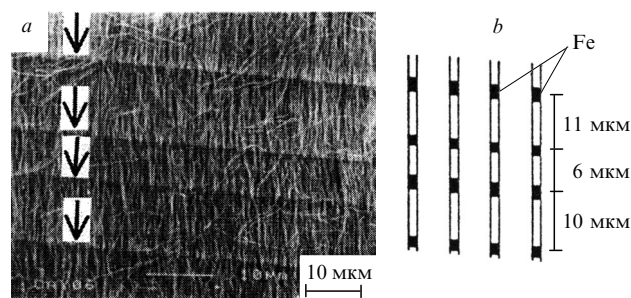


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение колоний нанотруб, выросших на кластерах железа (а), и схематическое представление труб с внедренными кластерами железа (b).

на многоэтажный дом: в основании и между этажами находятся кластеры катализатора, а расстояние между этажами, которое определяется интервалами между подачей порций ферроцена в ксилолом, занимают нанотрубы.

Рис. 4 иллюстрирует архитектуру полученных нанотруб. Слева дано изображение колонии вертикальных нанотруб, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Горизонтальные параллельные линии (перекрытия между этажами) соответствуют совокупности кластеров железа, образующихся в те моменты, когда впрыскивается раствор ферроцена в ксилоле. Если интервал между впрыскиваниями одинаков, то «этажи» растут строго равномерно и имеют равную высоту. Высота этажей зависит также от соотношения ферроцен : ксилол в растворе, питающем рост нанотруб. Это соотношение влияет также на скорость роста труб, поскольку оно практически является соотношением катализатор : углерод.

Данная технология замечательна тем, что происходит включение кластеров железа в растущую трубу, так что катализатор оказывается плененным внутри трубы и тесно контактирует изнутри с ее стенкой (схематически это показано на рис. 4, b). Растущая труба формирует кластер так, что он приобретает вытянутую форму; сечение такого кластера точно соответствует внутреннему диаметру трубы (это доказано методом просвечивающей электронной микроскопии<sup>30</sup>). Более того, нанотруба надежно предохраняет плененные кластеры железа от окисления. Полученные таким путем нанотрубы обладают ферромагнетизмом, что позволяет манипулировать ими с помощью магнитных полей и магнитных манипуляторов. Архитектура этого ансамбля нанотруб подобна архитектуре макроскопического кристалла, в котором узлы решетки заняты кластерами железа, включенными в нанотрубы с заданной пространственной периодичностью.

Ясно, что такая технология открывает пути к формированию наноконтактов на обоих концах нанотруб; она гибкая, контролируемая и может объединяться с другими технологиями. Очевидно также, что данная технология может использоваться как способ наполнения нанотруб другими металлами.

## 3. Нанопроволока в нанотрубках

Нанотруба представляет собой одномерный наноконтейнер, который может быть заполнен разнообразными веществами: оксидами металлов (PbO<sub>2</sub>, CoO, PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>), солями и кислотами (KI, AgNO<sub>3</sub>, HAuCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, CsCl, UCl<sub>4</sub>, ThCl<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> и др.), элементами (S, Se, Sb, Ge, B), а также карбидами металлов (Mg, Ni, Mn, Nd, Mo, Ta, Co, Cu и др.). Заполнение может происходить как в процессе синтеза нанотруб, так и после выделения и очистки готовых нанотруб. Последний путь почти всегда оказывается более

надежным, регулируемым и адресным. Заполнение можно осуществлять из газовой или паровой фазы, из растворов и расплавов. В нанотрубках можно проводить химический синтез как в нанореакторах (см. обзор<sup>26</sup>).

Большой интерес представляет заполнение нанотрубок металлами с целью получения металлических проводников — нанопроволок, покрытых углеродной «одеждой». При этом нанотрубка не просто формирует нанопроволоку, но и предохраняет ее от окисления и разрушающего действия других агрессивных сред. Ясно, что такие нанообъекты с позиций высоких технологий являются предметом особого внимания.

Первоначально при синтезе нанотрубок, содержащих Cu, Ni, Fe, Ag, Au, Pd, Pt, их заполняли оксидами или хлоридами металлов, которые затем восстанавливали водородом до металла.<sup>31</sup> Нанопроволоки  $\beta$ -Sn получали электролизом расплава LiCl–SnCl<sub>2</sub>, заполняющего нанотрубу.<sup>32</sup> Электролитическим путем были получены также нанопроволоки сплава Sn/Pb длиной 40–90 нм.<sup>33</sup>

Обычно образуются поликристаллические нанопроволоки, но в некоторых случаях удалось получить монокристаллическую проволоку. Так, при восстановлении водородом соли Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, введенной в однослойную нанотрубу из азотнокислого водного раствора, были получены с высоким выходом монокристаллы Bi длиной в сотни нанометров и диаметром около 1 нм.<sup>34</sup> В отличие от макрокристалла, нанокристалл, полученный в нанотрубе, слегка скошен (плоскости наклонены). Интересно, что диаметр Bi-нанопроволоки существенно меньше диаметра нанотрубы; в сечении трубы находятся в среднем пять атомов Bi. При заполнении нанотрубок диаметром ~10 нм газообразным Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> образуется Ni-проволока диаметром 4 нм и длиной до 500 нм.<sup>35</sup> Образование нанопроволоки такого малого диаметра остается непонятным, тем более что во многих случаях диаметры нанопроволоки и нанотрубы совпадают.

Экзотичным событием является внедрение молекул фуллерена C<sub>60</sub> в нанотрубы.<sup>36</sup> Такие структуры напоминают «стручки», заполненные «горохом» — молекулами C<sub>60</sub> из газовой фазы. Они отчетливо видны в электронном микроскопе. При неполном заполнении фуллереновые молекулы группируются в двойки, тройки и т.д. и легко перемещаются вдоль трубы скачками (длина скачков — от 1 до 10 нм). Скачки совершаются почти мгновенно (за доли секунды), интервал между скачками — 10–20 с. Прыжки индуцируются электронами, источником которых является используемый для наблюдения электронный микроскоп.

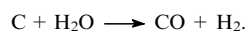
При внешнем допировании систем фуллерен в нанотрубе (C<sub>60</sub>@НТ) металлическим калием они приобретают металлическую проводимость за счет химической реакции переноса электронов от калия к нанотрубе и далее к C<sub>60</sub>. В результате каждая молекула C<sub>60</sub> приобретает заряд 6–. Плотная цепочка из таких молекул внутри НТ составляет нанопроволоку органического металла.<sup>37</sup> Трудно прогнозировать, какое место займет такая проволока в нанотехнологиях, но одно ее достоинство очевидно — возможность регулировать заряды и их подвижность кулоновскими полями внешних ионов (снаружи нанотрубы).

Еще больший интерес представляют нанотрубы, заполненные эндофуллеренами. Так, уже получены системы La@C<sub>80</sub>@НТ и Gd@C<sub>82</sub>@НТ.<sup>38</sup> В этих структурах ионы металлов несут положительный заряд, а поверхность нанотрубок, вероятнее всего, заряжена отрицательно.<sup>†</sup> Это новые одномерные кристаллы, свойства и технологические «способности» которых еще далеко не исследованы и потому не осознаны.

<sup>†</sup> Заметим, что в структурах C<sub>60</sub>@НТ внутри трубы сосредоточены отрицательные заряды (на C<sub>60</sub><sup>6-</sup>).

Недавно был получен новый тип нанопроволоки — нанокабель, в котором внутренний проводник — железный стержень толщиной около 10 нм и длиной порядка микрона — «одет» борнитридной трубкой диаметром около 50 нм.<sup>39</sup> BN-керамика является отличным электрическим изолятором и надежно предохраняет находящийся внутри нее железный стержень от кислорода и других агрессивных сред. Замечательная особенность этих нанокабелей состоит в том, что между BN-оболочкой и железным стержнем имеется углеродная прослойка, которая сохраняет железо в восстановленном состоянии и обеспечивает прочное соединение металла с керамической оболочкой. «Посредничество» углерода особенно важно, если иметь в виду, что BN-керамика плохо смачивается железом и их прямой контакт очень непрочен.

BN-нанокабели были получены в индукционной графитовой печи из B<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H и водного раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, через который пропускали поток N<sub>2</sub>. При нагревании B<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H распадался с образованием оксидов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O. Кроме того, в графитовой печи происходил синтез СО по реакции



Образовавшиеся оксиды бора, попадая в реакционную зону при 1700°C, вступали во взаимодействие с газовой смесью N<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub>, а присутствующий Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> распадался, давая  $\alpha$ -Fe. В результате этих реакций были выделены BNFe-нанотрубы. Электронно-микроскопическое изображение одной из них показано на рис. 5.

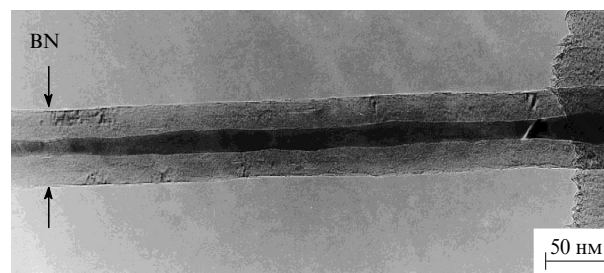


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение нанопроволоки Fe (черная полоса) внутри BN-нанотрубы.

Методом спектроскопии потерь энергии электронов (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) показано, что внешняя оболочка нанокабеля состоит только из атомов B и N; ближе к центру появляется углерод, содержание которого в системе B–N–C растет по мере приближения к  $\alpha$ -Fe-нанопроволоке. Возможно, что подобные высокопроводящие и хорошо защищенные керамикой ферромагнитные нанопроволоки найдут достойное применение в будущих нанотехнологиях. Заметим, что помимо нанокабелей с Fe-нанопроволокой по такой технологии можно получать нанокабели других металлов.

#### 4. Нанотрубка как полевой эмиттер

Пожалуй, наиболее широкое применение нанотрубы нашли в качестве полевых эмиттеров. Полевая эмиссия — испускание электронов с сильно искривленных поверхностей (острия, лезвия, шероховатости) под действием приложенного напряжения. Преимущества полевых эмиттеров перед термоэмиссионными катодами хорошо известны: малые размеры, низкая энергоемкость, высокая плотность тока, возможность миниатюризации. Неудивительно, что малый радиус кривизны, большое отношение длины к радиусу, высокая про-

водимость и термостойкость делают нанотрубы соблазнительным эмиссионным материалом.

Первые исследования эмиссии из нанотруб были выполнены Чернозатовским и сотр.<sup>40</sup> в 1995 г. За короткое время, прошедшее с тех пор, удалось создать работающие цветные дисплеи с диагональю 10–20 см, высокой светимостью (до  $800 \text{ кд} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и длительным временем эксплуатации. Рабочими элементами в таких дисплеях были нанотрубки, выращенные на пористом кремнии, мезопористом алюмосиликате или кварце по технологиям, описанным выше (в разделе III.1).<sup>41</sup> Уже в ближайшее время дисплеи на нанотрубках станут рыночным товаром; это будет первый прорыв нанотехнологий в экономику.

Методом электронной голографии было изучено электрическое поле нанотрубки как функция потенциала. В основе данного метода лежит интерферометрия электронов, проходящих через электрическое поле нанотрубки.<sup>‡</sup>

Схема измерительного эксперимента представлена на рис. 6. Нанотрубу укрепляли на держателе в камере электронного микроскопа с помощью электропроводящей эпоксидной смолы. Напротив нанотрубки на расстоянии 6 мкм

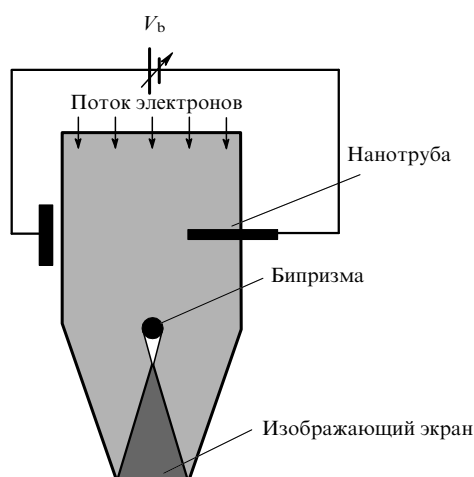


Рис. 6. Схема измерения электрического потенциала нанотрубки с помощью электронной интерференции.

помещали токособирающую золотую пластинку. Для укрепления нанотрубки были специально сконструированы пьезоэлектрические манипуляторы.<sup>42</sup> Нанотруба и пластинка составляли электрическую цепь под напряжением  $V_b$ . Ток в такой цепи непрерывно детектировался.

В центре электронного пучка микроскопа помещали бипризму, разделявшую пучок на две части, которые затем собирались вместе внизу на изображающий экран. Электронно-полевая эмиссия нанотрубки появлялась при потенциале смещения  $V_b = 70 \text{ В}$ , причем ток между нанотрубой и пластинкой составлял  $40 \text{ пА}$ . При  $V_b = 120 \text{ В}$  ток уже был значительным —  $0.54 \text{ мкА}$ , и на изображающем экране появлялась голографическая картина электрического поля нанотрубки (рис. 7). На голографической картине отчетливо видны интерференционные полосы вдоль нанотрубки (особенно на нижнем, увеличенном изображении).

Наблюдаемые интерференционные полосы возникают из-за того, что когерентный пучок электронов, проходя вблизи трубы, изменяет фазу в электрическом поле трубы.

‡ Эта замечательная техника применяется для измерения внутренних потенциалов, электростатических и магнитостатических полей, контактных потенциалов и т.д.

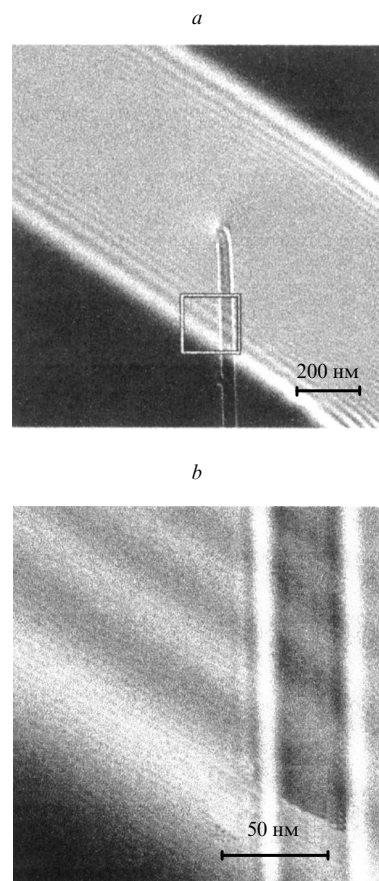


Рис. 7. Голографическое изображение потенциала нанотрубки (a) и увеличенное изображение участка, выделенного квадратом (b).

Сложение этого пучка с другим пучком, который не подвергался воздействию поля нанотрубки, приводит к интерференции. Анализируя фазовый сдвиг как функцию напряжения  $V_b$ , можно восстановить карты электрического поля вокруг нанотрубки (рис. 8). Из этих карт можно найти напряженности электрического поля на конце трубы ( $H$ ).<sup>42</sup> Ниже приведены результаты такого эксперимента.

|                                     |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|
| $V_b, \text{ В}$                    | 120  | 90   | 70   |
| $H, \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$ | 1.22 | 0.82 | 0.64 |

Замечательно, что почти все электрическое поле сосредоточено на конце трубы и никакие другие возможные источники не дают вклада в полевую эмиссию нанотрубки. При одном и том же потенциале  $V_b$  локальное электрическое поле на вершине трубы обратно пропорционально ее радиусу и почти не зависит от магнитного поля. Более того, голографическая картина подтверждает, что вдоль трубы нет никакого падения потенциала даже в сильно эмиссионном режиме. Оба эти обстоятельства — и локализация электрического поля на вершине трубы, и отсутствие градиента поля вдоль трубы — делают нанотрубы прекрасным материалом для полевых дисплеев.

Заметим, что достоинство нанотехнологических экспериментов не только в получении прямой информации о свойствах и поведении нанообъектов, но и в приобретении опыта в манипулировании этими объектами, в создании новых, иногда изощренных, оперативных технологий работы с ними.

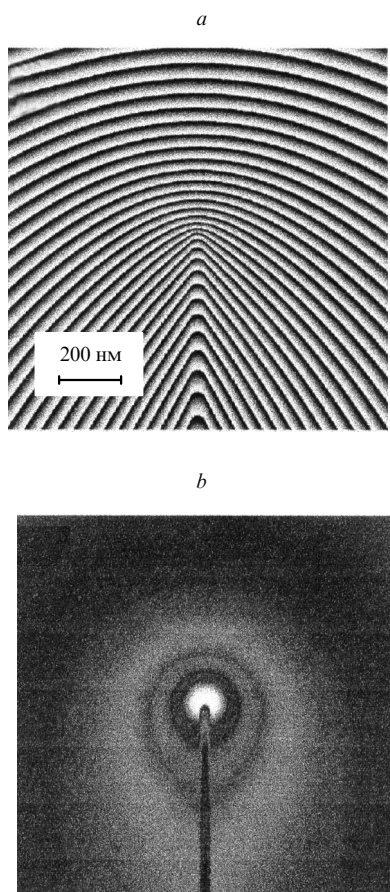


Рис. 8. Изображение фазовых сдвигов (а) и фазовых градиентов (б) электрического потенциала на конце нанотрубы.

Эмиссионные свойства нанотруб можно регулировать. Так, заполнение труб цезием снижает работу выхода на 2 эВ; при этом ток эмиссии увеличивается на порядок.<sup>43</sup>

Недавно была измерена теплопроводность углеродных труб: при комнатной температуре для однослойной трубы она равна  $250 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , для многослойных труб — около  $3000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Поскольку зависимость теплопроводности от температуры имеет вид  $f(T^2)$ , это означает, что за теплопроводность ответственны «двумерные» фононы, причем длина свободного пробега этих фононов оценена в 500 нм.<sup>44</sup>

Термостимулированная электродвижущая сила (термо-ЭДС), генерируемая единичной многослойной нанотрубой, линейно растет с температурой с постоянным градиентом  $80 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  (знак ее положителен, т.е. термо-ЭДС создается «дырками»);<sup>44</sup>

## 5. Нанотруба как молекулярный диод

Электропроводность — ключевое свойство нанотруб как элементов наноэлектроники. Для ее измерения используют четырехзондовый метод, для чего поперек лежащей на подложке нанотрубы напыляют четыре проводника (например, из вольфрама, получаемого в газовой фазе из  $\text{W}(\text{CO})_6$ ) с расстоянием между контактами в десятки нанометров. Затем исследуют вольт-амперные характеристики электрического тока в нанотрубе.

Однослойные трубы с индексами  $(n,n)$  являются металлическими. Совершенные (без дефектов и примесных атомов) трубы обладают баллистической проводимостью: при

малых сопротивлениях контактов металл–труба сопротивление самой трубы должно стремиться к половине квантового предела сопротивления  $h/e^2$  ( $h$  — постоянная Планка,  $e$  — заряд электрона), т.е. достигать 6500 Ом. Однако достичь этого предела не удастся из-за высокого сопротивления контактов (порядка мегаом), которое создает кулоновскую блокаду. Из всех испытанных металлов наилучшие результаты получены для Ti: наноконтакты типа Ti–труба имеют наименьшие сопротивления.<sup>28</sup> При 2 К и длине нанотрубы  $\geq 3 \text{ мкм}$  сопротивление составляло около 12 кОм.

Сопротивление таких труб слабо зависит от температуры. Нет явной зависимости и от напряжения смещения: при изменении запирающих напряжений от  $-100$  до  $100 \text{ В}$  сопротивление нанотруб меняется лишь в 2–4 раза и они остаются проводящими. Все это — надежные признаки «металлического» поведения нанотруб.

Хиральные нанотрубы с индексами  $(m,n)$  являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E \sim d^{-1}$ , где  $d$  — диаметр нанотрубы. Для нанотруб, полученных в результате химического осаждения на каталитических островах (см. разделы III.1 и III.2), с диаметром от 0.7 до 3 нм ширина зоны составляла от 1 до 0.25 эВ соответственно. В работе<sup>28</sup> обстоятельно измерены электронно-транспортные свойства полученных таким путем однослойных нанотруб. Их сопротивление при комнатной температуре составляло 200–500 кОм (для труб с  $d > 2.0 \text{ нм}$ ); для труб с меньшим диаметром ( $d < 1.5 \text{ нм}$ ) сопротивление выше (порядка мегаОм). Полупроводящие трубы являются дырочно-допированными, их проводимость уменьшается при наложении положительного запирающего напряжения. При 4 К трубы с  $d > 2.0 \text{ нм}$  становятся изоляторами в области от  $\pm 10$  до  $\pm 1000 \text{ мВ}$ . Для труб с меньшим диаметром эта область расширяется.

Замечательной особенностью всех  $I$ – $V$ -зависимостей для полупроводниковых труб является их асимметрия по отношению к потенциалу смещения и его полярности: при постоянном запирающем напряжении абсолютный ток при положительном смещении выше, чем при отрицательном. Асимметрия резко возрастает при повышении запирающего напряжения, а это свойство, как известно, характеризует полупроводниковый диод-выпрямитель.

Однозначные доказательства того, что допированная нанотруба является диодом, были получены в работе<sup>45</sup>. Однослойную нанотрубу, загрязненную на некоторых участках примесным осадком, снабдили тремя Au-электродами (А, В и С, рис. 9) так, что сегмент трубы между электродами В и С был чист, а участок между электродами А и В загрязнен примесным осадком (он отчетливо виден вблизи электрода А). Все устройство разместили на кремниевой подложке, покрытой изолирующим слоем  $\text{SiO}_2$  в 100 нм, так что подложка работала как емкостный запирающий электрод. Измерялось сопротивление от 0.5 МОм (для металлических труб) до 10 МОм (для полупроводниковых труб). Сопротивление контактов, измеренное по четырехзондовому методу, составляло  $\sim 0.5 \text{ МОм}$ .

На рис. 9, б приведены  $I$ – $V$ -характеристики электронной схемы, изображенной на рис. 9, а. На вставке показана  $I$ – $V$ -зависимость для «чистого» участка трубы ВС: она симметрична относительно потенциала смещения, т.е. проводимость не зависит от знака смещающего напряжения, что является признаком однородного полупроводника с распределенными  $p$ - и  $n$ -носителями. Зависимость  $I$ – $V$  для «грязного» участка АВ сильно асимметрична и зависит от знака смещающего напряжения, что типично для диода. Таким образом, нанотруба на участке АВ является молекулярным диодом, где примесь действует как допант  $n$ -типа и где появляется электронно-дырочный переход с контактной раз-

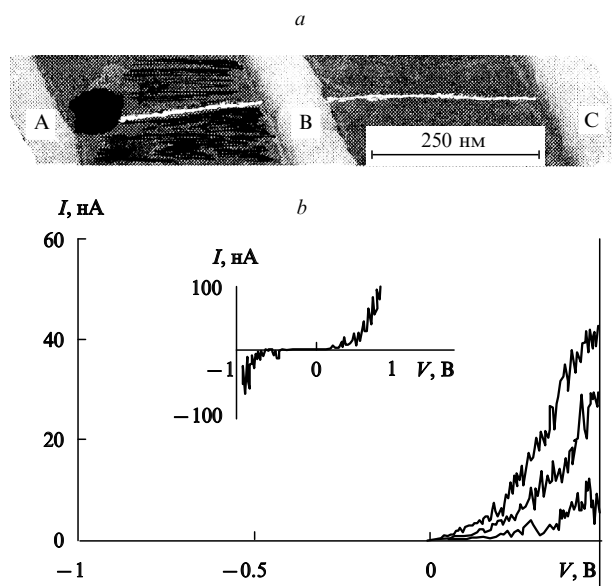


Рис. 9. Изображение однослойной нанотрубы с присоединенными электродами А, В, С в атомно-силовом микроскопе (а) и зависимость тока в трубе от потенциала смещения (б).

ностью потенциалов. При положительном запирающем напряжении сила тока, протекающего через нанотрубу, снижается. Это указывает на то, что в транспорте заряда через диод доминируют дырки.

Более того, оказалось, что ток ступенчатым образом зависит от запирающего напряжения, т.е. в допированной примесью нанотрубе существуют дискретные зоны. Допантами могут служить примеси (типа аморфного углерода или кластера-катализатора), топологические дефекты (пяти- или семичленные циклы в структуре трубы), внедренные атомы (N, В и др.), контакты между трубами разного диаметра, механическое напряжение трубы на изгибе и т.д.

Большой интерес представляет контролируемое допирование нанотруб с помощью иглы туннельного микроскопа или атомного насоса. Оно позволяет конструировать гибкие гетеропереходы (диоды, транзисторы) с регулируемой зонной структурой. Уже получены диоды с крутизной  $\partial I/\partial V \approx 200 \text{ нА} \cdot \text{В}^{-1}$ . Нормированная на диаметр трубы (т.е. на ширину канала) крутизна составляет  $\sim 0.1 \text{ мСм} \cdot \text{мкм}^{-1}$ , что сравнимо с крутизной кремниевого диода.<sup>28</sup> Конечно, речь не идет о немедленной замене блестяще разработанной кремниевой электроники на нанoeлектронику, но уже можно говорить о новом направлении — нанoeлектронике (или молекулярной электронике) с ее новыми достоинствами. Смысл описанных выше исследований, их цель состоят в поиске путей превращения этих потенциальных достоинств в реальность.

## 6. Сверхпроводимость нанотруб и криoeлектроника

Впервые сверхпроводимость пучка однослойных параллельно уложенных нанотруб (около 350 труб с диаметром 1.4 нм каждая), присоединенных к электрической цепи нормальными (несверхпроводящими) контактами  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Au}$  с толщинами слоев 5, 3 и 200 нм соответственно, была обнаружена авторами работы<sup>46</sup>. Сопротивление такого пучка при 300 К составляло  $\sim 10 \text{ кОм}$  и увеличивалось при снижении температуры от 300 К до 1 К; далее происходило резкое (на два порядка) падение сопротивления, которое достигало предельного значения 74 Ом при 100 мК. Для электрической цепи с нормальными (несверхпроводящими) контактами

минимальное сопротивление не должно быть меньше половины квантового предела сопротивления  $h/e^2$ ; отсюда следует, что в сверхпроводимости пучка из 350 труб участвует около 25% всех труб. (Как и следовало ожидать, магнитное поле порядка 1 Тл разрушает сверхпроводимость.)

Принимая во внимание миниатюрность электронных наноструктур и необременительность расходов на их охлаждение, можно считать, что сверхпроводимость нанотруб, наноконтактов и нанопроволок, даже если она появляется при очень низких температурах, может быть практически освоена в нанoeлектронике. Это одно из достоинств криoeлектроники. Другое важное достоинство криoeлектроники — крайне низкий уровень шумов.

Обнаруженная сверхпроводимость подобна той, которая наблюдается в графите, интеркалированном щелочными металлами, или в щелочных солях фуллеренов. Однако температура сверхпроводимости в нанотрубках гораздо ниже, что можно приписать более низкочастотным фононам в нанотрубках (предполагается, что этим фононам отвечают деформационные колебания нанотруб).<sup>47</sup>

Позже<sup>48</sup> была обнаружена сверхпроводимость одиночной однослойной трубы, переброшенной между двумя контактами Au–Ti. На рис. 10 показано, как зависит сопротивление такой трубы от температуры и как сверхпроводимость разрушается магнитным полем.

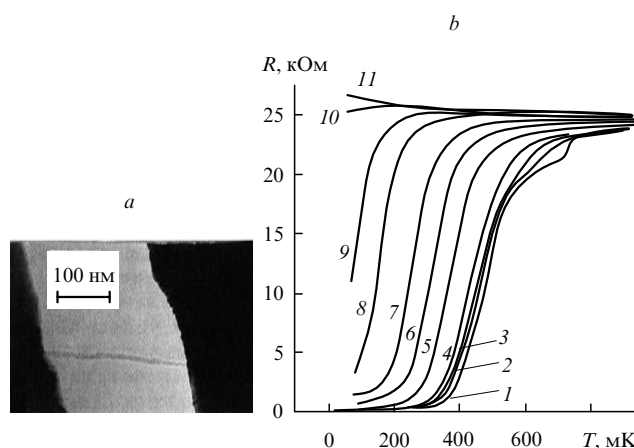


Рис. 10. Схема расположения одиночной нанотрубы между Ti- и Au-контактами (а) и зависимость сопротивления от температуры в разных магнитных полях при  $I = 1 \text{ мА}$  (б). Напряжение магнитного поля, Гс: 1 — 0, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 2000, 5 — 3000, 6 — 5000, 7 — 7000, 8 — 10 000, 9 — 12 000, 10 — 15 000, 11 — 20 000.

## IV. Нанопроволока

Здесь речь пойдет о «свободных», не заключенных в углеродную нанотрубу проводящих или светогенерирующих (металлических или полупроводниковых) нанопроволоках.

### 1. Металлическая проволока

Наиболее освоена техника вытягивания проволоки из наностержней, закрепленных между кантилевером и иглой туннельного микроскопа.

На рис. 11,а показана схема устройства для вытягивания нанопроволоки. Наностержни из золота (цилиндры диаметром 0.125 мкм и длиной 2 мкм) укрепляли между золотой иглой туннельного сканирующего микроскопа и иглой дополнительного микроскопа. Такое устройство позволяет детектировать одновременно электропроводность и силу

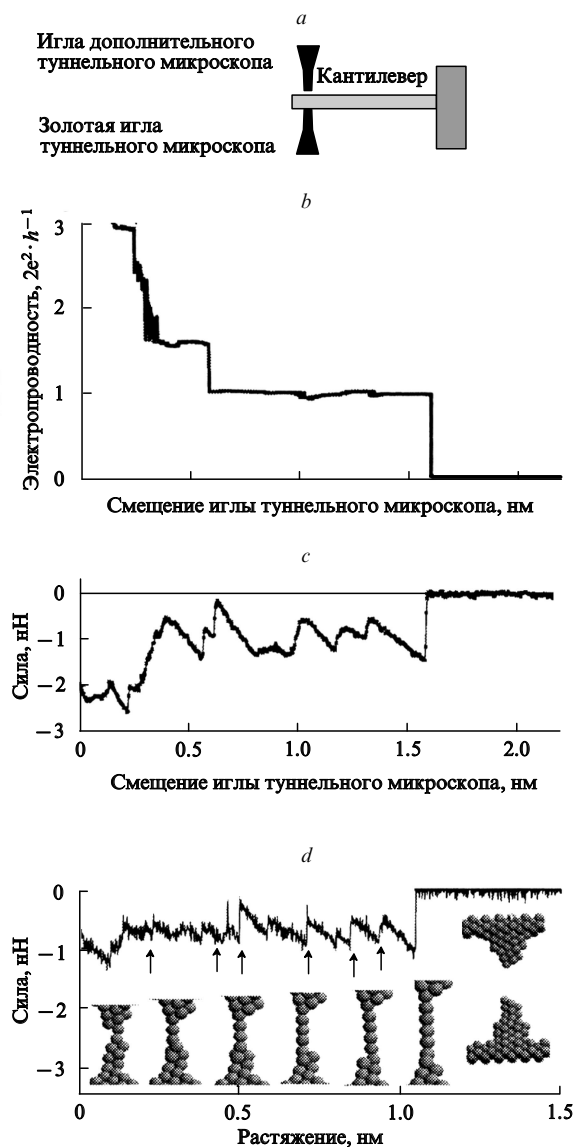


Рис. 11. Схема устройства для вытягивания нанопроволоки (a) и зависимости электропроводности (b) и силы деформации (c) от смещения. Внизу (d) показаны результаты молекулярно-динамического моделирования силы как функции растяжения и схема расположения атомов в нанопроволоке.

деформации как функцию растяжения (длины) нанопроволоки.<sup>49</sup> Зависимости проводимости и силы деформации от смещения (растяжения проволоки) показаны на рис. 11, b, c.

Интересно отметить, что электропроводность и сила меняются скачками: первая уменьшается по мере удлинения до предельного значения, которое соответствует квантовому пределу проводимости.<sup>§</sup> Скачкообразное изменение силы означает, что сечение проволоки изменяется дискретно; скачки появляются, когда атомы перестраиваются и «впрыгивают» в конечную одноатомную цепочку. Молекулярно-динамическое моделирование атомного кластера при его растяжении (рис. 11, d) прекрасно воспроизводит экспериментальные зависимости. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности подтвердили

стабильность одноатомной цепочки.<sup>¶</sup> Из динамических и квантово-химических расчетов следует, что разрушение происходит в пятиатомной линейной цепочке,<sup>50</sup> для чего требуется сила  $1.5 \pm 0.3$  нН. Отсюда следует, что энергия связи атом–атом в одноатомной цепочке вдвое превосходит энергию связи атомов в массивном металле — результат естественный, так как в металле реализуются многоцентровые связи и каждая такая связь слабее локализованной и изолированной.

## 2. Полупроводниковые проволоки и нанолазеры

Полупроводниковые нанопроволоки обычно выращивают на кластерах металлов-катализаторов. Так, проволоки из GaP с контролируемым диаметром (10, 20 и 30 нм) и длиной  $> 10$  мкм получены на кластерах золота.<sup>51</sup> И те, и другие кластеры (GaP и Au) получали лазерной абляцией; при этом было обнаружено прямое соответствие между размером кластеров Au и диаметром GaP-проволок, т.е. диаметр проволоки «подстраивался» под размер каталитического кластера.<sup>52</sup>

К настоящему времени получены нанопроволоки GaN,<sup>53</sup> SiC,<sup>54</sup> Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>55</sup> и др. Для синтеза Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разработана простая технология — нагревание GaAs с напыленным Au при 1240°C в токе сухого O<sub>2</sub>; при этом в зависимости от используемого технологического режима получали нанопроволоки или наноленты.<sup>56</sup> Нанопроволоки монокристаллические, растут в направлении, перпендикулярном плоскости (102), и обнаруживают хорошие фотолуминесцентные характеристики. В работе<sup>57</sup> синтезированы нанопроволоки GeO<sub>2</sub> диаметром 50–120 нм и длиной в сотни микрон; при фотовозбуждении они люминесцируют, причем квантовый выход излучения на порядок выше, чем для порошков GeO<sub>2</sub>. Недавно были получены нанопроволоки и нанотрубы из SnO<sub>2</sub>;<sup>58</sup> кремниевая нанопроволока, «завернутая» в монослой из атомов золота;<sup>59</sup> нанопроволоки состава Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $x < 0.1$ ) (однослойные и многослойные) трубчатой архитектуры типа бамбукового стебля.<sup>60</sup>

Высокий выход оптического излучения в полупроводниковых нанопроволоках стимулировал поиск сильных нанозмиттеров — когерентных источников света (нанолазеров и оптических нановолноводов). Первый успех принесли нанопроволоки из ZnO: при возбуждении таких плотноупакованных проволок наблюдалось лазерное излучение (от всей совокупности проволок).<sup>61</sup> Более детальный анализ лазерного излучения одиночными нанопроволоками был выполнен в работе<sup>62</sup>. Нанопроволоки из ZnO выращивали на поверхности (110) сапфира. Эта поверхность имеет хорошую совместимость с плоскостью (0001) ZnO. Нанопроволоки из ZnO, выращенные вертикально на сапфире, снимали с подложки ультразвуком и наносили из этанольного раствора на кварц; плотность их укладки на горизонтальной поверхности составляла около 300 штук на 1 мм<sup>2</sup>.

Диаметр проволок можно было варьировать в диапазоне от 40 до 150 нм, длину — от 4 до 10 мкм. Каждую проволоку детектировали отдельно. Наблюдение за лазерным излучением осуществляли с помощью сканирующего оптического микроскопа ближнего поля в сочетании с оптоволоконным приемом.

Большинство нанопроволок демонстрировало интенсивное свечение, локализованное на концах, но не показывало главного признака лазерной генерации: порог генерации не достигался даже при очень высоких мощностях возбуждения (выше 1 МВт·см<sup>-2</sup>). Однако некоторые нанопроволоки вели

§ Квантовый предел проводимости — это проводимость одного (одноатомного) туннельного канала.

¶ Здесь нельзя не вспомнить о Г.А.Разуваеве, который еще в 70-х–80-х годах прошлого века синтезировал многоатомные металлические цепочки методами металлоорганической химии.

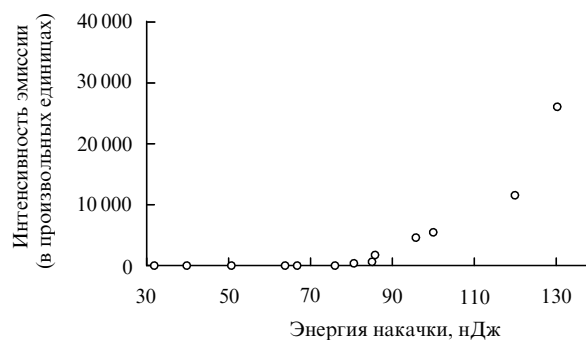


Рис. 12. Интенсивность генерации нанолазеров ZnO как функция энергии накачки.

себя как «честные» нанолазеры: они давали высокие значения квантовых выходов излучения и порогов генерации уже при малых мощностях накачки (рис. 12).

Для объяснения такой лазерной «индивидуальности» нанопроволок авторы работы<sup>62</sup> придумали очень правдоподобное объяснение: при ультразвуковом отделении проволок от сапфира излом их торцов произволен, поэтому светоотражающие качества торцов плохие (сильное рассеяние, фазовая расстройка). Это означает, что добротность таких «искаленных» нанопроволок оказывается низкой. Лишь некоторые проволоки имеют хорошо отражающие торцы (например, в том случае, когда проволока «вырывается» вместе с нанокуском сапфира), и тогда они проявляют свойства оптических резонаторов. Это важный результат, который ясно указывает на слабые места в технологии и подсказывает, как их преодолеть, чтобы делать нанолазеры с низким порогом накачки.

### 3. Ферромагнитная проволока

Считается, что ферромагнитная нанопроволока может стать главным элементом квантовых магнитных дисков, над созданием которых интенсивно работают в последнее время исследователи в области нанохимии. Дискретные однодоменные элементы с большим отношением длины к диаметру, выстроенные как колонны и смонтированные в немагнитную подложку, могли бы служить строительными блоками для крупной информационно-оперативной системы. Каждый такой блок несет один бит информации, а их плотность достигает сотен гигабайт на 1 см<sup>2</sup> (см.<sup>63</sup>).

Первые шаги в этом направлении уже сделаны:<sup>64</sup> на анодированный алюминий с высокой плотностью пор диаметром 60 нм (плотность 10<sup>10</sup>–10<sup>11</sup> см<sup>–2</sup>) электрохимически осаждали кобальт, который заполнил все поры, образовав правильную гексагональную поверхностную «решетку» из нанопроволок (колонны диаметром ~60 нм и высотой 1.6 мкм). Эта система фактически является прообразом квантового магнитного диска. Исследования данной системы с помощью магнитно-силовой микроскопии подтвердили, что каждая нанопроволока, заключенная в пору, является однодоменным магнитом с сильной анизотропией намагниченности (рис. 13). Осью легкого намагничивания ориентирована вдоль нанопроволоки. В этом направлении Co-проволока является мягким ферромагнетиком, а в поперечном направлении — жестким ферромагнетиком, о чем свидетельствуют петли гистерезиса.

Методом магнитно-силовой микроскопии показано, что топография ферромагнитных колонн точно соответствует топографии пор в исходном анодированном алюминии, т.е. в каждой пору оказывается плененной одна нанопроволока.

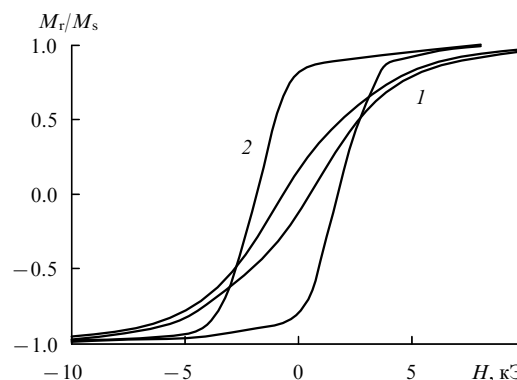


Рис. 13. Петли гистерезиса намагниченности Co-нанопроволоки параллельно (1) длинной оси и перпендикулярно ей (2).

При этом число южных магнитных полюсов точно равно числу северных, и все они расположены строго регулярно: каждый южный домен окружен северными и наоборот. Магнитное поле (1 Тл) вызывает полную магнитную ориентацию всех доменов. Такое устройство уже почти готово к записи и считыванию информации (например, с помощью иглы магнитно-силового микроскопа).

Отметим, что пористая структура и, следовательно, топология ферромагнитных доменов чувствительны к электрохимическим режимам анодирования и осаждения, т.е. качество наномангнитных материалов можно регулировать технологически. Нет сомнений в том, что это направление нанохимии имеет большое будущее.

## V. Наномеханика

Манипулирование нанообъектами требует знания их механических свойств. Интерес к наномеханике вызван возможностью создания нанопоршней, наноспиц, наносасосов (например, для клеточной биологии), наноконденсаторов с переменной емкостью, нанопинцетов и других устройств.

### 1. Внутреннее трение в нанотрубках

Первое устройство, в котором внутренняя часть многослойной углеродной нанотрубки двигалась вдоль внешней части (как поршень в цилиндре), было создано в 2000 г.<sup>65</sup> Авторы вскрыли конец многослойной нанотрубки и к внутренним трубам прикрепили наноманипулятор; затем они частично вытянули внутреннюю часть, наблюдая за этим действием в электронный микроскоп.

Первым существенным результатом данной работы явилось создание нового наноманипулятора. Другой результат — наблюдение того, как отпущенная манипулятором вытянутая часть трубы мгновенно втягивалась обратно под действием возвращающей силы ван-дер-ваальсового взаимодействия. Из этого наблюдения следует, что вложенные нанотрубки движутся относительно друг друга почти без трения и составляют идеальный износостойкий молекулярный подшипник скольжения.

Прямые измерения силы сцепления двух коаксиальных нанотруб были выполнены с помощью атомно-силового микроскопа.<sup>66</sup> Индивидуальную многослойную нанотрубу укрепляли между жестким кантилевером микроскопа и иглой верхнего кантилевера атомно-силового микроскопа (последний служил измерителем пути и силы). Регистрировали расстояние между кантилеверами после растяжения нанотрубки и силу растяжения.

Эксперимент был задуман как двустадийный. Предполагалось, что на первой стадии в результате растяжения произойдет разрушение внешних труб, а затем при дальнейшем растяжении из-под этих «обломков» будут выскальзывать внутренние, неповрежденные трубы.

Однако из 16 выполненных экспериментов в 14 случаях наблюдалась лишь первая стадия — полное разрушение внешних труб; и только в двух случаях после разрушения внешних труб наблюдалось «выскальзывание» внутренних труб из внешних. Весь эксперимент (измерение силы  $F$  как функции растяжения  $L$ ) записывался на видеокамеру. Из анализа зависимости  $F(L)$  получали силу сцепления скользящих нанотруб.<sup>66</sup>

Сила сцепления на единичную длину контакта составляла 0.45 и 0.67 Н·м<sup>-1</sup> для двух «удачных» экспериментов (сила сцепления в Н·м<sup>-1</sup> соответствует энергии когезии в Дж·м<sup>-2</sup>). Отметим, что для чистого графита сила межплоскостного скольжения составляет лишь 0.11–0.12 Н·м<sup>-1</sup>. Однако надо учитывать, что величины 0.45 и 0.67 Н·м<sup>-1</sup> завышены, так как включают наряду с поверхностным сцеплением еще и сцепление за счет краевых эффектов, т.е. торможение движения внутренней трубы обломанными краями наружной трубы.

## 2. Нанотруба как высокочастотный механический осциллятор

Ничтожно малое трение между движущимися нанотрубками открывает путь к наномеханическим осцилляторам. Механическая схема такого осциллятора показана на рис. 14.<sup>67</sup>

Блок внутренних нанотруб, вытянутых из наружных труб, втягивается обратно за счет потенциальной энергии  $U(x)$  ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами двух скользящих труб — цилиндра и поршня (положение А, рис. 14). При возврате внутренних труб потенциальная энергия уменьшается, а кинетическая возрастает: в равновесном положении В первая равна нулю, а вторая максимальна. Далее по инерции внутренняя труба выдвигается с другой стороны до тех пор, пока кинетическая энергия не упадет до нуля. В этом случае (положение С) потенциальная энергия становится максимальной и втягивает трубу назад. Фактически это типичный наномаятник, частоту колебаний которого можно рассчитать, если известна возвращающая ван-дер-ваальсова сила. Последняя является функцией амплитуды смещения поршня относительно цилиндра.

Для количественных оценок ван-дер-ваальсовой энергии  $U(x)$  системы цилиндр–поршень использовали потенциал Леннарда–Джонса и структурные параметры нанотруб (в частности, зазор между трубами считался равным 0.34 нм). Частоту осцилляций определяли, решая уравнение Ньютона

$$Mx(t) = F_{\text{вдв}} + F_{\text{тр}},$$

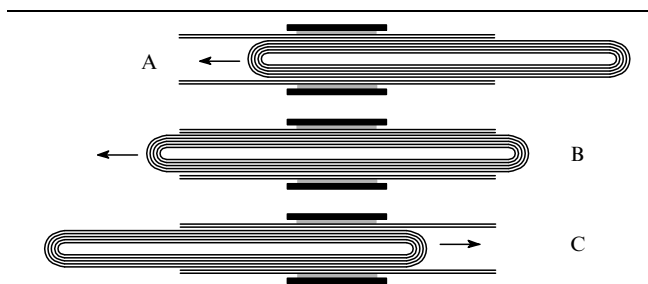


Рис. 14. Схема движения внутренних и внешних нанотруб (пояснения к А–С см. в тексте).

где  $M$  — масса поршня;  $x(t)$  — ускорение (вторая производная от координаты поршня по времени),  $F_{\text{вдв}}$  — сила ван-дер-ваальсова сцепления поршня с цилиндром,  $F_{\text{вдв}} = -dU(x)/dx$ ;  $F_{\text{тр}}$  — сила трения, которая считалась пренебрежимо малой, т.е.  $F_{\text{тр}} \ll F_{\text{вдв}}$ .

Численные оценки частоты осцилляций, выполненные для условий, близких к условиям в эксперименте<sup>66</sup>, дали значения  $\sim 10^9$  Гц.

Ясно, однако, что для запуска такого гигагерцового осциллятора (механического маятника) нужно внешнее воздействие. Запускающей системой может быть переменное электрическое поле, но для этого нужно, чтобы поршень был заряжен (этого можно добиться, например, химическим допированием нанотруб). В любом случае это направление наномеханики представляется рациональным и перспективным.

## 3. Наномаятник — электронный челнок

В классической физике известно устройство, состоящее из двух больших пластин конденсатора и металлизированного шара, подвешенного между пластинами. Прикладывая постоянное напряжение в несколько сот Вольт к пластинам, можно заставить шар качаться между пластинами и переносить заряды. Заряд, переносимый шаром за каждое колебание, составляет около  $10^{10}$  электронов; при частоте колебаний порядка 10 Гц ток в цепи составляет 1–10 мкА.

В нановарианте такое устройство могло бы работать при частотах порядка 100 МГц и переносить одиночные электроны. Совершенно очевидно и реалистично, что такое устройство может служить элементом квантового компьютера или прерывателем тока в наносхемах. Первый пример наномаятника — электронного челнока — описан в статье<sup>68</sup>.

Центральная часть устройства (а) (его можно назвать квантовым колоколом) и его электрическая схема (b) показаны на рис. 15. Главная деталь — поворотный якорь С, который укреплен (зажат и заземлен) в верхней части кремниевой пластины. На его конец нанесен металлический острок, изолированный от остальной части якоря. Управляющие электроды  $G_1$  и  $G_2$  несут напряжение (порядка 3 В), которое управляет движением якоря-маятника. Элемент S поставляет электроны, а элемент D является приемником электронов и играет роль стока полевого транзистора. Все элементы нанесены методами нанолитографии на кремниевую основу.

Маятник приводится в движение переменным напряжением на электродах  $G_1$  и  $G_2$  с частотой  $f$ . При движении металлический островок на конце маятника касается периодически S- и D-элементов (зазор между элементом и островком составляет около 300 нм). Туннелирование электронов от элемента S к островку и от него к элементу D происходит в короткие моменты контактов. Электрическая емкость контакта в статических условиях составляет 84 аФ (аттоФарады), что соответствует  $\pm 527$  электронам при напряжении  $\pm 1$  В.

При комнатной температуре постоянный ток между элементами S и D составляет около 20 нА, однако при некоторых резонансных частотах он резко возрастает или уменьшается (см. рис. 15, c). Резонансы появляются в моменты, когда частота управляющего тока на электродах  $G_1$  и  $G_2$  совпадает с собственной механической частотой маятника. Видно, что таких резонансов в области 40–120 МГц несколько, т.е. имеется несколько собственных частот маятника, соответствующих разным модам высокочастотного механического движения (изгиб, кручение, колебание). Антирезонансы (провалы в токах при некоторых частотах) связаны с тем, что маятник просто останавливается из-за несовпадения управляющей и собственной

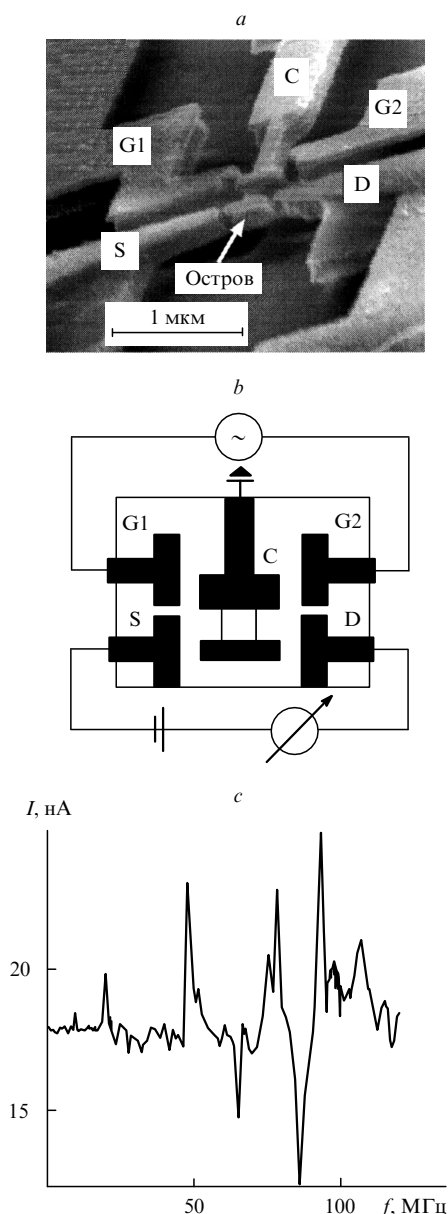


Рис. 15. Схема наномаятника (a, b) и частотная зависимость тока, переносимого маятником при 300 К (c). Обозначения см. в тексте.

частоты. В целом весь режим можно назвать «нерегулярным движением» маятника.

Однако при понижении температуры нерегулярные механические моды начинают «вымораживаться», и при 4.2 К остается лишь одна собственная частота 120 МГц; ток на этой частоте соответствует переносу  $0.110 \pm 0.001$  электрона на каждое колебание маятника. И это чистый режим, когда маятник работает как дискретный электронный шаттл, перенося один электрон на каждом девятом колебании от S к D.

## VI. Технологии манипулирования нанообъектами

В нанотехнологии есть две главные составляющие: 1) создание нанообъектов для наноустройств; 2) операции с этими объектами и механизмы манипулирования ими. И хотя исследования в обоих направлениях ведутся потрясающе

быстрыми темпами (подобные темпы развития в истории науки наблюдались лишь в связи с открытием сверхпроводящих керамик и «холодного термоядерного синтеза»), тем не менее вторая составляющая пока остается слабым, лимитирующим звеном.

В предыдущих разделах уже обсуждались некоторые оперативные устройства и наноманипуляторы. Наиболее перспективными на сегодняшний день представляются технологии сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ). Как точно подметил Раков в своей статье<sup>26</sup>, «с изобретением СТМ и АСМ молекулярная нанотехнология перестала быть только научной концепцией» и, добавим, вышла на уровень приобретения практического опыта.

### 1. Изучение нанотруб и наностержней, лежащих на поверхности

Игла АСМ обнаруживает у нанотруб, лежащих на поверхности, складки, изгибы, петли и даже перехлесты. Под последними понимаются изменения в нижней трубе, происходящие под сжимающим усилием верхней трубы: она заметно деформируется (приблизительно на 30%), сечение ее становится эллиптическим и точка скрещения труб смещается вниз. Измеряя это снижение и зная модуль Юнга (около 1.5 ТПа), можно оценить силу сжатия и энергию «прилипания» трубы к поверхности. Для многослойной нанотрубы диаметром 100 Å, лежащей на поверхности пассивированного кремния, энергия связи с поверхностью составляет  $0.08 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-1}$  (на единицу длины трубы). Сила сжатия в точке контакта двух скрещенных труб  $\sim 35 \text{ нН}$ ; это соответствует давлению  $\sim 10 \text{ ГПа}$ .<sup>69</sup> Сжатие однослойной трубы диаметром 1.3 нм на 30% требует усилия  $\sim 10 \text{ нН}$ .

Взаимодействие нанотрубы с поверхностью определяет как нормальную силу, так и силу горизонтального смещения (пининга), которая ответственна за трение трубы, движущейся вдоль подложки. Сила пининга для нанотрубы (10–30 нН) соизмерима с силой, с которой действует игла АСМ на объект. Эта возможность двигать нанотрубы по поверхности иглой АСМ была блестяще реализована.<sup>69</sup> С трубами удавались все манипуляции: их можно было сдвигать, изгибать, закручивать, ориентировать, вращать вокруг нормали к поверхности, строить фигуры (в частности, авторы работы<sup>69</sup> построили из нанотруб контур греческой буквы  $\theta$ ). Удачной оказалась даже попытка рассеять нанотрубу иглой АСМ, правда, после длительного «волочения» трубы по поверхности.

Освоение технологии манипулирования нанотрубами с помощью АСМ — серьезный прорыв в нанотехнологии, он снимает барьеры (в том числе и психологические) на пути конструирования систем и ансамблей нанотруб с последующей «сваркой» концов электронным или лазерным пучком. Атомно-силовой микроскоп успешно использовался также для перемещения (вращения и сдвига) наностержней из золота (диаметр 10 нм, длина 70 нм) на поверхности  $\text{SiO}_2$ ;<sup>70</sup> показано, что легкость манипулирования зависит от точки приложения усилия к наностержню.

Интересная и, кажется, перспективная технология манипулирования нанотрубами была предложена в работе<sup>71</sup>. Авторы «оборудовали» сканирующий зондовый микроскоп нанопинцетом, который представляет собой два золотых листочка, снабженные нанотрубами, с изолирующей стеклянной прокладкой. Подавая управляющее электрическое поле на пластинки, можно манипулировать нанотрубами, захватывая ими нанообъекты. Меняя диаметр нанотруб, можно приспособить нанопинцет к захвату нанообъектов различной величины.

## 2. Магнитное поле как манипулятор

Пространственное ориентирование и выстраивание вытянутых наночастиц, сборку их в ансамбли можно осуществлять магнитным полем. Так, нанотрубы ориентируются в магнитном поле таким образом, что их длинные оси направлены вдоль магнитного поля (рис. 16). При этом вероятность ориентации (доля нанотруб, направленных вдоль поля) растет с ростом магнитного поля.

Для многослойных нанотруб (число слоев —  $23 \pm 7$ , внутренний диаметр — 2.8 нм, внешний — 17.9 нм, длина — 1.5 мкм) анизотропия магнитной восприимчивости, измеренная из полевой зависимости ориентации (см. рис. 16), составляет  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = (9 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{К}$  в расчете на 1 моль углеродных атомов, включенных в нанотрубу.<sup>72</sup>

Теоретически оцененная анизотропия (в предположении, что атомная магнитная восприимчивость такая же, как и в графите) составляет  $1.24 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что гораздо больше, чем измеренная экспериментально. Такое расхождение является убедительным доказательством наличия кольцевых диамагнитных токов, индуцируемых внешним магнитным полем вокруг оси нанотрубы.

Замечательным (и неожиданным) эффектом оказалась зависимость анизотропии восприимчивости от температуры: при 231 и 314 К она равна  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно.<sup>73</sup> Эту зависимость нельзя приписать кинетическим эффектам в ориентационной подвижности: выстраивание наночастиц магнитным полем всегда осуществлялось в одинаковых условиях — в растворе  $\text{CCl}_4$  при длительном

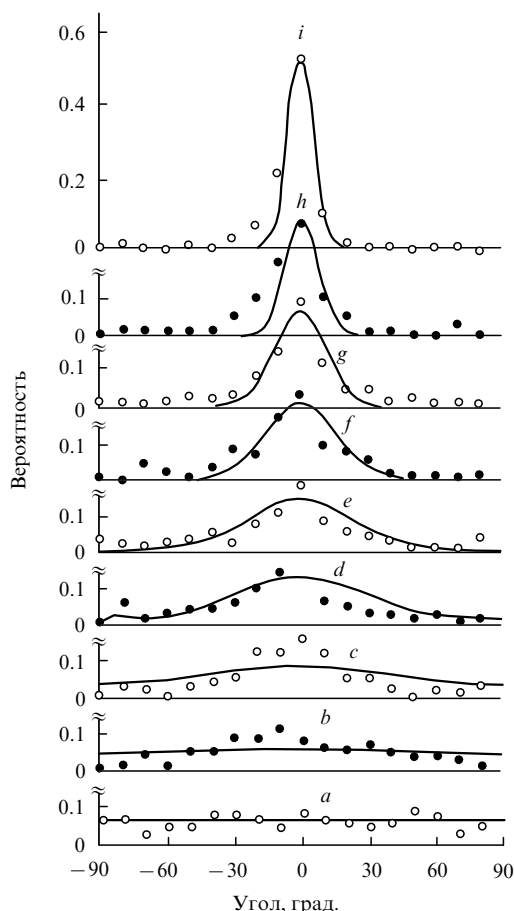


Рис. 16. Зависимость степени ориентации нанотруб от напряженности магнитного поля ( $H$ ).

$a — 0, b — 5, c — 10, d — 16, e — 20, f — 30, g — 40, h — 60, i — 80 \text{ кЭ}$ .

воздействию поля с последующей фиксацией полученного ориентационного распределения путем удаления растворителя. Причина эффекта остается неясной. Возможно, он обусловлен внутренним коаксиальным вращением труб друг относительно друга. Высокочастотное вращение труб (см. раздел V) может быть источником дополнительного тока и давать вклад в анизотропию магнитной восприимчивости.

## 3. Атомно-молекулярный насос

Предложен проект (и есть все основания считать его высоко-реалистичным) лазерно-управляемого атомно-молекулярного насоса, в котором нанотруба используется как контейнер для транспорта и нанесения на поверхность атомов, ионов или молекул.<sup>74</sup> Для этого в нанотрубе, заполненной атомами, ионами или молекулами (например,  $\text{Li}^+$  или  $\text{C}_{60}$ ), необходимо создать поток горячих электронов, которые будут «перегонять» атомы или ионы вдоль трубы. Обычное прямое возбуждение для этих целей не годится, так как нанотруба — это молекула с центрально-симметричным потенциалом. В таких молекулах число горячих электронов, движущихся в противоположных направлениях (влево и вправо) вдоль трубы, одинаково, т.е. электронного тока нет. Асимметрию в распределении «левых» и «правых» электронов можно создать с помощью квантовой интерференции одно- и двухфотонного возбуждения когерентным светом на частотах  $2\omega_0$  и  $\omega_0$ . При таком когерентном двухчастотном возбуждении в трубе возникает электронный ток, направление которого определяется сдвигом фазы двух лазерных источников и может управляться фазой. Такой лазерно-стимулированный электронный ток назван электронным ветром (рис. 17).

Если в трубе находятся нейтральные (незаряженные) атомы или молекулы, то упругое рассеяние на них горячих электронов будет двигать их в направлении электронного ветра. Если же труба заполнена частично заряженными атомами или молекулами, то упругое рассеяние горячих электронов будет создавать электростатическое поле, потенциал которого направлен против электронного ветра (см. рис. 17). Это происходит потому, что число электронов, движущихся вдоль электронного ветра (слева направо) больше, чем против него. Следовательно, число электронов, отраженных влево, будет больше числа электронов, отраженных вправо. Таким образом, созданные при отражении кулоновские заряды  $\pm \Delta Q$  создают поле, в котором атомы движутся против электронного ветра.

Теоретические оценки работы такого насоса весьма оптимистичны. Так, для лития с эффективным зарядом  $+0.6$  движущая сила  $F_d$  составляет  $-0.8 \text{ мкЭВ}$ ; для нейтрального

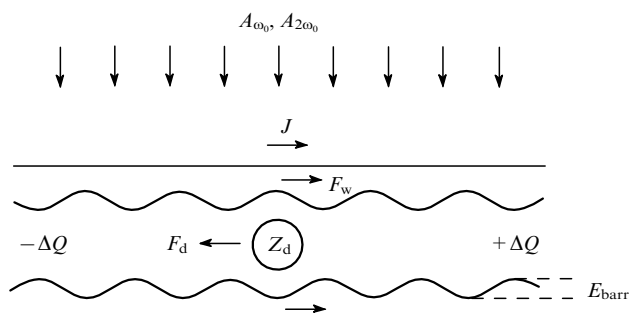


Рис. 17. Схема управляемого лазером атомно-молекулярного насоса. Обозначения см. в тексте.

атома Li, переносимого электронным ветром, средняя скорость  $F_w$  составляет  $25 \text{ нм} \cdot \text{мкс}^{-1}$  (см.<sup>74</sup>)

Атомно-молекулярный насос может легко управляться светом через фазовые соотношения и интенсивности. Нет сомнений, что такой насос будет реализован уже в ближайшее время. Вслед за этим можно ожидать новых прорывов в кластерной химии и нанoeлектронике.

#### 4. Магнитно-резонансная атомно-силовая спектроскопия — новая нанотехнология

Магнитно-резонансная атомно-силовая спектроскопия объединяет в себе принципы атомно-силовой микроскопии и магнитного резонанса. Уже сейчас очевидны области ее применения — визуализация магнитных наноструктур в атомном масштабе, измерение плотности электронных магнитных моментов и магнитной релаксации в наноструктурах, использование в устройствах спинтроники (см. раздел II.4) и считывающих элементах квантовых компьютеров и т.д.

Типичные элементы магнитно-резонансного атомно-силового спектрометра показаны на рис. 18. На конце

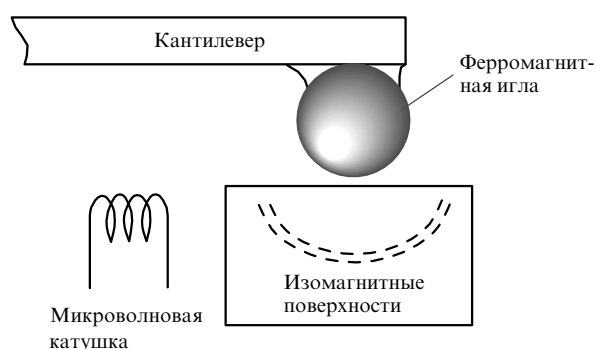


Рис. 18. Схема атомно-силового магнитно-резонансного спектрометра.

атомно-силового кантилевера укрепляется ферромагнитная игла микронного размера (из сплава  $\text{SmCo}_5$  или  $\text{Nd-Fe-B}$ ), под которой располагается исследуемый образец, помещенный в неоднородное поле  $B_z$  с вертикальным градиентом  $dB_z/dz$ . Внешнее поле  $B_z$  и магнитное поле ферромагнитной иглы создают в исследуемом образце концентрические поверхности с равной напряженностью магнитного поля (изомагнитные поверхности).<sup>†</sup> Сбоку от образца помещается микроволновая катушка, назначение которой — облучать образец на частоте  $\omega$ , соответствующей электронному парамагнитному резонансу.

Так как магнитное поле в образце неоднородно, то на микроволновую частоту  $\omega$  реагирует лишь малая часть спинов, лежащих на изомагнитной поверхности с напряженностью поля  $B_z$ :

$$\omega = \gamma B_z,$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение для электронного спина. На двух соседних изомагнитных поверхностях, разделенных расстоянием  $\Delta z$ , условия резонанса имеют вид:

$$\omega_1 = \gamma (B_z)_1,$$

$$\omega_2 = \gamma (B_z)_2.$$

<sup>†</sup> Заметим, что изомагнитные поверхности не обязательно сферичны (точнее — полусферичны). Форма поверхности определяется формой наноиголки и профилем ее магнитного поля. Наноиглой может быть ферромагнитный нанокристалл любой формы.

Тогда разность резонансных частот  $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$  выражается через градиент поля:

$$\Delta\omega = \gamma [(B_z)_1 - (B_z)_2] = \frac{dB_z}{dz} \Delta z.$$

Если ширина резонансной полосы для электронных спинов в образце составляет  $\Delta\omega$ , то при заданном градиенте поля в микроволновой резонанс попадают все электронные спины в слое  $\Delta z$ .

В немногочисленных экспериментах по магнитно-резонансной атомно-силовой спектроскопии использовали градиенты поля  $(dB_z/dz)$  от  $300$ – $2200 \text{ Тл} \cdot \text{м}^{-1}$  (см.<sup>75,76</sup>); рекордное значение градиента было  $250\,000 \text{ Тл} \cdot \text{м}^{-1}$  (см.<sup>77</sup>). При ширине резонансной полосы  $\Delta\omega = 1 \text{ Гц}$  (этой полосе соответствует ширина линии ЭПР  $1 \text{ Гц}$ ) и градиенте поля  $2000 \text{ Тл} \cdot \text{м}^{-1}$  (т.е.  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Гц} \cdot \text{нм}^{-1}$ ) имеем  $\Delta z = 50 \text{ нм}$ . Это означает, что микроволновым излучением с полосой  $\Delta\omega = 1 \text{ Гц}$  можно воздействовать на спины электронов, находящихся в слое толщиной  $50 \text{ нм}$ . При рекордном градиенте  $250\,000 \text{ Тл} \cdot \text{м}^{-1}$  (это  $25 \text{ Гц} \cdot \text{нм}^{-1}$ ) толщина слоя равна  $0.4 \text{ нм}$ . Ясно, что чем сильнее градиент неоднородного магнитного поля, тем тоньше магнитно-зондируемый слой.

В отличие от технологии электронного парамагнитного резонанса, в которой детектируется и измеряется мощность микроволновой энергии, поглощаемой системой электронных спинов, в магнитно-резонансной атомно-силовой спектроскопии детектируется и измеряется магнитная сила, действующая на кантилевер. В данном случае под действием микроволнового излучения происходит переориентация электронных спинов (совершаются переходы между зеемановскими уровнями) и изменяется спиновая намагниченность зондируемого слоя в исследуемом образце. В результате изменяется магнитная сила на кантилевере.

Кантилевер как упругая система имеет собственную частоту  $f$  механических колебаний (порядка  $1$ – $10 \text{ кГц}$ , в зависимости от его формы и массы) и упругую константу  $k$  (порядка  $10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Постоянство частоты колебаний кантилевера поддерживается за счет пьезоэлектрического элемента, который управляет движением кантилевера. Электрический сигнал на управляющем пьезоэлементе создается волоконно-оптическим интерферометром, который отслеживает положение кантилевера и вырабатывает управляющий сигнал, поддерживающий собственную частоту кантилевера.

При включении внешнего градиентного магнитного поля  $B_z$  спиновая система поляризуется (спины ориентируются), намагниченность принимает стационарное значение. Величина этой намагниченности определяется двумя факторами: во-первых, внешним постоянным полем  $B_z$ ; во-вторых, магнитным полем иглы. Магнитное поле осциллирующего вдоль координаты  $z$  кантилевера с ферромагнитной иглой меняется в зависимости от поля иглы, при этом слой с толщиной  $\Delta z$  в образце также осциллирует по высоте вдоль этой координаты.

В момент времени, когда кантилевер оказывается в максимуме амплитуды, включается микроволновое поле (фазовая синхронизация). Спиновая система (и спиновая намагниченность) теперь изменяется по двум причинам: во-первых, за счет микроволнового воздействия, переворачивающего спины и, во-вторых, за счет движения кантилевера, которое меняет положение резонансных слоев так, что спины либо подвергаются действию резонансного микроволнового поля, либо выходят из резонанса.

В новом стационарном состоянии (в присутствии микроволнового поля) устанавливается новая намагниченность, изменяется осциллирующая магнитная сила  $F$  между кантилевером и образцом; в результате изменяется упругая кон-

станта кантилевера и устанавливается его новая собственная частота. Изменение упругой константы  $\Delta k$  определяется соотношением

$$\Delta k = \frac{F}{\Delta a},$$

где  $\Delta a$  — амплитуда осцилляций кантилевера (обычно около 20 нм), причем

$$\frac{\Delta f}{f} = 0.5 \frac{\Delta k}{k}.$$

Отсюда определяется осциллирующая часть магнитной силы  $F$ , которая является функцией числа детектируемых спинов, амплитуды микроволновой накачки и времени магнитной релаксации спиновой намагниченности. Чувствительность такой технологии достигает сотни электронных спинов в нанометровом слое.<sup>77</sup>

Таким образом, магнитно-резонансный атомно-силовой спектрометр является супердинамической системой, которая анализирует поведение двух динамических взаимодействующих подсистем: спиновой подсистемы в микроволновом поле и в осциллирующем поле кантилевера и механической осциллирующей подсистемы кантилевера, модулирующей спиновую подсистему.

Конечно, новая технология находится лишь в начале своего развития; она функционирует в высоком вакууме и при криогенных температурах и является пока «аристократической». Однако возможности ее в исследовании «наномира» огромны.

\* \* \*

Нанохимия как химия нанообъектов неотделима от нанотехнологии как совокупности методов манипулирования нанообъектами. Эта область химии имеет заманчивые перспективы; многие из них уже реализуются, другие ожидают своей очереди. И хотя делать прогнозы — это все равно, что при рождении человека написать ему мемуары, а потом заставить его жить по ним, можно смело утверждать, что нанохимия и нанотехнологии займут в будущем такое же место, как и химия живого.

## Литература

- А.Л.Бучаченко, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Б.Р.Шуб. *Успехи химии*, **70**, 611 (2001)
- Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Б.Р.Шуб. *Успехи химии*, **70**, 715 (2001)
- J.Gaudioso, W.Ho. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10095 (2001)
- А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **57**, 1593 (1987)
- И.С.Антипин, Э.Х.Казакова, В.Д.Хабишер, А.И.Коновалов. *Успехи химии*, **67**, 995 (1998)
- G.Alberti, S.Murcia-Mascaros, R.Vivani. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9291 (1998)
- W.Lu, S.Yang. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 825 (1998)
- A.A.Heikal, S.H.Chong, J.S.Baskin, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 380 (1995)
- K.Egashira, N.Nishi. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4054 (1998)
- W.Christen, U.Even. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9420 (1998)
- Г.Б.Серебряев. *Успехи химии*, **70**, 915 (2001)
- R.D.Levine, R.B.Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, London, 1987
- A.Berces, P.A.Hackett, L.Lian, S.A.Mitchell, D.M.Rayner. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5476 (1998)
- S.A.Mitchell, L.Lian, D.M.Rayner, P.A.Hackett. *J. Chem. Phys.*, **103**, 5539 (1995)
- S.A.Mitchell, D.M.Rayner, T.Bartlett, P.A.Hackett. *J. Chem. Phys.*, **104**, 4012 (1996)
- A.Sanchez, S.Abbet, U.Heinz, W.-D.Schneider, H.Hakkinen, R.N.Barnett, U.Landman. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9573 (1999)
- R.C.Bell, K.A.Zemski, K.P.Kerns, H.T.Deng, A.W.Castleman Jr. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1733 (1998)
- Chemical Reactions in Clusters*. (Ed. E.R.Bernstein). Oxford University Press, New York, 1996
- В.В.Смирнов. В кн. *Проблемы и достижения в области наноматериалов*. Т. 2. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, 2002. С. 79
- B.O.Dabbousi, J.Rodriguez-Viejo, F.V.Mikulec, J.R.Heine, H.Mattoussi, R.Ober, K.F.Jensen, M.G.Bawendi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997)
- M.R.Buitelaar, A.Bachtold, T.Nussbaumer, M.Iqbal, C.Schönenberger. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 156801 (2002)
- D.J.Norris, N.Yao, F.T.Charnock, T.A.Kennedy. *Nano Lett.*, **1**, 3 (2001)
- Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
- С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
- S.Wolf, D.Awschalom, R.Buhrman. *Science*, **294**, 1488 (2001)
- Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
- P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999
- H.Dai, J.Kong, C.Zhou, N.Franklin, T.Tombler, A.Cassell, S.Fan, M.Chapline. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11246 (1999)
- Y.Saito, Y.Tani, A.Kasuya. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2495 (2000)
- A.Cao, X.Zhang, J.Wei, Y.Li, C.Xu, J.Liang, D.Wu, B.Wei. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11937 (2001)
- J.Cook, J.Sloan, M.L.H.Green. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 695 (1997)
- M.Terrones, W.K.Hsu, A.Schilder, H.Terrones, N.Grobert, J.P.Hare, Y.Q.Zhu, M.Schwoerer, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **66**, 307 (1998)
- T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 701 (1997)
- C.-H.Kiang, J.-S.Choi, T.T.Tran, A.D.Bacher. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7449 (1999)
- B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 1317 (1999)
- B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31 (1999)
- T.Pichler, H.Kuzmany, H.Kataura, Y.Achiba. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 267401 (2001)
- K.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
- R.Ma, Y.Bando, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 1 (2001)
- L.A.Chernozatonskii, Yu.V.Gulyaev, Z.Ya.Kosakovskaja, N.I.Sinityn, G.V.Torgashov, Yu.F.Zakharchenko, E.A.Fedorov, V.P.Val'chuk. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 63 (1995)
- Y.Saito, S.Uemura. *Carbon*, **38**, 169 (2000)
- J.Cummings, A.Zettl, M.R.McCartney, J.C.H.Spence. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 6804 (2002)
- D.-H.Kim, H.-R.Lee, M.-W.Lee, J.-H.Lee, Y.-H.Song, J.-G.Jee, S.-Y.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 53 (2002)
- P.Kim, L.Shi, A.Majumdar, P.L.McEuen. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215502 (2001)
- R.D.Antonov, A.T.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3274 (1999)
- M.Kociak, A.Yu.Kasumov, S.Gueron, I.I.Khodos, Yu.B.Gorbatov, V.T.Volkov, L.Vaccarini, H.Bouchiat. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2416 (2001)
- B.Reulet, A.Yu.Kasumov, M.Kociak, R.Deblock, I.I.Khodos, Yu.B.Gorbatov, V.T.Volkov, C.Journet, H.Bouchiat. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2829 (2000)
- A.Yu.Kasumov, R.Deblock, M.Kociak, B.Reulet, H.Bouchiat, I.I.Khodos, Yu.B.Gorbatov, V.T.Volkov, C.Journet, M.Burghard. *Science*, **284**, 1508 (1999)
- G.Rubio-Bollinger, S.R.Bahn, N.Agrait, K.W.Jacobsen, S.Vieira. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 026101 (2001)
- E.Z.daSilva, A.J.R.daSilva, A.Fazzio. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 256102 (2001)
- M.S.Gudiksen, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8801 (2000)
- J.Holmes, K.Johnston, R.Doty, B.Korgel. *Science*, **287**, 1471 (2000)

53. X.Duan, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188 (2000)
54. H.Dai, E.W.Wong, Y.Z.Lu, S.Fan, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **375**, 769 (1995)
55. H.Zhang, Y.Kong, Y.Wang. *Solid State Commun.*, **109**, 677 (1999)
56. G.Gundiah, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 189 (2002)
57. X.C.Wu, W.H.Song, B.Zhao, Y.P.Sun, J.J.Du. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 210 (2001)
58. Z.R.Dai, J.L.Gole, J.D.Stout, Z.L.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1274 (2002)
59. C.P.Li, X.H.Sun, N.B.Wong, C.S.Lee, S.T.Lee, B.K.Teo. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6980 (2002)
60. M.Nath, K.Mukhopadhyay, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 163 (2002)
61. M.Huang, S.Mao, H.Feick. *Science*, **292**, 1897 (2001)
62. J.C.Johnson, H.Yan, R.D.Schaller, L.H.Haber, R.J.Saykally, P.Yang. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11387 (2001)
63. R.L.White, R.M.H.Newt, R.F.W.Pease. *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 990 (1997)
64. D.H.Qin, M.Lu, H.L.Li. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 51 (2001)
65. J.Cummings, A.Zettl. *Science*, **289**, 602 (2000)
66. M.-F.Yu, B.I.Yakobson, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8764 (2000)
67. Q.Zheng, Q.Jiang. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 045503 (2002)
68. A.Erbe, C.Weiss, W.Zwenger, R.H.Blick. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 096106 (2001)
69. T.Hertel, R.Martel, P.Avoiris. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 910 (1998)
70. S.Hsieh, S.Meltzer, C.R.C.Wang, A.A.G.Requicha, M.E.Thompson, B.E.Koel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 231 (2002)
71. P.Kim, C.M.Lieber. *Science*, **286**, 2148 (1999)
72. M.Fujiwara, E.Oki, M.Hamada, Y.Tanimoto, I.Mukouda, Y.Shimomura. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4383 (2001)
73. M.Fujiwara, Y.Tanimoto. *RIKEN Rev.*, **44**, 164 (2002)
74. P.Kral, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5373 (1999)
75. K.J.Bruland, J.Krzystek, J.L.Garbini, J.A.Sidles. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2853 (1995)
76. O.Züger, S.T.Hoen, C.S.Yannoni, D.Rugar. *J. Appl. Phys.*, **79**, 1881 (1996)
77. K.J.Bruland, W.M.Dougherty, J.L.Garbini, J.A.Sidles, S.H.Chao. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3159 (1998)

## NANOCHEMISTRY AS A DIRECT ROUTE TO HIGH TECHNOLOGY OF THE NEW CENTURY

**A.L.Buchachenko**

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2484*

The review is devoted to the problem of creation of nanoparticles, ways of manipulating them, integration of nanoparticles into various systems and functioning of such systems. The chemical, electrical and magnetic properties of the three main element of nanotechnology — clusters, nanotubes and nanowires — are analysed.

Bibliography — 77 references.

*Received 11th November 2002*