

РЕФЕРАТ
по курсу «Нанохимия» (Дж. Озин и др.)
(информация о первоисточнике и переводчиках дана в конце реферата)

О нанохимии

”...мы подобны карликам, усевшимся на плечах великанов; мы видим больше и дальше, чем они, не потому, что обладаем лучшим зрением, и не потому, что выше их, но потому, что они нас подняли и увеличили наш рост собственным величием” *Бернард Шартрский, 12-й век*

1.1. Корни нанохимии – в химии материалов

С тех пор, как в конце шестидесятых годов прошлого столетия один из нас начал преподавать химию материалов, эта область претерпела революционное развитие. Прежде этот предмет никогда не входил в учебную программу химического факультета нашего университета. Содержание химических курсов для получения степени в области материаловедения было явно недостаточным и преподаванию синтеза материалов не уделяли должного внимания. Это показалось мне странным, поскольку именно с синтеза начинается вся работа с твердым телом, тогда как парадигма связывания структуры со свойствами и возможным применением проистекает из исследований кристаллической структуры методами рентгеновской дифракции, электронной зонной структуры и дефектной структуры, знание которых обеспечивает применение материалов в современных технологиях.

По моему впечатлению, традиционные специалисты-материаловеды были не способны придумывать и разрабатывать оригинальные пути синтеза

материалов, и фактически они не интересовались химическими свойствами материалов. Действительно, материаловеды славились пониманием механических свойств материалов и умением находить им применение в продуктах, процессах и устройствах, но не способностью создавать оригинальные пути синтеза новых классов материалов. Вместо этого они уделяли основное внимание модифицированию и улучшению свойств существующих материалов, чтобы достигнуть определенного набора свойств, заданной функциональности и практического применения. Ясно, что эти рамки должны раздвинуться, поскольку материаловеды и конструкторы привлекают все больше химиков для того, чтобы увеличить их вклад в нанонауку.

Мое предложение преподавать химию материалов было одобрено, и первый опыт ее преподавания студентам и специалистам позволил мне оценить по достоинству область химии твердого тела материалов. Благодаря этому я осознал важность междисциплинарного образования и исследований, стимулированных пересечением областей химии, физики, материаловедения и машиностроения, биологии и медицины, и это осознание облегчило процесс преподавания химии материалов студентам-химикам и помогло в процессе преподавания развить оригинальные идеи, необходимые для дальнейших исследований. Кроме того, это пригодилось для преподавания и исследования в междисциплинарной области нанонаук и помогло написать книгу, которую Вы сейчас читаете.

Я утверждаю, что химия материалов лежит в основе нанохимии, и знание традиционных технологий создания материалов, которые были исчерпывающе разработаны в прошлом столетии, дает огромные преимущества в подходе к наноматериалам. В большинстве случаев пути синтеза наноматериалов являются адаптацией хорошо известных технологий синтеза объемных материалов. Более того, мы предполагаем, что нанохимия может стать средством лучшего понимания некоторых аспектов

традиционной химии материалов, которые раньше были слишком сложны, в частности, связанных с пониманием механизмов зародышеобразования и роста кристаллов.

В преподавании химии материалов я предпочитаю подход, главным образом связанный с синтезом материалов; я пытаюсь предоставить разносторонний взгляд на область, систематически разбирая все классы материалов и все пути их приготовления «в объеме» и затем фокусируясь на их структуре, свойствах, функциях и возможных применениях. Опираясь на это, я задаю вопрос, каким образом их характерный размер может быть уменьшен до наноуровня? При этом под наноуровнем здесь и в дальнейшем я подразумеваю твердотельные строительные блоки специфического состава и структуры, с контролируемым размером, формой и функциональностью поверхности.

Размышляя о наноматериалах, можно прийти к мысли, что они часто представляют собой реорганизацию объемной формы известных материалов. Так что же нового в наноматериалах? Их характеристический размер находится в пределах приблизительно от 1 нм до 1000 нм, их химические и физические свойства - в определенной зависимости от размеров, а стратегия синтеза призвана создавать их со строго контролируемым размером, формой и свойствами поверхности. Для организации их в некую функциональную структуру используется самосборка.

Таким образом, наноматериалы могут рассматриваться как реорганизованные формы хорошо известных объемных материалов, таких как сверхпроводники, металлы и полупроводники, керамики, полимеры и биополимеры. Они могут иметь одинаковые с объемными аналогами состав и кристаллическую структуру, но наноматериалы обладают гораздо большей удельной поверхностью, что приводит к особому их поведению.

Работа с наноматериалами состоит не только в открытии новых композиций, но и в изобретении эффективных способов перестраивания известных материалов в наноразмерные строительные блоки. На самом деле довольно сложно себе представить наноматериал, который не существует также и в объемной форме или по крайней мере не будет тесно связан с ней. Рассмотрение соотношений “структура-свойства” между объемной и наноразмерной формами вещества приводит к выводу, что синтетические методы создания наноматериалов разделяются на две основных группы. Первая включает творческую модификацию известных путей синтеза изготовления объемного материала с целью получить наноаналог, тогда как второй предусматривает открытие совершенно новых путей синтеза наноматериалов.

1.2. Синтез материалов и наноматериалов.

В последующих главах речь пойдет в основном о том, как синтезировать разнообразные классы материалов с заданными размерами, формой и свойствами поверхности, которые обуславливают определенное применение материала и могут быть подогнаны для использования в определенных целях. При этом предполагается, что читатель ознакомлен с классами и структурами твердых тел, состояниями вещества, зонной структурой, дефектами и нестехиометрией, теорией электронной и ионной проводимости.

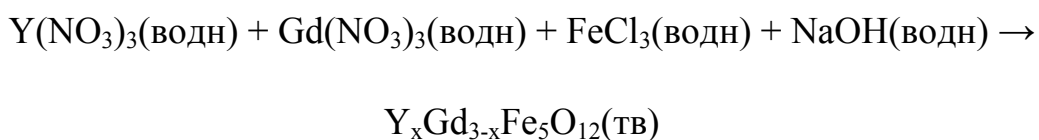
Знания основ строения твердого тела необходимы для понимания того, почему различные твердые тела проявляют особые свойства, такие как ферромагнетизм, пьезоэлектрические свойства, сверхпроводимость, светопреломление, электрохромность, термоэлектричество, делающие их пригодными для практического применения. Основной мотив нанонауки – получение знаний о влиянии характеристического размера на перечисленные

свойства, а применение этих знаний составляет основу будущих нанотехнологий.

Приходя в лабораторию, чтобы синтезировать тот или иной наноматериал, полезно сначала вспомнить, как изготавливается объемный материал и о том, можно ли адаптировать этот метод для получения наноматериала того же состава. Если это затруднительно, то надо изобрести новый способ достижения цели.

Начнем с краткого обзора наиболее распространенных путей синтеза объемных материалов. С этой стартовой позиции мы можем начать исследовать задачи модифицирования этих методов или изобретения новых подходов с целью получать наноматериалы с контролируемым размером, формой и свойствами поверхности:

Метод прямого взаимодействия



Растворы прекурсоров смешиваются в необходимой пропорции и подвергаются термической обработке для получения твердого продукта желаемого состава, в данном случае магнитного граната с контролируемой стехиометрией.

Метод единственного прекурсора



Посредством термической обработки твердый бис-оксалатотитанил(IV) бария, содержащий барий и титан в нужных пропорциях и степенях

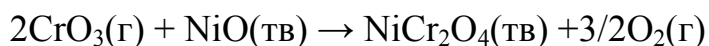
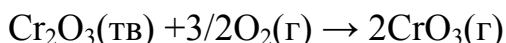
окисления, превращается в титанат бария со структурой перовскита - материал, обладающий ценными сегнетоэлектрическими свойствами.

Метод твердофазного метатезиса



Высокоэкзотермичная реакция обмена между твердыми прекурсорами, протекающая в основном за счет высокой теплоты образования хлорида натрия в качестве продукта реакции, приводит к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу с образованием дисульфида молибдена.

Газотранспортный метод



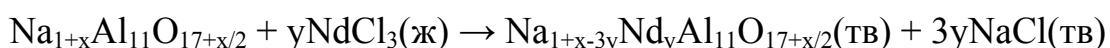
Непосредственная реакция между твердыми оксидом хрома (III) и оксидом никеля с образованием хромита никеля со структурой шпинели протекает медленно и не до конца, но в присутствии кислорода в качестве транспорта малоактивный оксид хрома (III) превращается в высокореакционноспособный газообразный оксид хрома (VI), который быстро диффундирует к оксиду никеля и приводит к желаемой реакции с высокой скоростью и большим выходом.

Метод химического осаждения из газовой фазы



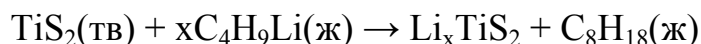
Совместная адсорбция триметилгаллия и арсина на горячей подложке приводит к реакции с образованием тонкой пленки арсенида галлия; метильные группы удаляются из реакционной зоны водородом, выступающим в качестве газа-носителя.

Ионно-обменный метод.



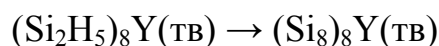
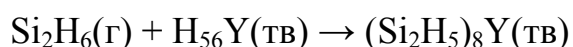
Уравнивающие заряд ионы натрия, находящиеся в проводящей плоскости дефектной шпинели бета-глинозема, обмениваются на катионы неодима (в соотношении три к одному) при погружении $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в раствор стехиометрического количества трихлорида неодима в расплавленном хлориде натрия.

Метод интеркаляции.



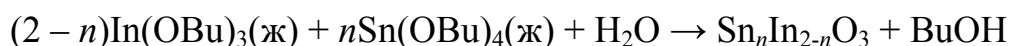
Взаимодействие бутиллития, растворенного в тетрагидрофуране, с твердым дисульфидом титана приводит к внедрению ионов лития в ван-дер-ваальсов зазор между слоями в структуре дисульфида титана и добавлению соответствующего количества электронов в зону проводимости дисульфида титана.

Метод включения ”хозяин-гость”



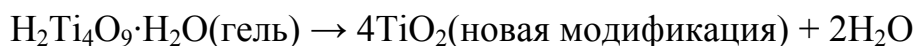
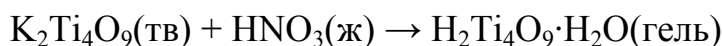
Если поместить твердую протонную форму цеолита Y в газообразный дисилан, то происходит его взаимодействие с протонами в полостях структуры с образованием прикрепленных дисилильных групп, после чего имеет место отщепление водорода с образованием заключенных в полости фотолуминесцентных нанокластеров кремния.

Золь-гель-метод



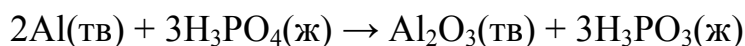
Гидролитическая поликонденсация смеси бутилатов индия(III) и олова(IV) в соотношении 10:1 с последующей термической обработкой образовавшегося геля, ведет к получению смешанного оксида олова-индия с дырочной проводимостью (ITO)

Мягкая химия (*Chimie douce*)



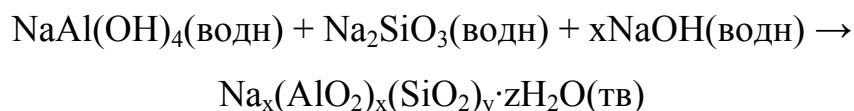
При реакции с оксидом калия диоксид титана в форме рутила превращается в титанат калия со сложной слоистой структурой, который после перевода в гель титановой кислоты превращается при нагреве снова в диоксид титана, но уже со слоистой структурой геля, а не рутила.

Метод электрохимического синтеза.



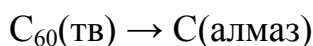
Электрохимическое окисление алюминиевого анода с платиновым рабочим электродом в концентрированной фосфорной кислоте в качестве электролита приводит к образованию ионов Al^{3+} с одновременным восстановлением фосфат-аниона PO_4^{3-} до фосфита PO_3^{3-} . Образующиеся при этом анионы кислорода O^{2-} реагируют с катионами алюминия с образованием оксидного покрытия на алюминии (следует заметить, что реагирующие ионы алюминия и кислорода должны диффундировать через слой образующегося оксида алюминия, толщина которого возрастает в процессе анодирования).

Метод гидротермального синтеза



Исходные алюминаты и силикаты в водном растворе в присутствии щелочи претерпевают поликонденсацию с образованием алюмосиликатного геля, который затем кристаллизуется в условиях гидротермального синтеза, образуя цеолит с внедренными в поры молекулами воды.

Химия высоких температур и давлений.



Сжатие твердого фуллерита C_{60} в алмазных наковальнях при 20 ГПа приводит к быстрому переходу в объемный кристаллический алмаз, чему способствует промежуточная между графитом (sp^2) и алмазом (sp^3) гибридизация орбиталей атомов углерода в C_{60} (sp^{2-3}).

Целью приведенных выше методов является создание твердых продуктов с заранее заданным составом и структурой и предназначенных для использования в определенной технологии, к примеру -

гидротермальный синтез больших кристаллов кварца, используемых в качестве пьезоэлектрических осцилляторов. Следует иметь в виду, что поскольку большая часть методов, описанных выше, включает в себя прямые реакции между твердыми прекурсорами, скорость и выход реакции могут быть улучшены минимизацией расстояния, на которое должны диффундировать вещества, участвующие в реакции. Интересно, что нередко это может быть достигнуто уменьшением до наноуровня физических размеров реагирующих частиц, что ясно указывает на преимущества нанохимии в этой области.

В завершение подчеркнем, что для синтеза наноматериалов может оказаться достаточным модифицировать какой-либо из описанных выше методов таким образом, чтобы вместо синтеза объемных продуктов в форме сфер, прутков и листов получить тот же материал в форме кластеров, нанопроволок или нанолистов. Если на практике это оказывается невозможным, следует искать альтернативные пути достижения цели.

1.3. Самосборка материалов.

Существует пять основных факторов, с рассмотрения которых начинается синтез желаемой структуры путем самопроизвольной организации строительных блоков с размерами, превосходящими субнанометровую шкалу размеров большинства молекул и макромолекул. Это 1) сами строительные блоки, их размер, форма и структура поверхности; 2) силы отталкивания или притяжения между блоками, их равновесное разделение; 3) обратимая ассоциация-диссоциация и/или адаптивное движение блоков в сборке; структура с наименьшей энергией; 4) взаимодействия строительных блоков с растворителем, межфазными границами или темплатом; 5) динамика, массоперенос и перемешивание строительных блоков. При доведении до совершенства структур, синтезируемых методом самосборки, проблемой

является нахождение путей синтеза (метод «снизу вверх») или изготовления (метод «сверху вниз») строительных блоков, имеющих не только нужный состав, но и одинаковые размер и форму. Вне зависимости от способа приготовления строительных блоков, они никогда не являются истинно монодисперсными, кроме тех случаев, когда они представляют из себя отдельные атомы, молекулы или кластеры. Всегда существует некоторая полидисперсность размеров и форм, которая и определяет максимально достижимую степень структурного совершенства самосборки, а также природу и количество дефектов в сборке. Одинаково важно контролировать как структуру поверхности, так и заряд и функциональность строительных блоков. Свойства поверхности будут определять взаимодействие строительных блоков между собой и с окружающей средой, что в конечном счете определит взаиморасположение блоков, установившееся при самосборке в системе по достижению равновесия. Перемещение блоков относительно друг друга способствует столкновениям между ними, в то время как энергетически разрешенные процессы агрегации и дезагрегации и корректирующие перемещения в собранной структуре позволяют достигнуть наиболее стабильной формы сборки. Использование строительных блоков, не слишком сильно связывающихся друг с другом в сборке, позволяет им упорядочиться в более совершенную структуру; если же блоки взаимодействуют слишком сильно, они будут не способны занять правильные положения в сборке, и образуется менее упорядоченная метастабильная структура. Динамические эффекты с участием строительных блоков и сборок могут иметь место в жидкой фазе, на границе жидкость/газ или жидкость/жидкость, на поверхности подложки или внутри темплата.

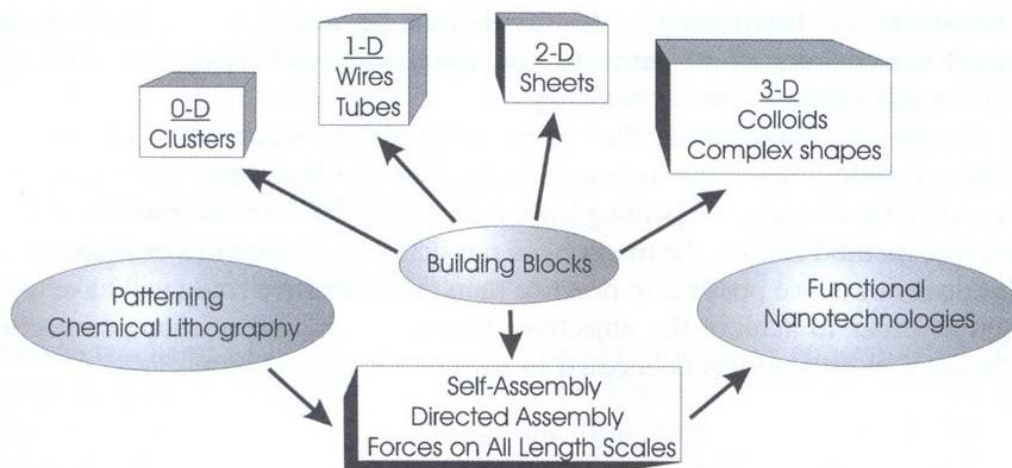


Рис. 1.1. Схема, изображающая основные факторы, играющие роль при самосборке наноразмерной системы.

Строительные блоки могут состоять из практически любого известного органического, неорганического, полимерного или гибридного материала. В литературе, посвященной самосборке материалов, в большом количестве встречаются описания оригинальных методов изготовления сфер и кубов, листов и дисков, проводов и трубок, колец и спиралей размером от нанометров до сантиметров. С помощью этих методов получают основные конструкционные элементы для самосборки материалов на всех масштабах, что делает осуществимыми новые способы синтеза электронных, оптических, фотонных и магнитных материалов сложной формы с иерархической структурой; это является центральным мотивом на протяжении всей главы. На рисунке 1.1 изображена диаграмма, иллюстрирующая основные идеи метода.

1.4. Вселенная из Большого Взрыва

В самом начале, как считается, ничто самоорганизовалось во все. Энергетическая сингулярность с полностью симметричными и

объединенными взаимодействиями со временем трансформировалась во все, из чего, как мы знаем, состоит наша Вселенная. Это “крайнее проявление самосборки материи на всех уровнях”: от наименее протяженной, наиболее плотной и энергетически емкой формы материи – к расширяющейся и кажущейся бесконечной Вселенной, построенной из всего разнообразия материалов, состоящих из больших и малых органических и неорганических молекул, полимеров и сетей, существующих в форме неживых природных и живущих биологических систем.

1.5. Почему нано?

Приставка “нано”, обозначающая величину, кратную 10^{-9} , происходит от греческого слова *nanos* - “карлик”, и часто ассоциируется с наносекундными временными интервалами (порядка миллиардной доли секунды) и нанометровым масштабом длины (порядка миллиардной доли метра или десяти ангстрем). В самом широком смысле, нанонаука и нанотехнология занимается созданием, изображением, манипулированием и применением “очень маленьких” вещей. Предсказанный Фейнманом (Feynman) наномир на “острие иглки” вдохновляет ученых и технологов совершить путешествие в эти незнакомые наноземли и сделать что-то грандиозное с чем-то очень маленьким. Он побуждает корпорации и инвесторов, правительства и сильных мира сего ставить на прорыв в нанонауке и создание новых нанотехнологий.

В то время как первые теоретические подходы и экспериментальные результаты для наноразмерных материалов и устройств появились полвека назад, новый всплеск активности в этой области был вдохновлен в большей мере недавними разработками. Корни этого роста могут быть прослежены в новых и улучшенных способах изготовления и сборки, размещения и соединения, изображения и измерения свойств наноматериалов с

контролируемыми размерами, формой, составом, свойствами поверхности, зарядом и функциональностью с целью использования в реальном макроскопическом мире.

1.6. Что мы имеем в виду под большими и малыми наноматериалами?

Еще не так давно размер 1 нм (или 10 Å) считался большим в химии, в то время как 1 мкм (или 10000 Å) считался малым в машиностроении. Все, что оставалось в “размытой границе” между этими большими и малыми крайностями шкалы размеров, вышло на свет в тот момент, когда наука о наноразмерных материалах превратилась в одно из наиболее волнующих и удивительных полей деятельности и внесла свой революционный вклад в мир материалов, каким мы его знаем сегодня.

В наше время приставка “нано” покинула сугубо научную область и вошла в сознание обывателей и политиков, а также нашла свое место в промышленности. Действительно, использование синтетической химии (подход “снизу вверх”) и физических подходов (таких как измельчение в одном или больше измерениях или создание наноразмерных пор) позволяет перекроить объемные материалы в наноматериалы (рис. 1.2.)

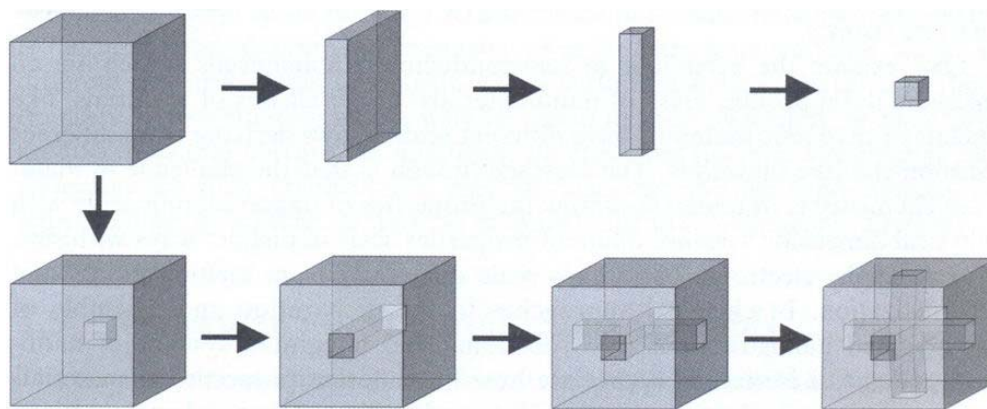


Рис 1.2. Расщепление вещества до наноуровня и создание нанопор.

В ходе исследований измельченных до наноуровня и нанопористых материалов было найдено, “что из-за наличия одного или более измерений, лежащих в пределах 1 – 1000 нм, наноматериалы, как правило, проявляют физические и химические свойства, отличные от объемных аналогов”. Именно возможность синтеза наноматериалов, различных операций над ними и их визуализации, а также понимание законов влияния характерного размера на свойства наноматериалов и их применение междисциплинарными специалистами и исследование различий между объемными и наноразмерными материалами и поиск применений им подгоняет устремления в области нанонауки и нанотехнологий. И именно острое осознание уникальности свойств наноструктурированной материи и колоссальных возможностей для открытий и инноваций, которыми изобилует нанонаука, вдохновляет исследователей на работу с наноматериалами.

1.7. Занимательная квантовая механика.

Формализм, на который опираются масштабно-зависимые свойства материалов и законы, которым они подчиняются, частично излагается на физическом языке “квантовых размерных эффектов” (КРЭ). Уравнение Шрёдингера решается для электрона и дырки в квантовом ящике, одно, два или три измерения которого имеют порядок боровского радиуса электрона, дырки или экситона (электронно-дырочной пары). В этом масштабе, промежуточном между молекулярным и “объемным” и называемым наноразмерным, непрерывные энергетические зоны твердых тел расщепляются на дискретные уровни, подобные энергетическим уровням молекул, и расстояние между соседними уровнями проявляет аналитическую зависимость от характерного размера материала. Это поясняется на схеме (рис. 1.3.), которая иллюстрирует “трансформацию плотности состояний

(ПС) электронов и дырок от непрерывной к расщепленной и дискретной при переходе от объемного материала к квантово-связанному и, в конечном счете, к единичной молекуле”¹. При измерении размерности квантово-связанного тела от двухмерного (квантовый колодец) к одномерному (квантовая проволока) и нульмерному (квантовая точка), ПС соответственно изменяется от параболической для объемного тела к ступенчатой параболе для квантового колодца, набору убывающих функций типа $1/(E-E_0)*E_0^2$ для квантовых проволок и наконец, к дискретному набору - для квантовых точек.

КРЭ объясняют поведение наноразмерных полупроводников, которые являются исключительно важным классом наноматериалов. Масштабно-зависимые свойства других материалов, в частности, металлов и магнитных материалов, подчинены другим закономерностям, возникающим вследствие наличия других явлений, к примеру, плазмонного эффекта. Смысл заключается в том, что понимание зависимости свойств наноматериалов от характерного размера является важной проблемой нанохимии, поскольку разные свойства по-разному зависят от размера. К примеру, ширина запрещенной зоны изменяется не так, как температура плавления или намагниченность. Критически важным в химическом подходе к приготовлению и сборке конкретной наноструктуры является понимание того, как различные свойства изменяются в зависимости от размера, что позволяет подобрать правильное сочетание составов и размеров используемых материалов и достичь желаемой цели.

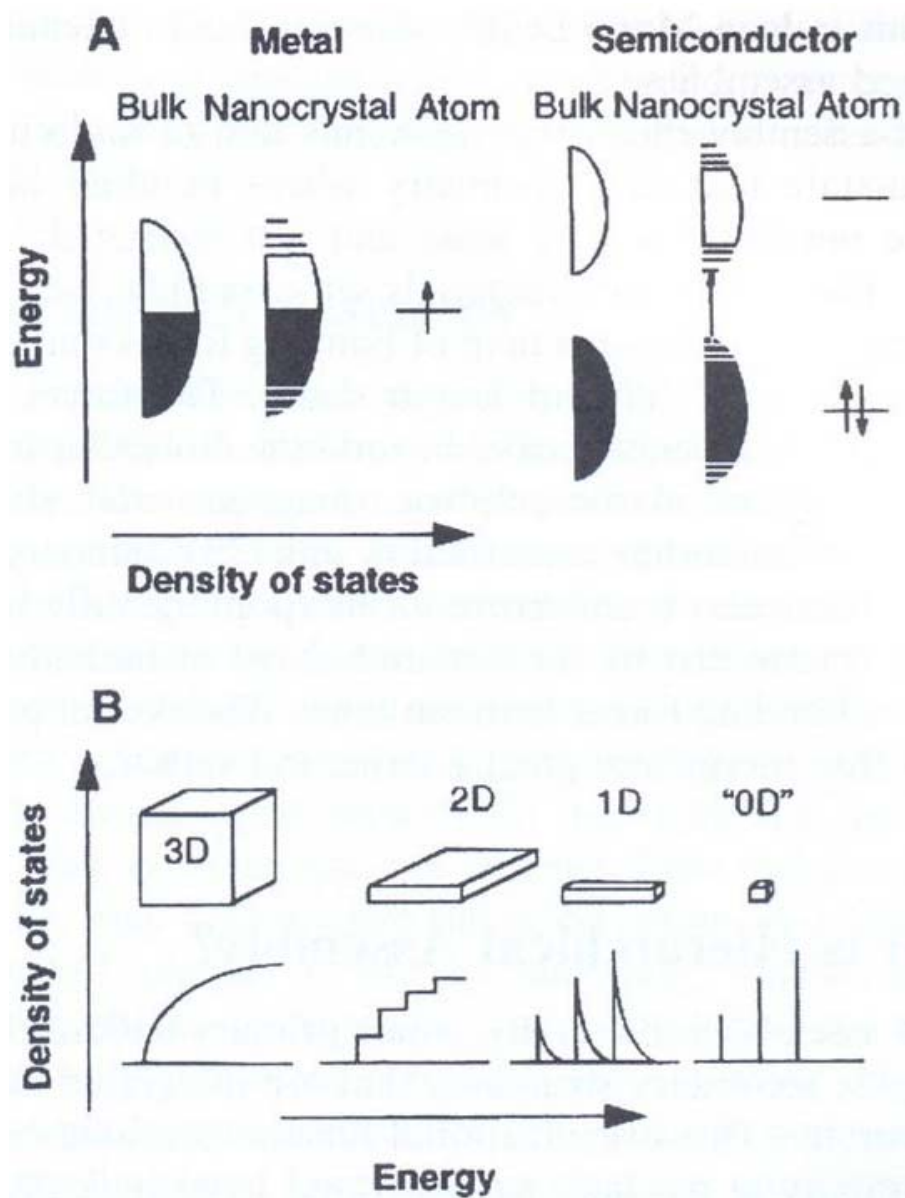


Рис. 1.3. Соотношения между объемной, квантово-ограниченной и молекулярной формами вещества.

1.8. Что такое нанохимия?

Если нанонаука занимается изготовлением, манипулированием и визуализацией материалов, имеющих по меньшей мере одно пространственное измерение в пределах 1 – 1000 нм, а нанотехнология может быть определена как устройство, машина, продукт или процесс, основанный на индивидуальных или интегрированных наноразмерных компонентах, то что же такое нанохимия? В самом широком смысле, определяющей особенностью нанохимии является применение химического

синтеза для изготовления наноразмерных строительных блоков различных размеров и формы, состава и строения поверхности, заряда и функциональности. Эти строительные блоки могут быть использованы как сами по себе, так и для создания структур, выполняющих сложную функцию и предусматривающих конкретное применение. Сборку таких структур можно осуществить с помощью самосборки или темплатной сборки, а также проконтролировать с помощью литографии или химических методов.

1.9. Самосборка материалов в сравнении с самосборкой молекул

Движущие силы организации молекул разнообразны по природе и могут являться ионными, ковалентными, водородными, нековалентными и металл-лигандными связывающими взаимодействиями, которые приводят к образованию новых структур и появлению новых свойств, отсутствующих у индивидуальных компонентов. Это изучает супрамолекулярная химия – наука о молекулярной сборке, разработанная Жаном-Мари Леном (Jean-Marie Lehn).

Химия самосборки материалов идет дальше химии молекулярной сборки. Она представляет из себя химию твердого тела, в которой строительные блоки и их сборки не связаны каким-либо масштабом и не ограничены только химическим способом связи. Самосборка материалов на “всех” масштабах, являющаяся предметом данной книги, описывается в терминах карт связывающих сил, имеющих место между блоками на различных масштабах. За самосборку материалов в масштабах, превышающих молекулярные, ответственны такие силы, как ван-дер-ваальсовы, капиллярные, упругие, электрические, магнитные и силы трения. Индивидуальная структура в самоорганизующейся системе, построенной из строительных единиц, таких как нанокристаллы, нанопруты и нанолисты,

образуется спонтанно и определяется размером и формой отдельных строительных единиц и распределением связывающих сил. Система движется в сторону уменьшения свободной энергии и большей устойчивости структуры.

1.10. Что такое иерархическая самосборка?

Характерным свойством самосборки является иерархичность; первичные строительные блоки ассоциируют с образованием более сложных вторичных структур, которые в свою очередь образуют структуру более высокого уровня, и так до тех пор, пока не будет достигнут гипотетический высший уровень (рис. 1.4.) Эти иерархические структуры могут проявлять уникальные свойства, не присущие отдельным компонентам. Иерархия является характерной особенностью биологических самособирающихся структур и постепенно становится отличительной чертой самосборки материалов в различных масштабах.

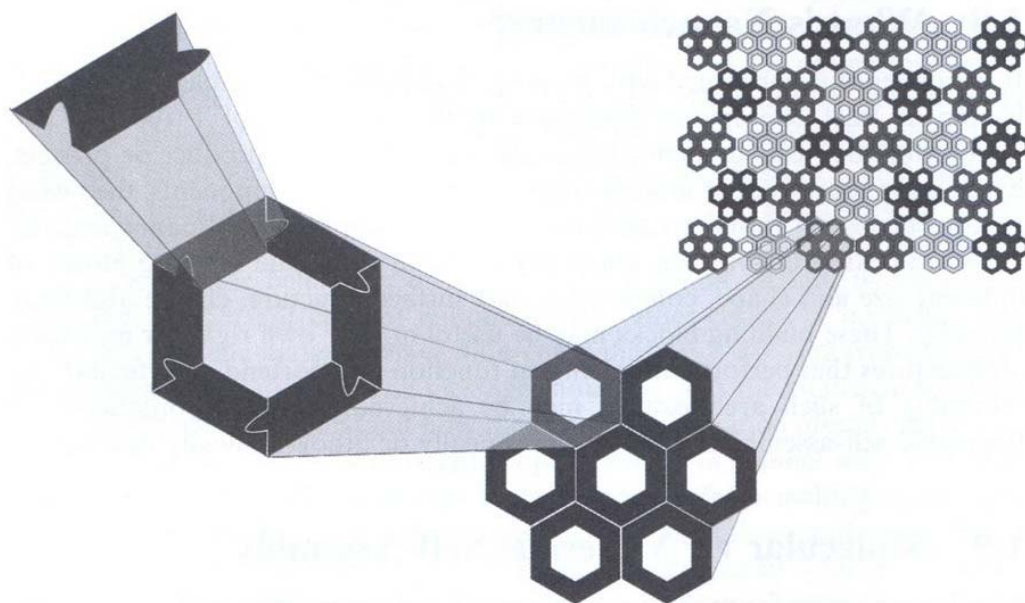


Рис. 1.4. Гипотетическая иерархическая структура, проявляющая характерные особенности строения на разных масштабах.

1.11. Управляя самосборкой

Самосборку молекул и материалов можно направлять с помощью темплатов. Принято отличать направленную самосборку строительных блоков, которая может происходить с помощью дополнительных, контролирующих структуру элементов, от спонтанной самосборки. В таких процессах автоупорядочения строительных блоков темплат может заполнять пространство, уравнивать заряд или способствовать формированию специфической структуры. К примеру, микропористые алюмосиликаты, называемые цеолитами, образуются с помощью одиночных молекул, выступающих в качестве темплатов, в то время как мезопористые кремнеземы образуются с помощью молекулярных агрегатов, таких как блок-сополимеры или лиотропные жидкие кристаллы. В рамках этого определения, темплатная сборка является синонимом “совместной сборки” и отличается от самосборки. Темплатно-направленная сборка может также происходить с участием литографически или другим образом созданной плоской или искривленной подложки, которая направляет сборку по заранее заданной архитектуре с помощью пространственно разграниченных гидрофобно-гидрофильных, электростатических, водородных связывающих сил, металл-лигандных или кислотно-основных взаимодействий. Примером здесь может послужить сборка неполярных полимеров в решетку микролинз с помощью гидрофобного узора. Литографически нанесенный на поверхность подложки рельефный узор также может направлять сборку строительных блоков; в качестве примера можно привести упаковку нанопрутьев в наноколодцах на поверхности подложки. Кроме этого, направление процесса сборки может задаваться наноструктурированным пористым темплатом, таким как мембрана из полимеров, кремния и оксида алюминия, пронизанная наноканалами и используемая для массового изготовления нанопроволок.

1.12. Супрамолекулярные перспективы.

Жан Мари Лен (рис. 1.5), впервые обрисовавший видение супрамолекулярной химии, открыл мир далеко за пределами молекулы.^{2,3} Он объяснил химикам, как взаимное соответствие молекул может привести к самосборке супрамолекулярных материалов. Набор инструментов, которым пользовался Лен, состоял из комплементарных органических и неорганических молекул, распознающих друг друга с помощью межмолекулярных взаимодействий по принципу “ключ-замок” и самопроизвольно образующих ассоциаты. Движущие силы организации молекул могли иметь достаточно различную природу и могли возникать за счет ионных, ковалентных, нековалентных, координационных и водородных связей, приводя к появлению структур со свойствами, не присущими отдельным компонентам. Поэтому самосборка как подход к созданию материалов прочно укоренилась в органической химии, где способность делать молекулы практически любой формы и функциональности часто и успешно применяется для создания комплементарно взаимодействующих систем. Тем не менее, довольно быстро было осознано, что самосборка является очень общей закономерностью, основанной на обратимых взаимодействиях и балансе сил отталкивания и притяжения. Следовательно, самосборка как возможность полностью целесообразного и предсказуемого способа создания материалов охватывает все пространственные масштабы. Подходы к созданию материалов с помощью самосборки, которые мы попытались описать в этой книге, подтверждают это.⁴

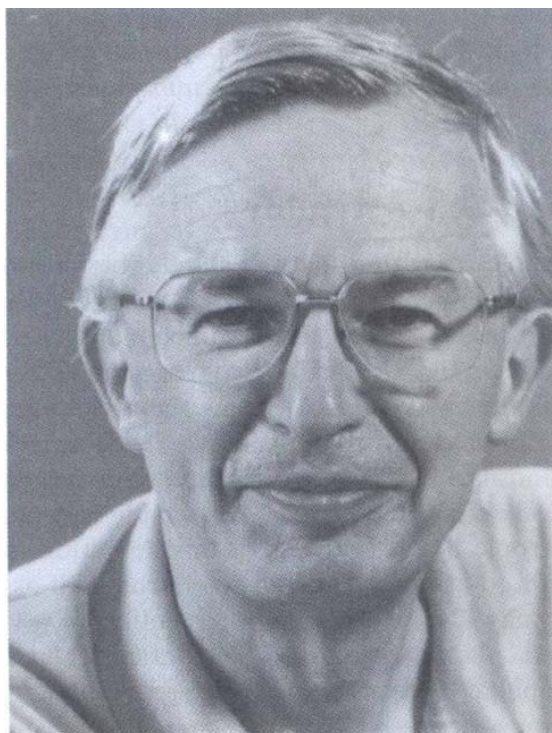


Рис. 1.5. Жан-Мари Лен, родоначальник супрамолекулярной химии. (Воспроизведено с разрешения веб-страницы исследовательской группы: www.isis.u-strasbg.fr/supra/)

1.13. Родословная самособирающихся материалов.

Часто оказывается интересным, и всегда – полезным проследить родословную новой ветви химии. Можно утверждать, что исследования самосборки материалов начались с наблюдения Питером Хартингом (Pieter Harting) того факта, что органическая материя некоторым образом вовлечена в упорядочение неорганической при образовании биоминералов.⁵ Хартинг обнаружил, что реакция ионов кальция с карбонатами и фосфатами в биологических жидкостях, таких как кровь, слезь, желчь или раствор белка, в отсутствие размешивания приводит к образованию известковых конкреций, имеющих природную форму. Морфология созданных Хартингом образований была рассмотрена в 1873 году и предвещала биомиметические неорганические материалы больше, чем на столетие (рис. 1.6) Хартинг наткнулся на органически направляемую минерализацию, не зная

органической и неорганической химии, процессов зародышеобразования, роста и конкуренции кристаллов в ансамбле.

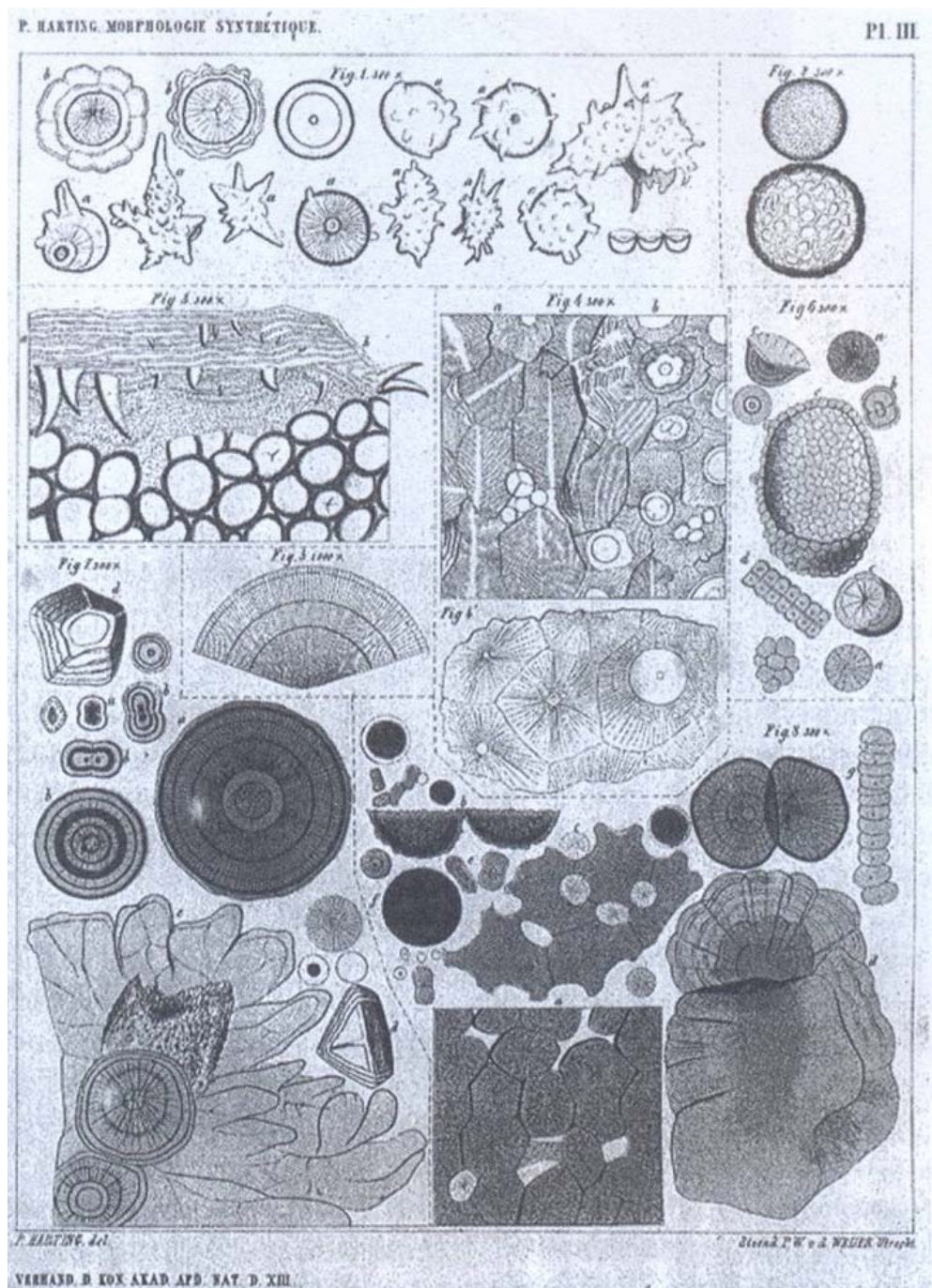


Рис. 1.6. Воспроизведение синтетической морфологии, созданной Питером Хартингом (рисунок от руки, 1872)

Хартинг совершил свой прорыв в то время, когда происходила революция в области морфологии и существовала тенденция отделения

органической химии и неорганической, и как раз в той области, где больше всего необходимо было их объединение. Парадигма времени Хартинга не способствовала разработке как научного поля биомиметической неорганической химии или того, что касается темплатного синтеза материалов, и необходимо было ждать разработок в области взаимного соответствия молекул, самосборки, темплатного синтеза, биохимии, химии твердого тела и формирования биоминералов. Хартинг надеялся, что выполненные им исследования приведут к образованию нового научного поля, не менее важного, чем органическая химия Вёлера (Wöhler).⁶ Однако начинания Хартинга не были поддержаны вплоть до открытия столетием позже неорганических жидких кристаллов и их кристаллизации в твердое вещество. Морфология и вид поверхности этого вещества напоминают таковые, встречающиеся в самопроизвольно образующихся биоминералах.⁷

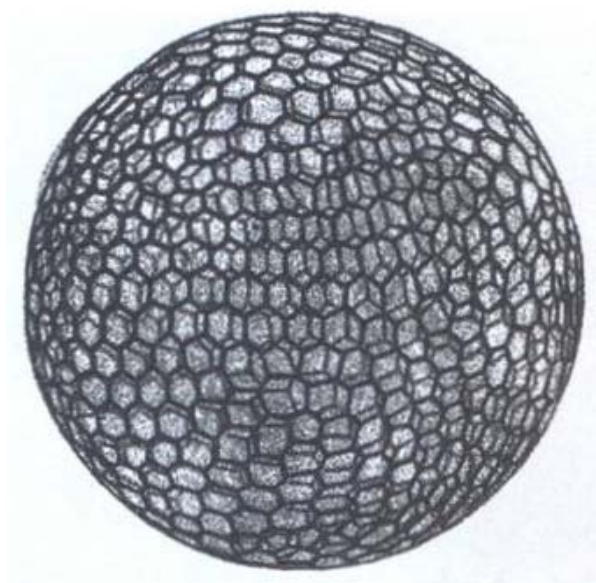


Рис. 1.7. Набросок скелета радиолярии, открытой Эрнстом Хеккелем.

В то время, когда Хартинг ставил в своей лаборатории эксперименты с биомиметикой, Эрнст Хеккель (Ernst Haeckel) находился на борту Ее Королевского Величества корабля Челленджер. Во время своих путешествий он нашел тысячи окаменевших микроскелетов, принадлежавших

одноклеточным морским организмам радиоляриям.⁸ Его личный гравировщик Нитше скрупулезно и художественно запечатлел мельчайшие детали филигранных узоров, произведенных этими простыми организмами. Воспроизведения изысканных изображений микроскелетов радиолярий до сих пор украшают стены музеев и домов (рис. 1.7)

Форма и биологическое назначение, а также процесс роста крошечных кружевных скелетов радиолярий оставалось загадкой и предметом восхищения как для ученых, так и для художников. В недавнем Маккеевском переводе последней книги, написанной Хеккелем “Хрустальные души: исследования неорганической жизни”, прослеживается нечеткая параллель между органическими жидкими кристаллами, открытыми Рейнитцером (Reinitzer) и Леманном (Lehmann), и морфогенезисом скелетов радиолярий.⁹ Хеккель подозревал, что есть некая связь между упорядочением жидких кристаллов и эффектным узором, образуемым радиоляриями из кремнезема. Новаторство Хеккеля в его работе вековой давности особенно заметно в контексте супрамолекулярного темплатного синтеза, в особенности полимеризации силикатных и фосфатных жидких кристаллов с целью получить силикатные и алюмофосфатные материалы сложной формы, напоминающей природную.¹⁰

Особенно интересна связь этих ранних размышлений о важности взаимодействия органики и неорганики с классической работой Д'Арчи Томпсона (D'Arcy Thompson) “О росте и форме” (рис. 1.8).¹¹ Он первым применил физико-геометрические принципы для объяснения морфогенезиса минералов. Как он предполагал, темплатом для осаждения кремнезема у радиолярий был набор плотноупакованных клеток, ячеек или пузырьков. Минерализованная копия темплата образуется благодаря локализации процессов биоминерализации в пространстве внутри протоплазменной пены. В ретроспективе это может считаться началом парадигмы использования органики в качестве темплата для микропористых (низкомолекулярная

органика), мезопористых (мицеллы, жидкие кристаллы и блок-сополимеры) и макропористых (микроэмульсии, визикулы, коллоидные кристаллы) материалов.

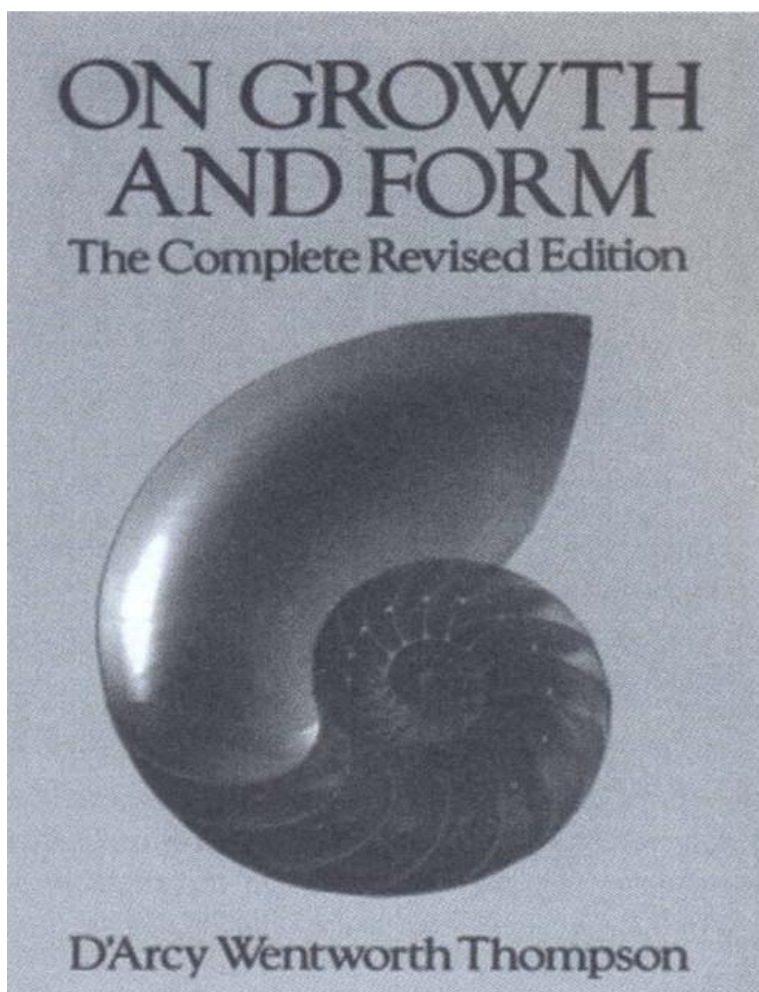


Рис. 1.8. Сенсационная книга Д. В. Томпсона *“О росте и форме”* (воспроизведено с развешения [11])

1.14. Ключ к пористым твердым телам

Принцип “ключ-к-замку” Эмиля Фишера (Emil Fischer), сформулированный в 1894 году, согласно которому молекулы могут распознавать друг друга путем пространственно-разграниченных взаимодействий, вызвал фундаментальные исследования межмолекулярных сил и коллективных взаимодействий.¹² Комплементарные водородные связи,

электростатические и гидрофобные взаимодействия между органическими молекулами являются основой молекулярного распознавания, самосборки, репликации и катализа в биологии. Нигде это не представлено столь же наглядно, как в двойной спирали ДНК Уотсона-Крика, где водородные связи удерживают вместе комплементарные азотистые основания, а так же в комплементарной природе переноса РНК при синтезе белков и в исключительной селективности ферментов по отношению к субстрату. В том же русле Ричард Баррер (Richard Barrer) нашел, что комплементарные взаимодействия между четвертичными аммониевыми основаниями и силикатами/алюминатами способны направлять сборку кристаллических микропористых алюмосиликатов, называемых цеолитами. (рис. 1.9).¹³ Минералы этого типа встречаются и в природе, а свое название, переводящееся как “кипящий камень”, они получили благодаря способности высвобождать большое количество влаги при нагревании. Подобный микропористый материал может служить “хозяином”, селективно распознающим абсорбированные молекулы или катализирующим реакции органических “гостей” в зависимости от их размера и формы.[14] Барреровский синтез цеолитов с органическими молекулами в качестве темплатов может быть рассмотрен как первый шаг в развитии темплатного синтеза неорганических материалов, который привел к появлению химии самособирающихся материалов. В частности, Чарльз Кресджи (Charles Kresge) показал, что шкала длины пористых твердых тел, синтезируемых темплатным методом, может простирается далеко за пределы размера молекулы.^{15,16} Эдит Фланиджен (Edith Flanigen) и Роберт Бедард (Robert Bedard) продемонстрировали, что состав пористых твердых тел не ограничивается традиционными алюмосиликатными цеолитами и силикатными молекулярными ситами и охватывает большую часть периодической системы.^{17,18} Органика, направляющая неорганику при создании композитных материалов, остается основной темой этих исследований.

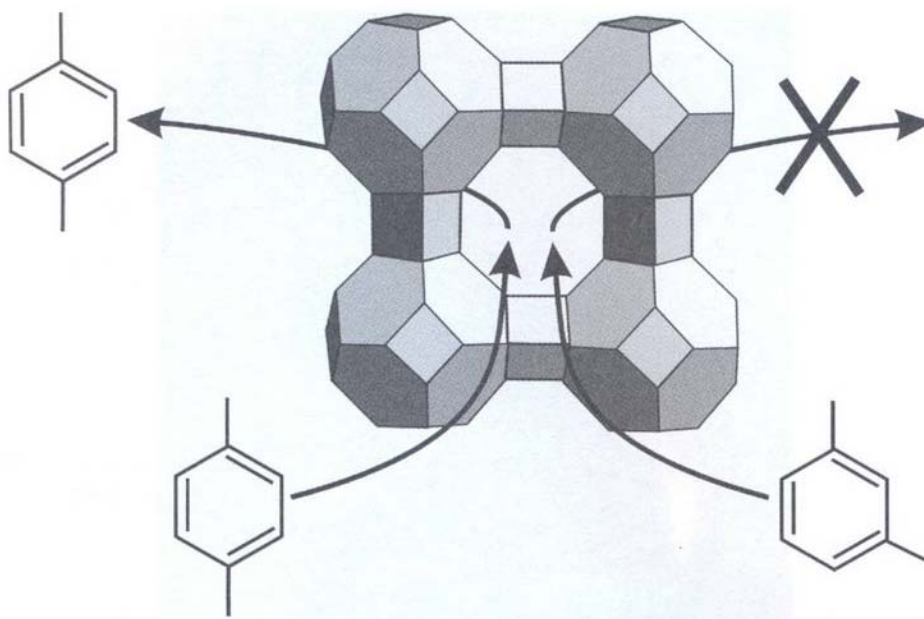


Рис. 1.9. Сборка кристаллического алюмосиликатного каркаса цеолита вокруг органической молекулы темплата, с образованием пор после его удаления. Некоторые молекулы, такие как линейный пара-ксилол, могут проходить сквозь поры, в то время как неподходящий по форме мета-ксилол не проходит.

Самосборка специально спроектированных молекулярных и кластерных строительных блоков, часто в исключительно щадящих условиях (“мягкая” химия), также привела к созданию твердых тел с открытой структурой, разнообразие которых выходит далеко за пределы возможного среди микропористых оксидов, таких как цеолиты и молекулярные сита.^{19,20} Материалы с открытым каркасом²¹ (рис. 1.10) теперь включают в себя фосфаты, цианиды, галогениды, нитриды, сульфиды и селениды металлов, а также связанные с помощью металла гетероциклические лиганды, такие как порфирины²² и бипиридилы. Разнообразие химии и структур этих материалов постоянно расширяется. Их структуры с открытым каркасом эстетически привлекательны благодаря возможности химического и стереохимического контроля при их конструировании. В большинстве случаев для соединения отдельных компонент в кристаллический каркас с объемными полостями и каналами, используется связывание “металл-лиганд”. Внутренние полости

могут составлять больше половины объема кристалла. Пустое пространство может быть занято разупорядоченным темплатом, молекулами воды или растворителя. Пустоты одного каркаса могут быть наполнены другим (или другими) независимым каркасом. Благодаря этому появляются перепутанные структуры, известные как взаимопроникающие сети^{25,26}, явление, уменьшающее удельную поверхность по сравнению с ожидаемой. Каркасы могут быть катионными, анионными или нейтральными, что позволяет селективный по форме, размеру и химии ионный обмен и адсорбцию. Соединение модулей может облегчать угловые искажения каркаса, наведенные включениями или термическим стрессом, что имеет огромное влияние на различные свойства, такие как спаривание электронов.²⁷ В результате материалы с открытым каркасом проявляют гибкость и могут расширяться, приспособляясь к абсорбированному “гостю”, что делает материал интересным для разделения, катализа и применений в сенсорики.²⁸

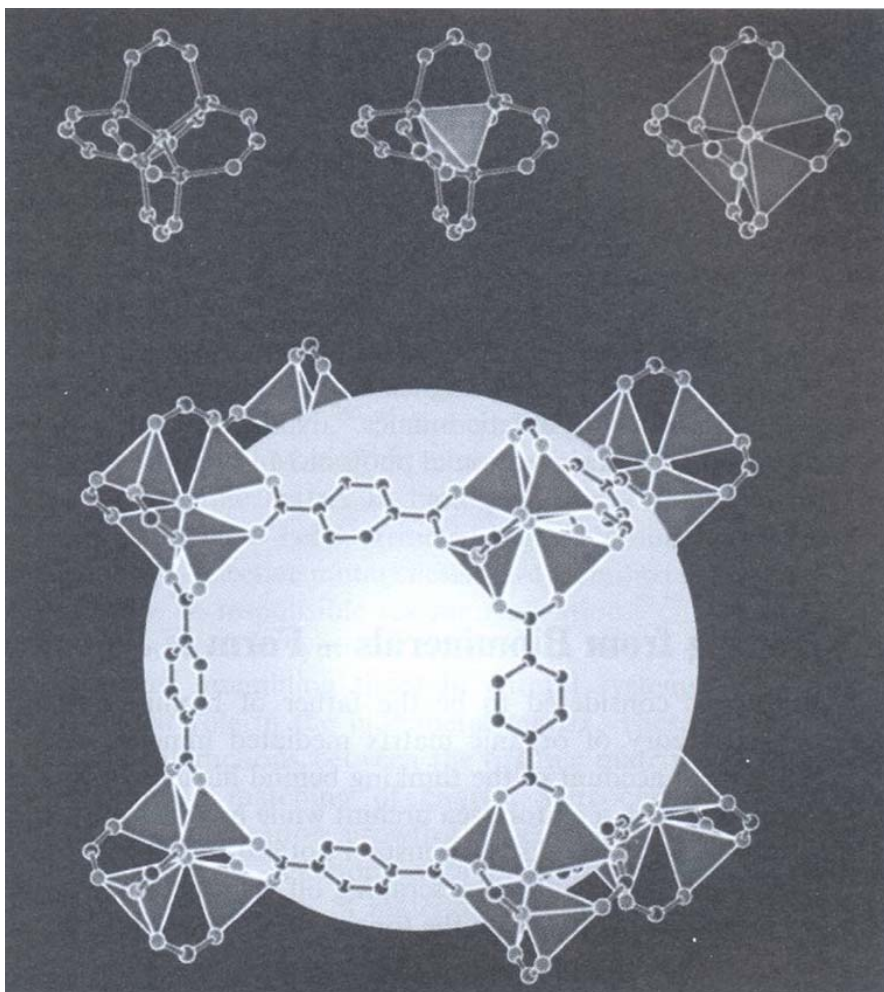


Рис. 1.10. На верхней части рисунка показан центральный кластер Zn_4 , использованный для создания каркаса с помощью соединения кластеров дикарбоксилатными связками. Образующиеся пористые твердые тела могут иметь очень большую доступную удельную поверхность, иллюстрированную большой белой сферой. (воспроизведено с разрешения [21])

Как оксидные, так и неоксидные пористые каркасы предоставляют интересные возможности для создания композитных материалов методом химии включений “хозяин-гость”²⁹⁻³¹. Гости могут быть атомами, ионами, молекулами, кластерами или полимерами. Периодические решетки каналов и полостей внутри этих пористых твердых тел позволяют сборку материалов нового типа, в качестве примера – кластеров металлов и полупроводников, проводов и сверхрешеток из них, решеток бакминстерфуллеренов (бакибол – аллотропная форма углерода, C_{60}), выстроенных в ряд хромофоров,

направленных электронно-транспортных цепей и систем, имитирующих фотосинтез.³² Нанохимия этого типа указывает путь к материалам для квантовой электроники, фотоники и хранения данных в хай-тек-устройствах.

1.15. Извлекаем урок у природы. Форма определяет функции.

Основателем науки о биоминерализации считается Хейнц Ловенстам (Heintz Lowenstam). Он первым предложил теорию минерализации на органической матрице в 70-х годах XX века.³³⁻³⁹ История его разработок включает в себя занимательные эпизоды неоднократных наблюдений за моллюсками хитонами (морскими ежами) на подводных банках Больших Багамских островов. Ловенстам обратил внимание на глубокие следы на камнях, оставленные моллюсками в процессе соскребания водорослей, их основной пищи, и пришел к выводу, что материал радулы (покрытого зубами языка хитонов) должен быть прочнее материала камня, чтобы оставлять такие следы на нем (рис. 1.11). Вернувшись в лабораторию, он обнаружил, что радула содержит включения магнетита, что доказывает механизм внутриклеточной минерализации. Несмотря на то, что понадобилось десятилетие для того, чтобы это предположение прижилось, на данный момент открытый им механизм лежит в основе процессов биоминерализации в большинстве биологических систем. В статье журнала «Science» в 1981 году Ловенстам описал около 60 минералов, имеющих биогенное происхождение, и классифицировал их согласно распределению по научным полям. Большинство биоминералов состоит из карбонатов, фосфатов и оксалатов кальция, кремнезема и оксидов железа, и в биоорганической и бионеорганической химии существует много описаний их зародышеобразования, роста кристаллов и морфологии.

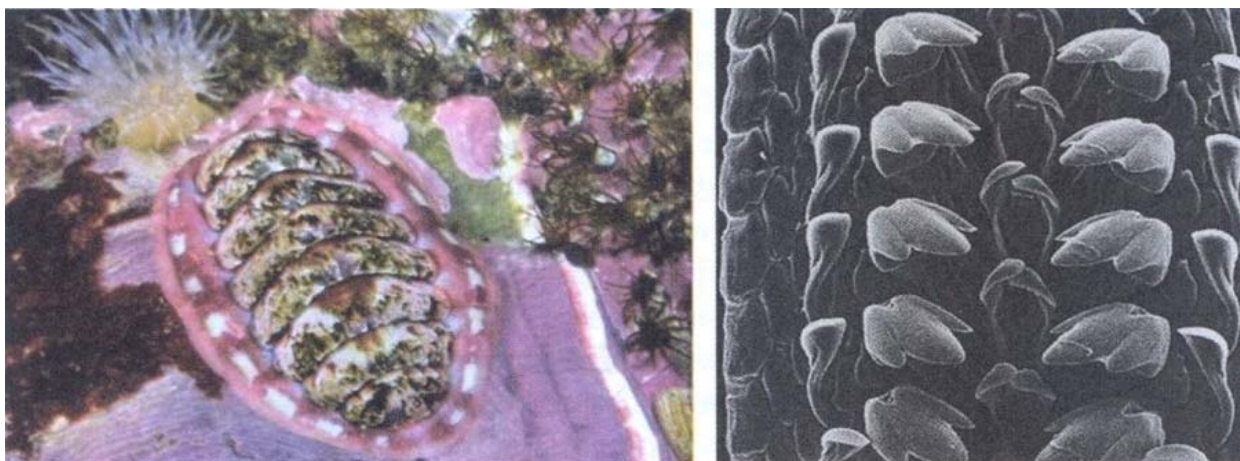


Рис. 1.11 Слева, хитон, примитивный морской моллюск. Справа, радула хитона, состоящая из биоминерализованного оксида железа, достаточно твердая, чтобы царапать покрытые водорослями камни (левое изображение опубликовано с разрешения фотографа Джона Гросса; правое изображение опубликовано с сайта www.personal.dundee.ac.uk/~amjones/chinintr.htm)

В первичных исследованиях в области биоминерализации и биомиметики исследовательскими группами Стива Винера (Steve Wiener) и Лиа Аддади (Lia Addadi)⁴⁰⁻⁴⁴, Роберта Вильямса (Robert Williams)⁴⁵⁻⁴⁷, Стефана Манна (Stephan Mann)⁴⁸⁻⁵³, Гэлена Стакки (Galen Stucky) и Дэниэла Морзе (Daniel Morse)⁵⁴⁻⁵⁷ были получены богатые сведения о роли органической матрицы в биологических и небиологических процессах минерализации. Они экстрагировали белки из биоматериалов и в результате анализа аминокислотной последовательности и селективного мутагенеза идентифицировали центры зародышеобразования, ответственные за процессы минерализации.^{58,59} Использование многих из этих белков в синтетических системах дает возможность получать кристаллы с необычными формой и морфологией, напоминающими природные⁶⁰⁻⁶⁶, и определить их роль в процессах, происходящих на биоминеральной матрице. Предполагается, что процессы зародышеобразования, роста кристаллов и формирования граней основываются на комплементарном взаимодействии между органической матрицей и минерализующими неорганическими

компонентами, использующем принципы зарядового, стереохимического и геометрического соответствия.^{49, 67-69} В сущности, органика служит шаблоном, задающим синтез биологических функциональных материалов природной формы.

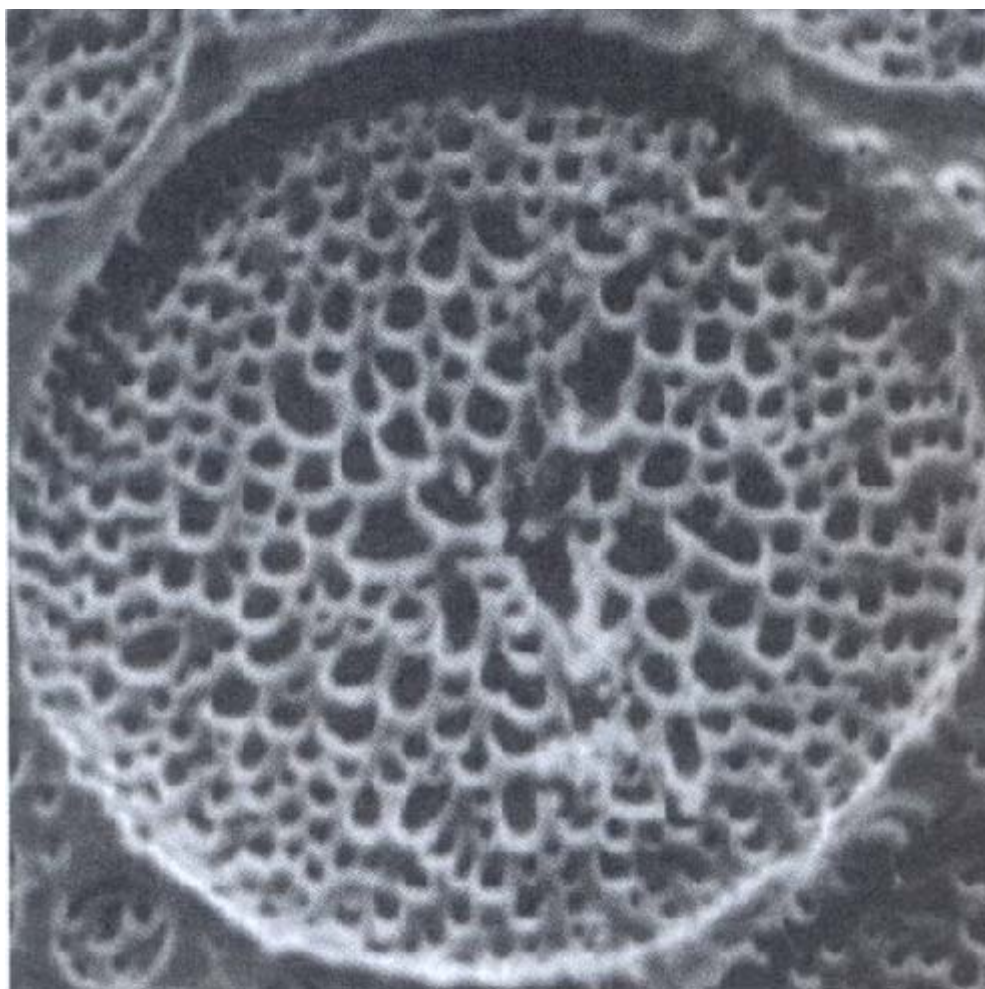


Рис. 1.12 Морфология синтетического аналога биоминеральной системы.

Как было сказано ранее, наиболее актуальная проблема в биологии - это проблема формы.^{70,71} В биоминерализации и биомиметической химии эта проблема выражается в морфогенезе, происхождении и контроле формы. Центральное место в теории минерализации занимает идея о том, что органические компоненты контролируют процесс зародышеобразования и роста, а неорганические – форму биоминералов, и именно этот процесс приводит к образованию иерархические композитные структуры с уникальными химическими и физическими свойствами (Рис 1.12)^{72,73}.

Исследования же в области биомиметической химии направлены на использование этих принципов для получения новых материалов, в которых форма определяет функциональность и применение. Природа оказалась очень скромна в своем выборе неорганических материалов, но разнообразие природных форм и назначений материалов столь широко, что лишь недавно появились серьезные попытки их синтетического воспроизведения. Химическое связывание в неорганических биоматериалах варьируется от ковалентной связи в аморфных силикатах до ионной в поликристаллических известковых структурах. Начальные стадии самоорганизации, молекулярного соответствия и зародышеобразования, которые предшествуют стадии образования формы, сравнительно просто выразить в химических терминах, в то время как механизмы образования сложных форм и возможные пути их синтетического воспроизведения не вполне ясны.

Биологические материалы обладают иерархической организацией структуры.⁷⁴ На каждом уровне преобладают характерные для него закономерности образования структуры. Для некоторых уровней организации не требуется периодичность структуры, характерная для идеального кристалла и для их описания необходимо отойти от приемов стандартной кристаллографии. Обычные кристаллы обладают ограниченным набором граней и общей закономерностью выстраивания атомов в кристаллическую решетку.⁷⁵ Особенностью биологических минералов является их удивительно изогнутая структура, поверхностные узоры и иерархическая организация. Природа первой обнаружила, как локальные взаимодействия между атомами могут нарушить принцип размещения атомов в заранее заданной последовательности с планарной симметрией и привести к дальнедействующему упорядочению и формированию кривизны кристалла. Все дело в балансе энергии: атомам энергетически выгодно находиться в классическом кристалле, пока различные взаимодействия не сделают нестандартную решетку более выгодной.

1.16. Можете ли Вы придать кривизну кристаллу?

Бернал (Bernal) показал, как для описания кристаллических структур с кривизной необходим переход от теорий полной эквивалентности и дальнего порядка в идеальном кристалле к квазиэквивалентности и ближнему порядку в биологических кристаллах.⁷⁶

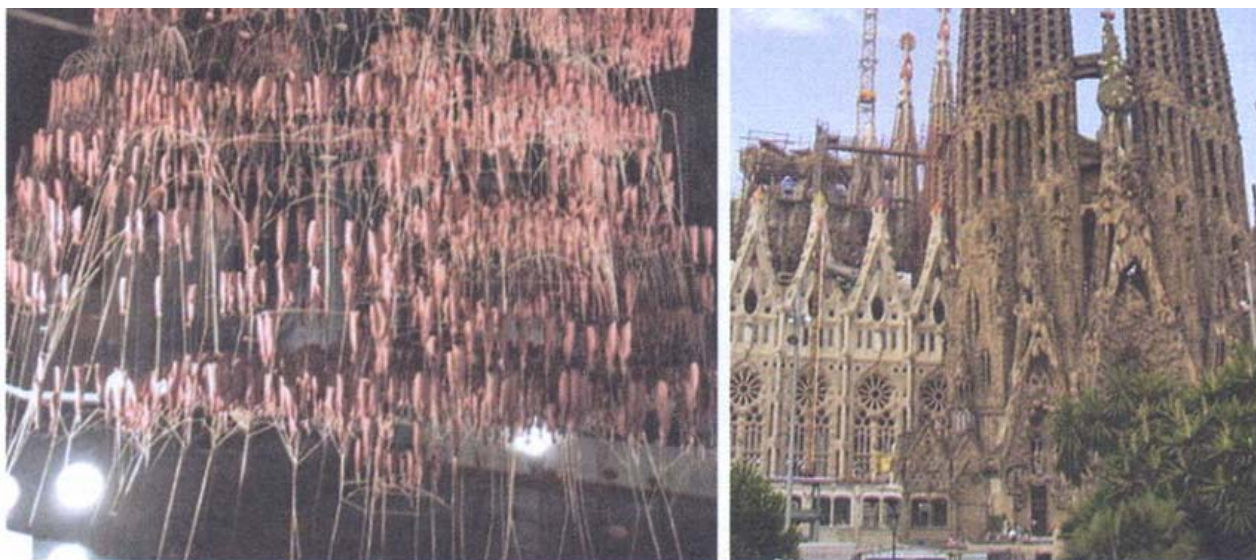


Рис. 1.13 Процесс введения изгибов в кристалл требует отступления от парадигм классической кристаллографии. Концепция минимизации поверхности была реализована известным архитектором Антони Гауди. Он использовал модель, построенную на шпатах с подвешенными к ним грузами (слева) для расчета величины изгибов, необходимых для поддержания веса массивного Собора Святого Семейства в Барселоне, справа (Левое изображение опубликовано с сайта <http://www.hawbaker.org/1/public> и правое изображение опубликовано из Википедии, свободной энциклопедии, <http://en.wikipedia.org>)

Чтобы раскрыть идею, упомянем 230 пространственных групп симметрии, определяющих число возможных путей, с помощью которых набор атомов упорядочивается в элементарной ячейке и выстраивается в бесконечную решетку, а также определяющих форму кристалла. Чтобы работать с кристаллами, чья форма не соответствует классическим кристаллографическим принципам, необходимо было отказаться от идеи, что

окружение ячеек одинаково во всем кристалле, рассмотреть способы учета искажений при оперировании методами кристаллографии и химии твердого тела. Типичным примером является флексикристаллография Маккея – математическая концепция, основанная на принципе минимизации поверхности и призванная формализовать топологию кристалла.⁷⁷ Эта концепция была реализована в архитектуре известным архитектором Антони Гауди при создании собора Святого Семейства в Барселоне (рис. 1.13)

1.17. Вездесущие решетки

В 1952 году Алан Тьюринг (Alan Turing), занимаясь визуализациями природных форм, разработал теорию, объясняющую причины спонтанного возникновения структур в системах с химическими реакциями и процессами диффузии, далеких от равновесия.⁷⁸ Теория Тьюринга дала объяснение процессов морфогенеза и дала возможность биологам-экспериментаторам предположить, что эти химические процессы могут быть ответственными за проявление сложного строения природных структур. Процесс возникновения устойчивых полос в облаках является примером неравновесного упорядочения, показывающий, что порядок может возникать и в хорошо изученных процессах химических взаимодействий. После публикации работы Тьюринга начались активные исследования в области математического моделирования структур в разнообразных биологических и небιологических системах.⁷⁹ Прекрасные примеры можно найти в книге Мейнхардта (Meinhardt) “Алгоритмическая красота морских раковин”, где пигментированные включения в раковинах моллюсков смоделированы математически с использованием дифференциальных уравнений, описывающих различные типы активации-ингибирования в процессе химических реакций и диффузии (рис 1.14).⁸⁰ В недавней книге Болла (Ball) «Самотканый гобелен»⁸¹ описано систематическое исследование

образования структур в природе, начиная от пузырей, волн, стволов и ветвей, электрических пробоев, жидкостей, зерен и заканчивая сообществами. Увлечение Болла материалами и структурами может быть воспринято как возрождение в XXI веке идей Д'Арчи Томпсона.¹¹

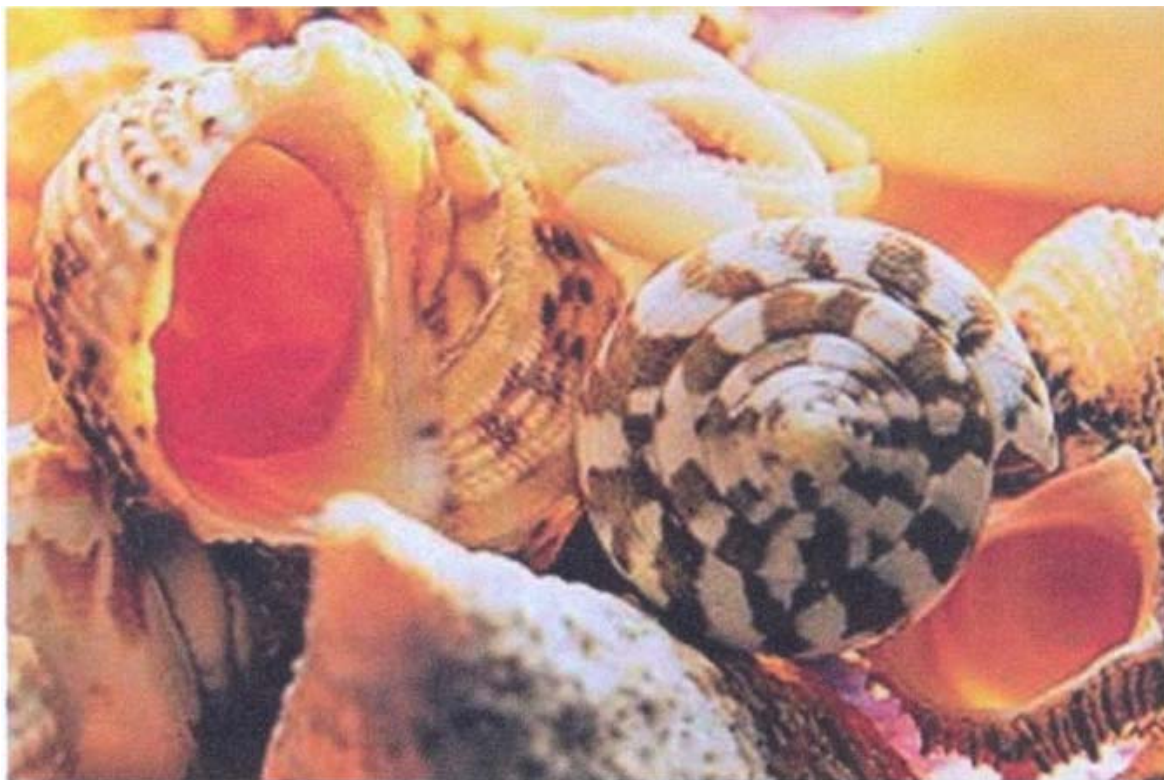


Рис. 1.14 Образование паттернов в природе: полосатая текстура морских раковин (фотография Дэниэла Гуэрина)

1.18. Природные формы в пробирке.

В своей книге «Хрустальные души» Хеккель упомянул о том, что свойства органических жидких кристаллов неким образом связаны со строением микроскелета радиолярий. Спустя век было обнаружено, что при полимеризации силикатных и фосфатных жидких кристаллов может образоваться морфология, встречающаяся также и у природных силикатов и алюмофосфатов.⁸² Такие особенности, как кривизна, иерархичность и сложность формы, присущи не только биологическим объектам, но тот факт,

что они наблюдаются в столь широком разнообразии биологических систем, делает интересной возможность их синтетического воспроизведения, в том числе с точки зрения фундаментальной науки. Однако одной информации о форме недостаточно. Точно так же как и понимание эволюции живой органической материи полагается на понимание роли ДНК и ее взаимодействия с белками на молекулярном уровне, проблема изучения биоминералов требует аналогичного понимания взаимодействия неорганических ионов, твердых веществ и органики в живой материи.

Открытие Кресджи возможности супрамолекулярного темплатного синтеза мезопористых кремнеземных материалов и его исследования синтетически созданных форм и структур, основанные на минерализации жидких кристаллов, вызвали интерес к морфосинтезу среди химиков-материаловедов.^{51, 67, 83-85} Неорганические жидкие кристаллы, особенно как уникальный пример самоорганизации и минерализации, которым они являются, предоставляют новый инструмент для улучшения понимания проблемы формы. В то время, как исследования морфогенеза были первоначально мотивированы теорией эволюции Дарвина, морфосинтез развивается с развитием технического прогресса в материаловедении. Контроль морфологии весьма важен в материаловедении, особенно для настройки механических, тепловых, акустических, магнитных, электронных, оптических и каталитических свойств материалов. Вследствие этого принцип контроля морфологии методами неорганической биомиметической химии, как ожидается, вскоре будет играть ведущую роль в разработке новых процессов, продуктов и материалов, в которых форма определяет функциональность и применение. Оценивая многообразие форм, которые могут быть синтезированы методом самосборки, мы можем систематизировать способы соединения частей, что будет полезно при проектировании наноустройств будущего. На рисунке 1.15 изображены

искусственные морские раковины, отображающие все разнообразие форм, которые можно синтезировать с помощью современной химии.

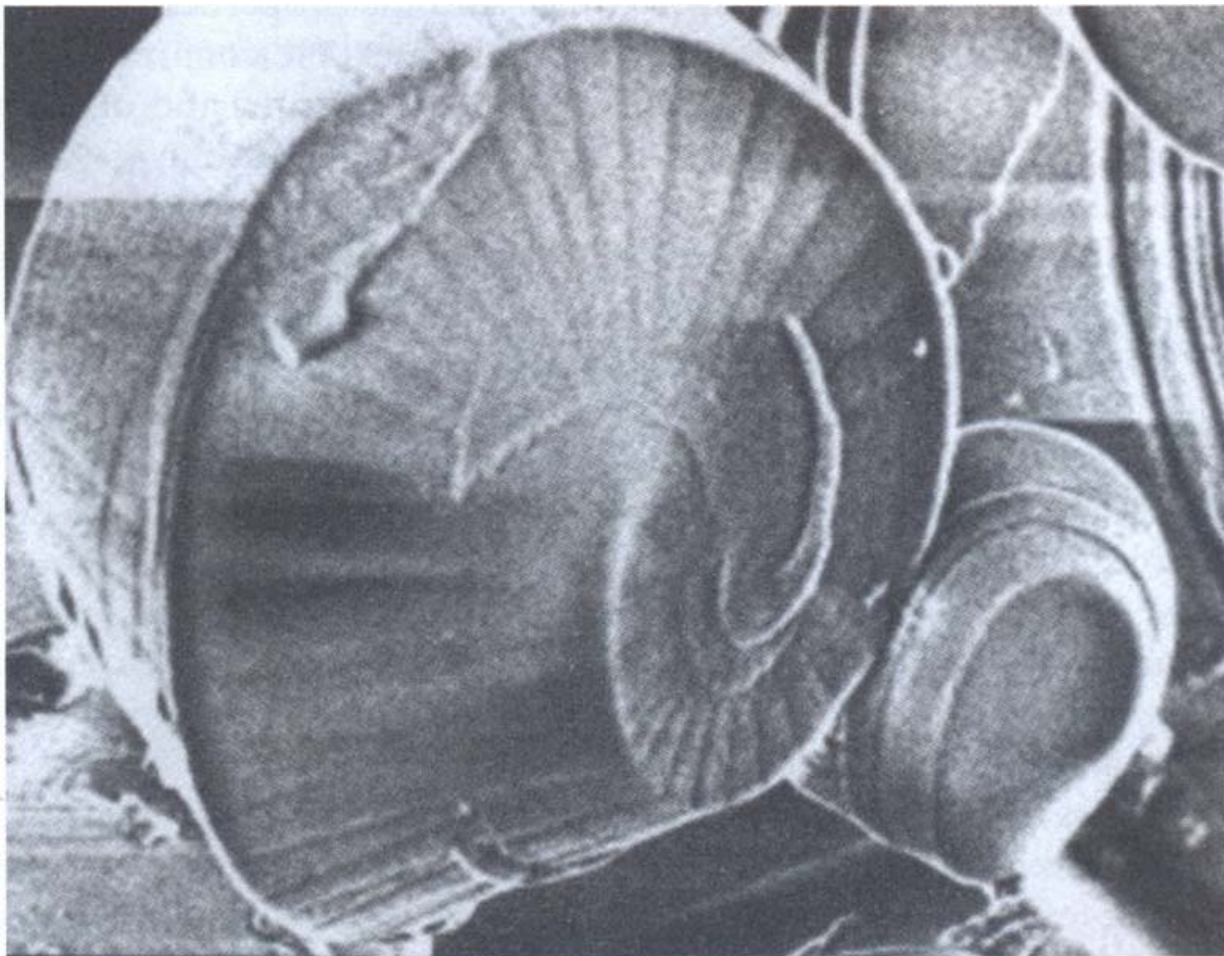


Рис. 1.15 Синтетическая морская раковина на основе алюмосиликата, синтезированного с помощью жидкокристаллического темплата.

Кресджи синтезировал мезоструктурированные неорганические частицы (размером 2-10 нм), используя полимеризацию неорганического жидкого кристалла, образованного совместной сборкой темплатирующей промежуточной фазы с неорганическим прекурсором для создания ее неорганического отпечатка. Эти исследования представили сдвиг парадигмы в химии материалов и открыли новые горизонты в области синтеза материалов, что предвещает новую эпоху открытий в мире материаловедения. Методология синтеза была обобщена, чтобы включить

разнообразные видов супрамолекулярных⁸⁶ (поверхностно-активных) и макромолекулярных⁸⁷ (блок-сополимерных) темплатов.⁸⁸ Кроме того чистые неорганические жидкие кристаллы, такие как ниобатные нанотрубки, тоже могут быть использованы в качестве темплатов.^{89,90} Этот подход позволил получить кремнеземные и кремнеорганические материалы с размером частиц в диапазоне 2-35 нм, модулированные мезоструктуры, собирающиеся из кластерных строительных блоков, композиции, включающие в себя добрую половину таблицы Менделеева, материалы с диэлектрическими, полупроводниковыми и проводниковыми свойствами, кристаллы с заданной морфологией и строением поверхности, способных охватывать все три пространственных размерности.

1.19. Способы двумерной сборки

Если мы перейдем от трехмерной самосборки материалов к двумерной, то так же обнаружим последовательный прогресс концепций и методов, лежащих в ее основе и использующих послойное осаждение одно- и многослойных пленок. Развитие этого направления исследований можно проследить по ключевым работам Лэнгмюра (Langmuir) и Блоджетт (Blodgett),⁹¹ Сагива (Sagiv), Нуццо (Nuzzo), Уайтсайда (Whitesides), Дэкера (Decher), Маллоука (Mallouk) и Маркса (Marks) по самосборке пленок с контролируемой архитектурой на воздухе, в жидкости и на твердых поверхностях. Ирвинг Лэнгмюр, работая в лаборатории компании Джeneral Электрик, расположенной в городе Скенектади, развил общую теорию адсорбции на твердых и жидких поверхностях, основанную на идее насыщения поверхности, образованной ненасыщенными химическими связями.⁹² Опираясь на теорию распространения волн лорда Релэя⁹³ и измерений “в кухонной мойке” поверхностного натяжения на границе воды и масла Поккельсом,⁹⁴ он развил так называемый метод Лэнгмюра для

определения свойств поверхностных монослоев на границе раздела вода-воздух. Анализируя полученные изотермы «давление-площадь», он подтвердил, что полученные пленки оказались однослойными, и затем определил размеры и формы органических молекул еще до прихода метода рентгеновской дифракции. Катрин Блоджетт в 1935 году провела совместные с Лэнгмюром исследования, разработала метод перенесения монослоевых пленок на различные подложки и получила многослойные пленки. Разработанная методика Лэнгмюра-Блоджетт оставалась без внимания, до окончания второй мировой войны, после чего к ней проявился большой интерес в связи с возможностью коммерческого использования всех типов тонких пленок в электронике и оптике. Это совпало с приходом транзисторов, интегральных схем, компьютерной революцией и началом движения в сторону нанотехнологии и, в конечном счете, молекулярной электроники.⁹⁵ Одним из тех, благодаря кому поднялся всемирный интерес к методу Лэнгмюра-Блоджетт, был Ганс Кун (Kuhn), начавший свою работу на исходе шестидесятых годов в университете Марбурга. Он исследовал некоторые важные аспекты, связанные с пленками, такие как стабильность, примесные уровни, возможность их создания с помощью паттернинга на молекулярном масштабе.

Метод повторного наложения монослоев ПАВ методом Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволил измерить толщину многослойных пленок. С помощью тщательного отбора структуры ПАВ и знания о взаимодействиях между различными ПАВ, стало возможным получить широкое разнообразие архитектур пленок со структурой и составом, необходимыми для практического применения.⁹⁶ ПАВ обладают амфифильностью и несут на разных концах молекулы группы с различающимися химическими свойствами, поэтому понимание химического строения подложки дает возможность одинаково хорошо предсказать, как ПАВ ориентируется на ее поверхности, и какой конец молекулы останется свободным для дальнейшего

связывания с правильно выбранным реагентом. Супрамолекулярная химия двухмерных структур предоставила доступ к ферромагнитным,⁹⁷ сегнетоэлектрическим,⁹⁸ полупроводниковым,⁹⁹ диэлектрическим,¹⁰⁰ нелинейнооптическим,^{101,102} электроактивным,¹⁰³ и светочувствительным¹⁰⁴ многослойным пленкам, в которых расстояние между активными центрами можно контролировать с точностью до долей нанометра. Такой контроль имеет принципиальное значение для понимания важных деталей эффекта комбинационного рассеивания, усиливающегося на поверхности, и некоторых аспектов переноса энергии и электронов.^{106,107}

Термическая неустойчивость, присущая пленками ЛБ органического происхождения, может быть предотвращена непосредственной фиксацией органических групп на подложке. Исследования Сагива,¹⁰⁸ пионера в этой области, показали что алкоксисиланы, несущие длинные алкильные заместители, способны прикрепляться к поверхностным гидроксильным группам и спонтанно самособираться в плотно упакованные и хорошо упорядоченные пленки. Эта методика дала возможность разработать рациональные методы для синтеза одно- и многослойных функционализированных органических поверхностей. Маркс и другие исследователи расширили этот метод для проектирования поверхностей, покрытых органическими соединениями, такими как выстроенные в ряд хромофорные слои, необходимые для генерации второй гармоники.¹⁰⁹ Маллоук применил этот метод для создания неорганических ЛБ-подобных пленок¹¹⁰ (рис. 1.16). Метод включает в себя первоначальное прикрепление α,ω -алкангидроксифосфоната к поверхности стекла или α,ω -алкантиофосфоната к поверхности золота с последующей сборкой Zr^{4+} и α,ω -бис-алканфосфонат, с образованием хорошо упорядоченных многослойных пленок органического фосфоната циркония.

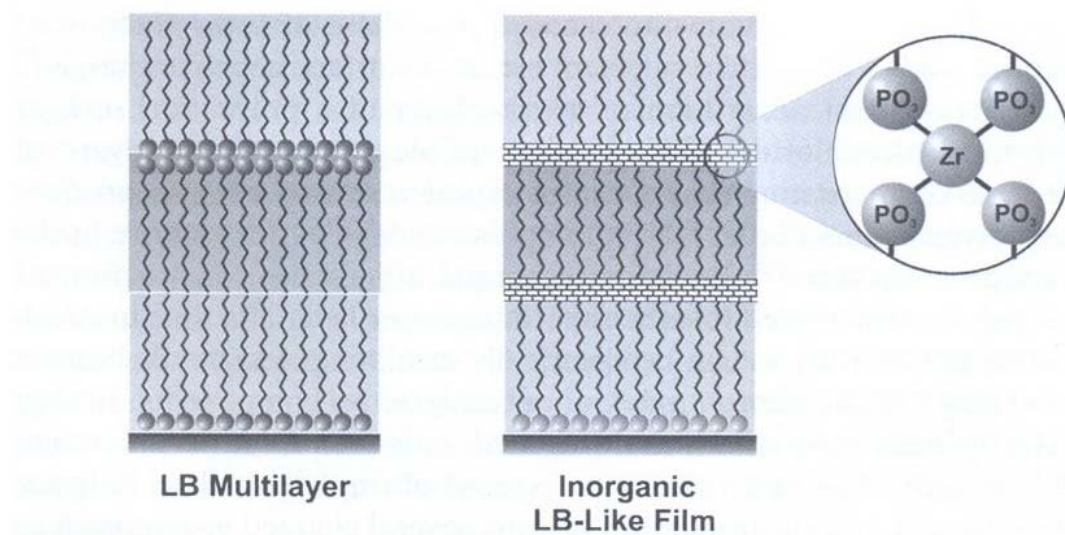


Рис. 1.16. Пленки Ленгмюра-Блоджетт образуются в процессе повторяющегося наложения амфифильных слоев (слева); Неорганические ЛБ-подобные пленки могут быть синтезированы из ионов металла и дифосфонат-ионов (справа)

Самособранные ЛБ-пленки этого типа проявляют более высокую термическую и механическую устойчивость чем их органические ЛБ-аналоги. Эта методика позволяет точно контролировать толщину пленок, пористость, расположение алкильных заместителей, природу связывающего иона металла и расстояние между активными центрами. Множество методов получения слоев, основанных на неорганических ЛБ-пленках, дало возможность реализовать многочисленные процессы и устройства, такие как разделение оптических изомеров, генерацию второй гармоники, направленный перенос электронов и хемосенсоры.

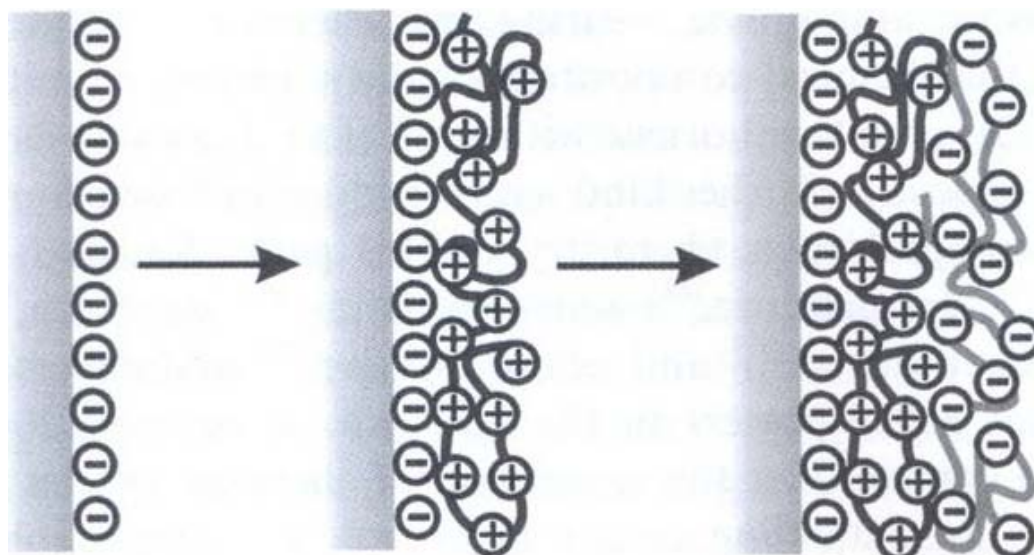


Рис. 1.17 Итерационное послойное формирование электростатически взаимодействующих полислоев, полученных поочередным погружением в растворы поликатионов и полианионов.

Дэкер развил простой и элегантный, но в тоже время чрезвычайно мощный метод получения многослойных полимерных пленок с заданной архитектурой, основанный на послойной самосборке противоположно заряженных полиэлектролитов для создания электростатически связанных сверхрешеток.¹¹¹⁻¹¹⁴ (рис. 1.17) Метод начинается с прикрепления слоя праймера, такого как 3-аминопропилтриметоксисилан, к поверхностным гидроксильным группам стекла или кремния. В водном растворе аминогруппы протонируются и слой праймера приобретает положительный заряд. Это способствует адсорбции полианионов, например полистиролсульфоната, из раствора с образованием монослоя. Процесс адсорбции полианиона на поверхности праймера, и как следствие, образования двойного электрического слоя из-за диссоциации в водной фазе некоторого количества противоионов, служит для образования достаточного избытка отрицательного заряда¹¹⁵ на поверхности, что позволяет образоваться, в свою очередь, положительно заряженному монослою из катионов, к примеру, полиаллиламингидрохлорида. Этот метод осаждения

чередующихся противоположно заряженных монослоев полиэлектролитов может быть многократно повторен для получения многослойных полимерных пленок с впечатляющей степенью упорядочения на периоде повторения.¹¹⁶ Методика Дэкера позволила создать функциональные полиэлектролитные сверхрешетки, в которых индивидуальный полимер может обладать диэлектрическими, полупроводниковыми, или металлическими свойствами, а так же содержать фоточувствительные, окислительные и восстановительные, или оптически активные компоненты. Дальнейшие же исследования показали, что на самом деле этот метод обладает еще большей гибкостью, чем ранее считалось. Материалы для слоев не ограничиваются полимерными электролитами и могут включать любые структурные фрагменты, несущие разные типы заряженных групп, к примеру различные типы коллоидов,¹¹⁷ вирусы¹¹⁸ и макромолекулярные белки.¹¹⁹ Универсальность метода построения полислоев представляет большой научный и технологический интерес.¹²⁰

Расширяя область исследования, Маллоук¹²¹⁻¹²³ и др.¹²⁴ применили послойную методику Дэкера для самосборки электростатических сверхрешеток, составленных из расщепленных пластинок слоистых фосфонатов, оксидов или сульфидов металлов в комбинации с полимерами и кластерами, координационными соединениями и бионеорганикой.

Именно химия самособирающихся материалов обеспечивает простой и элегантный путь сборки неорганических и органических компонент в многослойные композитные пленки с контролируемой толщиной, что подразумевает целый ряд возможных применений. Например, после введения монодисперсных нанокластеров золота между тонкими слоями оксидов был получен одноэлектронный транзистор, проявляющий кулоновскую блокаду.¹²⁵ С помощью этого метода можно также увеличить диэлектрическую проницаемость тонких оксидных пленок, используемых для создания затворов следующего поколения в полевых транзисторах, что

способствует их дальнейшей миниатюризации и увеличению частоты. Другим любопытным приложением дизайна электростатических сверхрешеток является использование для защиты поверхностей от абразивных воздействий. Это было достигнуто с помощью покрытия поверхности ультратвердым композитным наноламинатным, созданным чередованием монослоев коллоидного диоксида циркония и полиаллиламингидрохлорида.¹²⁶ Эти прочные органико-неорганические композитные пленки были получены в режиме медленной последовательной сборки со строгим контролем состава.

1.20. Самособирающиеся монослои и мягкая литография

Нуццо обратил внимание, что длинноцепочечные алкантиолы проявляют способность к самосборке на поверхности золота и образуют высокоупорядоченные пленки - самособирающиеся монослои (ССМ).^{127,128} Уайтсайтс расширил методику получения ССМ и разработал метод мягкой литографии.¹²⁹ Эта методика основана на использовании эластомера из полидиметилсилоксана (ПДМС) с нанесенным узором в качестве маски, штампа или формы. Этот относительно простой процесс позволяет получать узоры и структуры высокого качества шириной от 5 до 500 нанометров, в двух или трех измерениях, чего невозможно достичь фотолитографией. Изображение 1.18 показывает квадратные капли окрашенной воды, форма которых поддерживается гидрофобными линиями, нанесенными по границам.¹³⁰ Стратегия Уайтсайда по приданию формы и структуры материалам на различных масштабах и в различном числе измерений охватывает химические принципы самосборки, темплатной сборки и кристаллического дизайна, а также техники микроконтактной печати и микроформования с помощью мягкой литографии. Этот метод является альтернативой обычной фотолитографии, у которой есть минимальное

разрешение, обусловленное дифракцией фотонов. Это преимущество существенно, потому что для миниатюризации в фотолитографии необходимо уменьшать длину волны облучения, что чревато резким увеличением себестоимости синтеза и усложнением установок. Мягкая литография лишена этого недостатка, но для нанесения узора на подложку ПДМС необходим предварительно изготовленный шаблон. Обычно это делается с помощью штампа, полученного фотолитографией, что распространяет на мягкую литографию ограничения, связанные с традиционной литографией, однако штамп с большим разрешением может быть получен с помощью электронного пучка, ультрафиолетовой или рентгеновской литографией и, с недавнего времени, методом *dip-pen* литографии. Даже несмотря на то, что такой процесс дорог, штамп может быть многократно использован, и стоимость в пересчете на одну копию оказывается невысокой. Мягкая литография дает возможность получать топологически сложные трехмерные объекты для микромашин и электросхем, может быть приспособлена для широкого круга материалов и различных методов модификации поверхности.

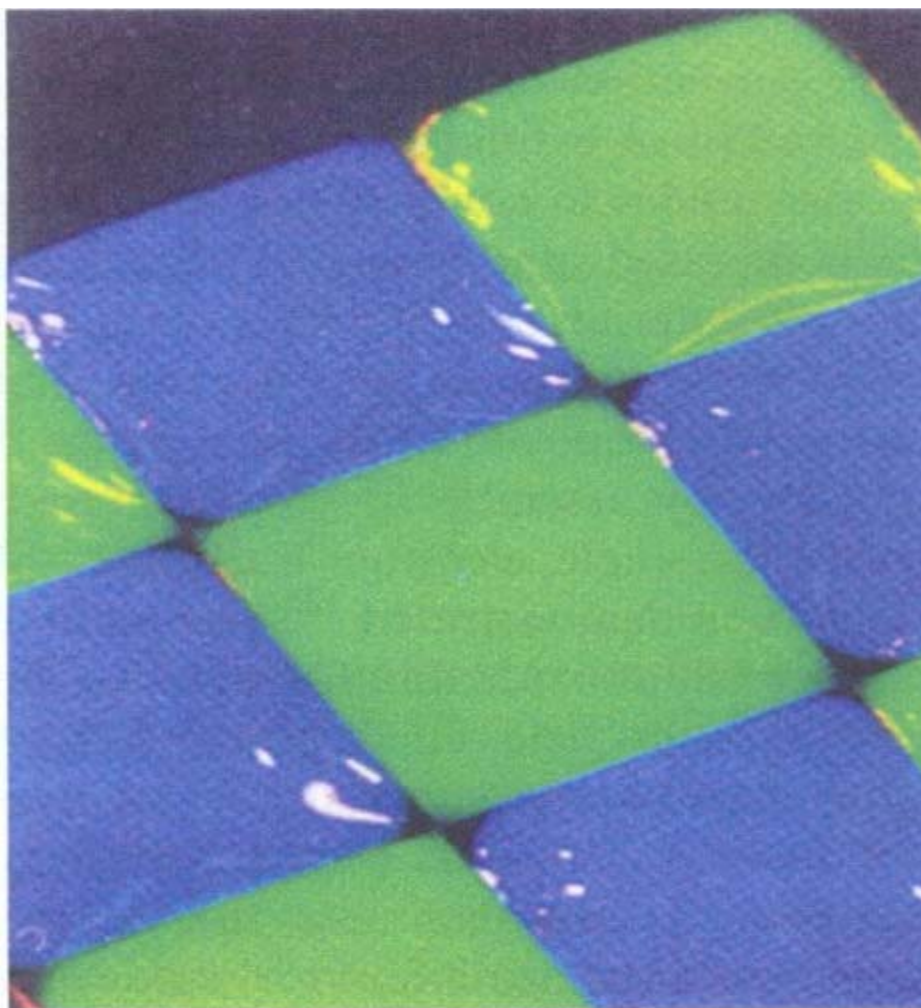


Рис. 1.18 Капли воды квадратной формы, полученные с помощью мягкой литографии [130]

Мягкая литография легкодоступна для химиков, заинтересованных в использовании надежных, удобных и недорогих методов для модификации плоских и искривленных поверхностей органическими, полимерными, жидкокристаллическими, керамическими и биологическими структурами. Исследования Уайтсайда иллюстрируют большой потенциал мягкой литографии в широкой области применения: от микроэлектроники до оптики, от микроанализа до сенсоров, от микроэлектромеханических систем до цитологии. Очевидно, что применение мягкой литографии в самых различных областях химии для быстрого и дешевого модифицирования и структурирования поверхности материалов будет увеличиваться в

ближайшем будущем. Она является неотъемлемым разделом химии самосборки материалов следующего тысячелетия.

1.21. «Умные» кластеры

Самосборка органических монослоев на плоских поверхностях аналогична сборке на монодисперсных нанокластерах, искривленных собратях плоской поверхности. В этих системах зародышеобразование, рост и стабилизация нанокластеров достигается с помощью покрытия органическими лигандами, ПАВами и полимерами. Идея модификации поверхности кластеров органикой прослеживается еще с работ Стейджервальда (Steigerwald) и Бруса (Brus). Они получали нанокристаллы халькогенидов металлов с узким распределением по размерам в обратных мицеллах и стабилизировали их покрытием поверхности тиолятами.¹³¹ Бентзон (Bentzon) также показал, что термическое разложение пентакарбонилжелеза в присутствии олеиновой кислоты приводит к покрытым ПАВ нанокластерам оксида железа,¹³² с настолько высокой монодисперсностью, что они спонтанно собирались в двух- и трехмерные кластерные сверхрешетки. Магнитные свойства суперпарамагнитных и ферромагнитных пленок, построенных из сверхрешеток покрытых нанокластеров, представляют большой интерес для разработки магнитных носителей информации большой емкости. Теоретически, каждый нанокристалл в решетке может кодировать бит информации, что приближает возможную плотность записи к теоретическому пределу.¹³³

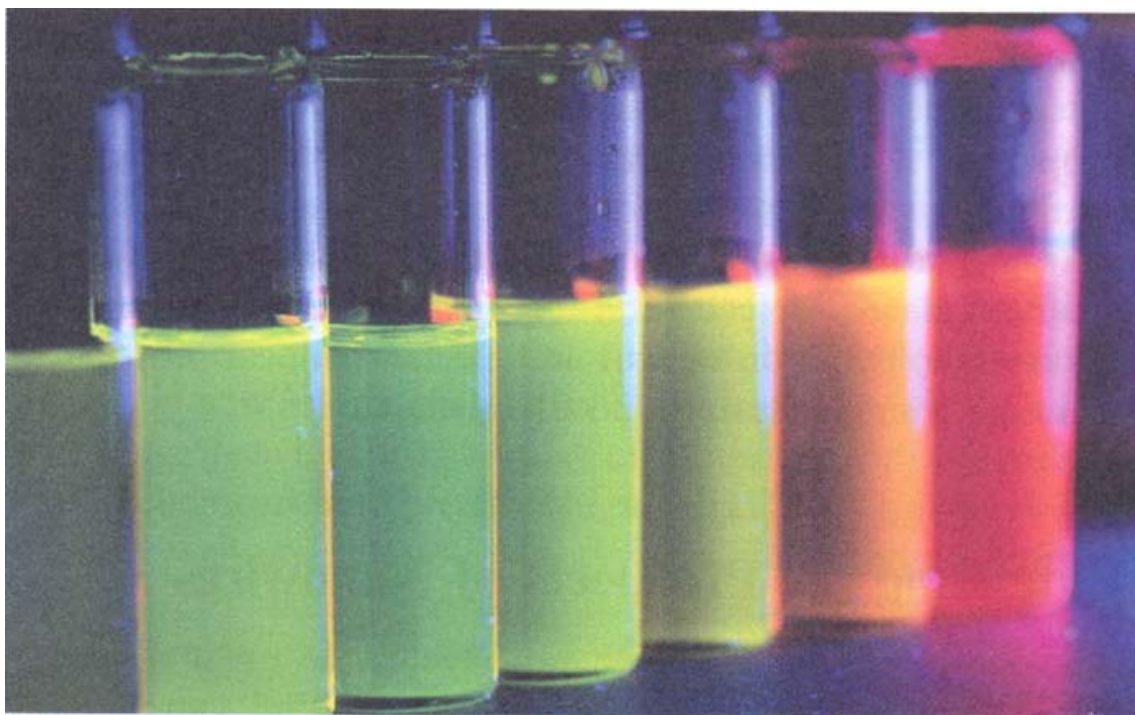


Рис. 1.19 Растворы наночастиц CdSe различных размеров в УФ свете, показывающие зависимость спектральных характеристик от размера (с разрешения профессора Д.Д. Сколза)

Эти достижения стали основой для красивых серий экспериментов исследовательских групп Бауэнди (Bawendi) и Аливисатоса (Alivisatos) по зародышеобразованию и росту монодисперсных нанокристаллов галогенида кадмия и цинка, покрытых фосфиноксидными ПАВ.¹³⁴ Высочайший контроль размеров кристаллов и ширины распределения, часто в пределах толщины одноатомного слоя, был достигнут контролированием процессов зародышеобразования и роста кристаллов с помощью фосфиноксида, использованного одновременно как растворитель двойного назначения и покрывающего агента (рис. 1.19).

Также было обнаружено, что применение подходящего растворителя позволяет эффективно разделить полидисперсные образцы на фракции с исключительно узким распределением по размерам посредством постепенного добавления высаживающей добавки. Нанокристаллические

пленки, полученные на основе ССМ¹³⁵ и сверхрешетки нанокристаллов,¹³⁶ могут быть получены по вышеупомянутой методике синтеза. Доступ к покрытым полупроводниковым нанокристаллам с контролируемым размером открывает целый кладезь новых возможностей в исследованиях свойств нанокристаллов. Они включают в себя установление масштабных законов для физических свойств нанокристаллов,^{137,138} таких как температуры плавления,¹³⁹ фазовые переходы,¹⁴⁰ энергии фотонов и электронов¹⁴¹ и времена магнитной релаксации. Также открывается возможность разработки электролюминесцентных устройств на основе нанокристаллов,^{142,143} одноэлектронных транзисторов^{144,145} и изучению наномонокристаллов с помощью оптической микроскопии ближнего поля¹⁴⁶ и лазерной сканирующей конфокальной спектроскопии.^{147,148} Немаловажно, что эти исследования с большей вероятностью могут привести к биологическому применению, в первую очередь, для введения селективных флуоресцентных меток в биологических материалах с помощью интенсивно излучающих полупроводниковых кристаллов A^2B^6 с подходящими функциональными группами на поверхности.¹⁴⁹ Специфические места биологических образцов можно пометить этим новым классом «неорганических красителей». Они обладают существенными преимуществами благодаря узкой спектральной области излучения, высокому выходу люминесценции и значительной фотохимической стабильности по сравнению с ныне используемыми метками из органических красителей.

Коллоиды золота не столь новы. Около двух столетий Майкл Фарадей получал их интенсивно окрашенные растворы восстановлением тетрахлорзолотой кислоты черным фосфором.¹⁵⁰ Затем в 50 годах XX века в качестве восстановителя была использована лимонная кислота, которая используется до сих пор.^{151,152} Тем не менее, Вайман¹⁵³ и Вэттен¹⁵⁴, проводя восстановительный синтез с межфазным переносом и аэрозольно-кластерно-лучевой синтез, соответственно, изучили трехмерные аналоги двумерных

самособирающихся слоев на металлических поверхностях и открыли путь к современной химии покрытых алкантиолятом нанокластеров золота. Эта работа привела к разработке более совершенных синтетических методов получения высокомонодисперсных систем с достаточно узким распределением для кристаллизации в хорошо упорядоченные структуры, такие как проволоки, кольца, моно- и многослойные пленки и кристаллы,¹⁵⁵ а также инвертированные коллоидные кристаллы с помощью разнообразных темплатных и структурирующих методов.¹⁵⁶ Многочисленные исследования уточнили размерные физические зависимости¹⁵⁷ и поведение этих нанокластеров золота.¹⁵⁸ Некоторые интересные свойства включают в себя предпочтительные (магические) размеры и формы кластеров, огранки кластеров, межкластерное связывание цепей покрывающих алкантиолатов, дефекты и переходы типа порядок-беспорядок переходы покрытых кластеров суперкристаллов, КРЭ в оптических и электрохимических свойствах, перенос заряда через одиночные кластеры и поведение, свойственное ОЭТ.¹⁵⁹

1.22. Перспектива нанопроволок

Либер (Lieber), Янг (Yang) и Ксиа (Xia) сделали семимильные шаги в синтезе полупроводниковых и металлических нанопроволок на основе парофазного синтеза и синтеза в растворе.¹⁶⁰ Варьированием таких характеристик, как длина, диаметр, легирование, структура поверхности, заряд и функциональность можно получить широкое разнообразие композиций из нанопроволок. Часто эти нанопроволоки встречаются в виде ориентированных монокристаллов. У монокристаллических кремниевых нанопроводов были обнаружены КРЭ зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра. Появляется интересная новая область химии, связанная с экспериментальными полупроводниковыми устройствами, основанными на конструкциях из одиночных и скрещенных нанотрубок. На настоящее время

получены экспериментальные нанопроволочные устройства с функциями, аналогичными диодам, транзисторам, светодиодам, логическим схемам, лазерам и сенсорам.

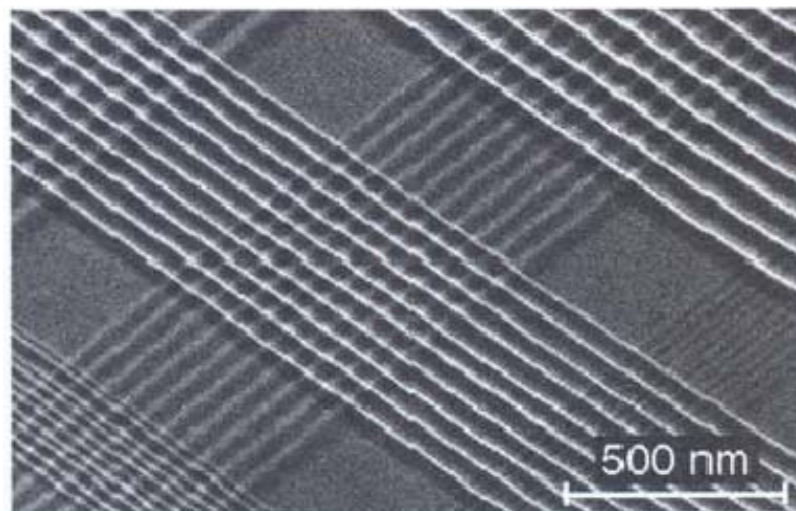


Рис. 1.20 Сверхмалые массивы проволок смолы, полученные на темплате сверхрешетки [161]

Большие надежды возлагают на нанопроволочные строительные блоки, способные к самосборке с образованием структур, обладающих требуемой функцией. Эти технологии могут послужить основой наноразмерной электроники, оптоэлектроники и фотонных схем с чрезвычайно большой плотностью структурных элементов. Такую плотность структурных элементов можно получить только в случае, если расстояние между нанотрубками будет тоже нанометрового порядка, что недавно было достигнуто Хэтом, Либером, Роджерсом и Виллиамсом с использованием как метода “снизу вверх”, в данном случае направленной самосборки, так и микрообработкой (“сверху вниз”), что описано более подробно в пятой главе. Массивы скрещенных нанопроволок, полученные Хэтом и др. с помощью направленной самосборки, показаны на рис. 1.20.¹⁶¹

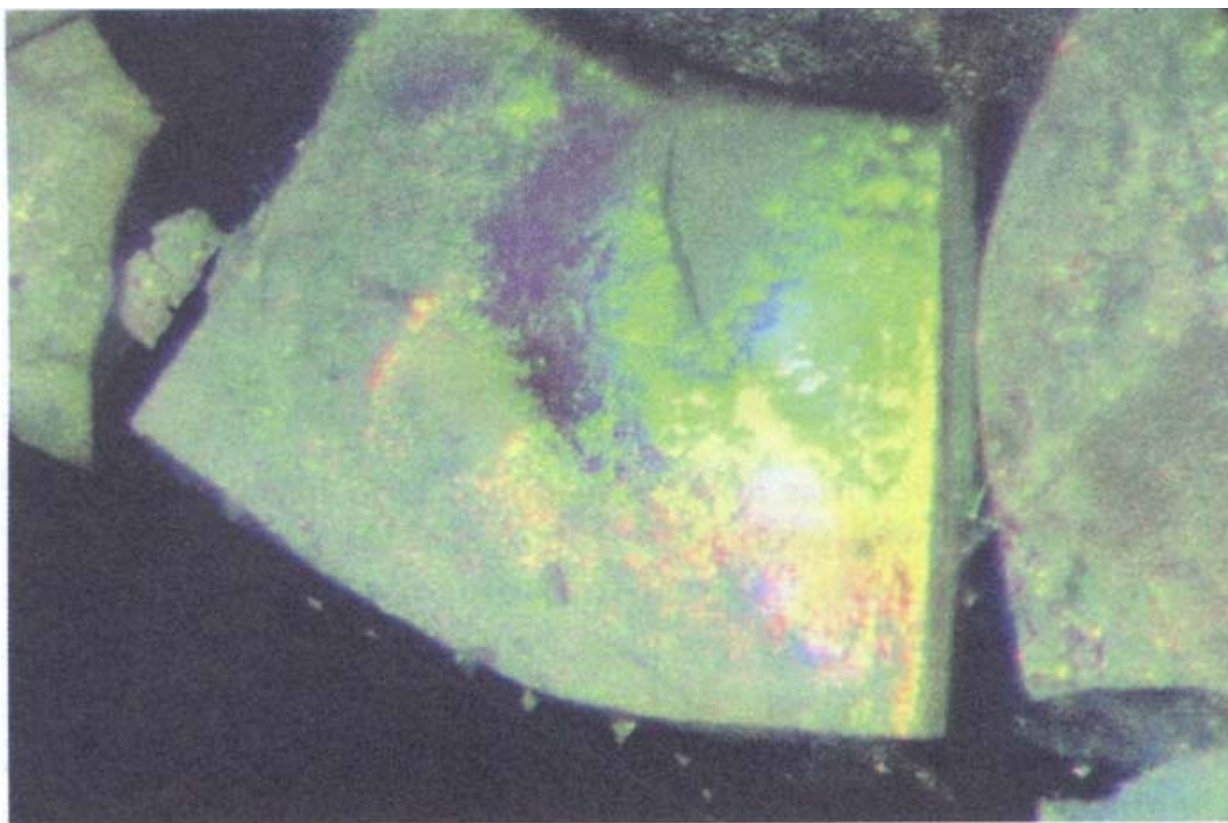


Рис. 1.21 «Обращенный опал», фотонный кристалл, полученный из диоксида титана, темпированного массивом полистирольных сфер [165]

1.23. Вынужденные коллоиды

Самосборка материалов распространилась далеко за десятинанометровую (*микро?*) черту с появлением синтезированных микросфер с исключительно высокой моносферностью (отклонение около 2-3%).¹⁶² Возможность получать моносферные латексные и кремниевые микросферы с диаметром 50 нм – 3 мкм с помощью гетерогенной полимеризации в эмульсиях¹⁶³ и золь-гель метода¹⁶⁴ открыла возможность создания нового класса материалов с широким спектром применения в химии и физике (рис. 1.21).¹⁶⁵ Они могут быть кристаллизованы в хорошо упорядоченные коллоидные кристаллы, пленки и узоры, которые можно использовать в качестве темплатов для создания обращенных кристаллов весьма различных составов. Одним из самых привлекательных свойств

является периодичность диэлектрических свойств кристаллической решетки, придающая свойства трехмерных фотонных кристаллов, оптических аналогов электронных полупроводников.¹⁶⁶ Гигантский интерес к ним появился, когда была осознана возможность создания на их основе миниатюрных оптических устройств для полностью оптических цепей в телекоммуникациях. Коллоидный и инвертированные коллоидные кристаллы предоставляют и многие другие потрясающие возможности, появляющиеся благодаря их упорядоченной пористой структуре и “структурной цветности”, возникающей не благодаря поглощению света хромофорами, но вследствие интерференции электромагнитных волн на периодической микроструктуре. К их числу относятся солнечные батареи с усиленным светопоглощением, батарейки, меняющие цвет при разрядке, химические сенсоры с многоцветными указателями и цветные дисплеи толщиной с бумажный лист.

Коллоидные кристаллы и пленки можно получить стоксовским осаждением,¹⁶⁷ электрофорезом¹⁶⁸ или самосборкой с помощью упаривания растворителя.¹⁶⁹ Для получения как плотноупакованных, так и неплотноупакованных коллоидных кристаллических пленок применяется микросферная эпитаксия на литографически микроструктурированном субстрате.¹⁶⁹ Кристаллизация микросфер в однослойные пленки используется для литографического структурирования поверхностей¹⁷⁰ и литографии проецирования,¹⁷¹ когда микроформы¹⁷² и поверхностный рельеф¹⁷³ способствуют сборке микросфер с контролем размера, морфологии и ориентации коллоидных кристаллов.¹⁷⁴

С целью синтезировать материал из мезопористого кремнезема, спроектированный на микронном уровне, была применена комбинация методов супрамолекулярного темплатирования на основе ПАВ, ССМ и структурирование с помощью мягкой литографии микроформования в капиллярах.¹⁷⁵ Материалы подобного типа проявляют иерархический

порядок и структурную организацию на нано- и микрометровом размерном уровне.

Синтез иерархически упорядоченных материалов подобного типа был поднят на более высокий уровень структурной сложности благодаря использованию эффективной комбинации микроштампования с коллоидными кристаллами и темплатом из тройного блок-сополимера (рис. 1.22).^{176,177} Микроканалы использовались для направления осаждения микросфер, чтобы, в свою очередь, направить образование упорядоченного фазового-разделенного на микроуровне триблок-сополимера,¹⁷⁸ и этот полимер в итоге направлял образование упорядоченного оксида. Эта стратегия синтеза дала возможность получать неорганические материалы с микронным структурированием периодических макропористых кристаллов со стенками, состоящими из упорядоченных мезопористых оксидов кремния, титана и ниобия. В этом случае мы имеем дело с неорганической золь-гель блок-сополимерной мезофазой (10 нм),¹⁷⁹ включенной в междоузлия решетки латексных сферических структур (100 нм) на декорированной подложке (1000 нм), и в итоге получаем композитный органо-неорганический материал с иерархической структурой и упорядочением на трех различных масштабах.

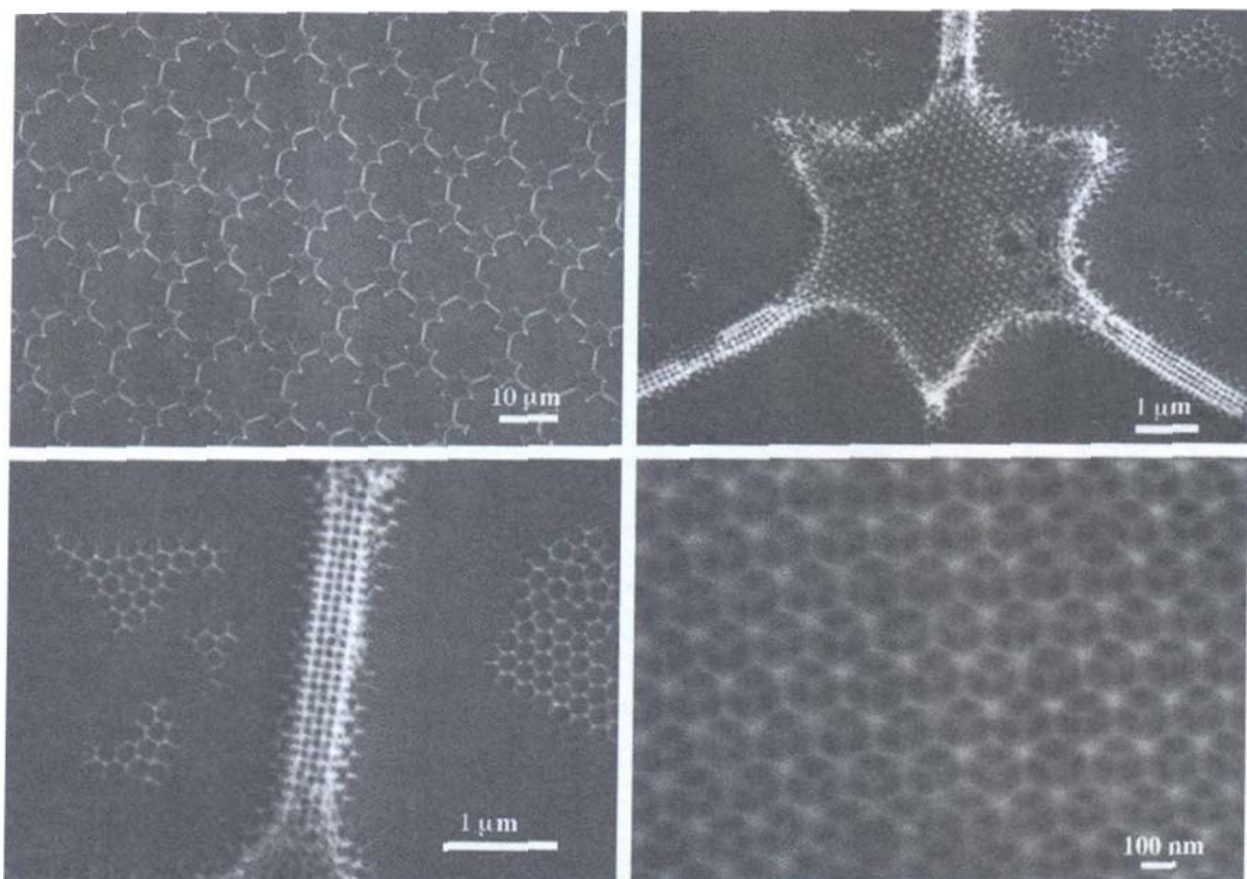


Рис. 1.22 Иерархически упорядоченный оксид - с помощью комбинации микроканалов, микросфер и блок-сополимерной темплатции

Структурирование с помощью мягкой литографии и использование темплата коллоидного кристалла на нескольких уровнях размера дает возможность получать сложно текстурированные структуры, которые до этого не знала химия материалов. Но это не повод для гордости, поскольку именно иерархия такого уровня отличает биоминеральные конструкции Природы. Это можно увидеть, к примеру, в тончайшем орнаменте микроскелетов одноклеточных морских организмов диатомей. Здесь Природа тоже использует органические “формы” и темплаты, чтобы создать и украсить кремнезем на нескольких масштабах длины. На микрофотографии диатомеи *Symbela Mexicana* иерархическая структура четко видна (рис. 1.23) Кремниевые гребни имеют около 1000 нм в длину, они пронизаны 100-нанометровыми упорядоченными макропорами и 10-нанометровыми мезопорами.

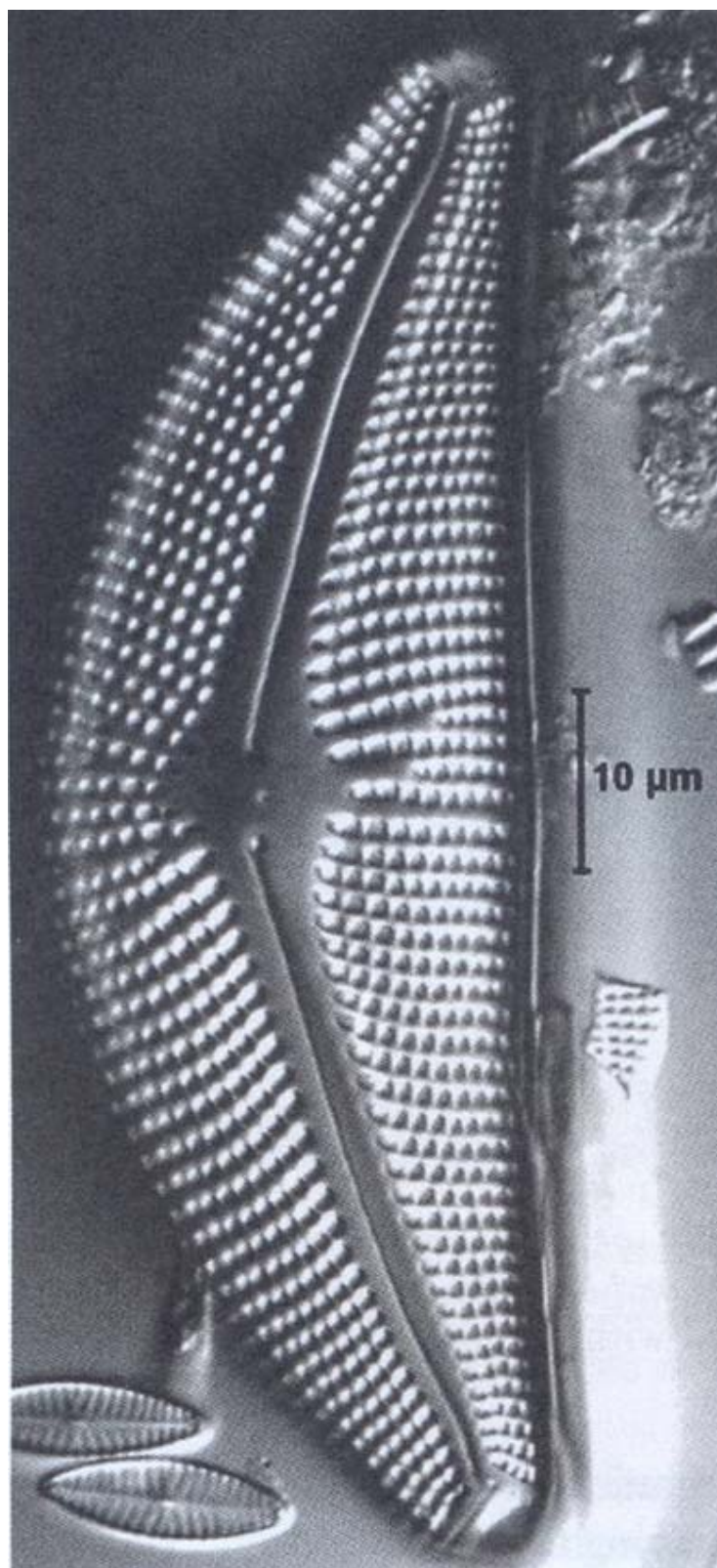


Рис. 1.23 Микроструктура кремниевых диатомей, *Cymbella Mexicana*, оптический микроскоп (с сайта www.datom.acnatsci.org/AlgaeImag)

Вид этих совершенных сооружений внушает почтение, поскольку мы сравниваем их с нашими грубыми, хотя и тоже впечатляющими, попытками воспроизвести их. В тоже время они показывают нам, чего мы можем достигнуть однажды, воодушевляют нас и подталкивают к все большим научным высотам.¹⁸⁰

1.24. Самосборка на мезоуровне

Продолжая тему масштабов самосборки, будет интересно рассмотреть недавние удивительные примеры трехмерной самосборки геодезических объектов миллиметровых размеров, и понять, почему исследования этой области важны для науки и где она может найти применения в будущем. На настоящий момент микрообработка, основанная на фотолитографии является исключительно двухмерной технологией. Новые технологии для будущей микроэлектроники, микроэлектромеханических устройств, оптоэлектроники, фотоники (фотонных кристаллов с запрещенной зоной), биомиметических структур и компьютеров с нейронной архитектурой, требуют применения трехмерной микрообработки.

Пока что примитивные, но в то же время поворотные эксперименты по трехмерной самосборке стали творческой комбинацией трех методов синтеза, а именно: (а) сферическое темплирование на капле жидкости в другой, не смешивающейся в ней; (б) капиллярная самосборка на границе раздела между сферической каплей и окружающей взвесью золотых шестиугольных пластинок с центральным отверстием, внутренние стенки которого были сделаны гидрофильными или гидрофобными покрытием кремнеземом и алкантиолами, соответственно, и (с) сваривание золотых шестиугольников в механически прочный "микро-геодезический" купол с помощью микроэлектроосаждения серебра (рис. 1.24). Хотя эти открытые сферические структуры, полученные этим методом, получены из объектов без

практического применения, они доказывают действенность концепции возможности получения топологически сложных трехмерных микроструктур с помощью самосборки.¹⁸¹

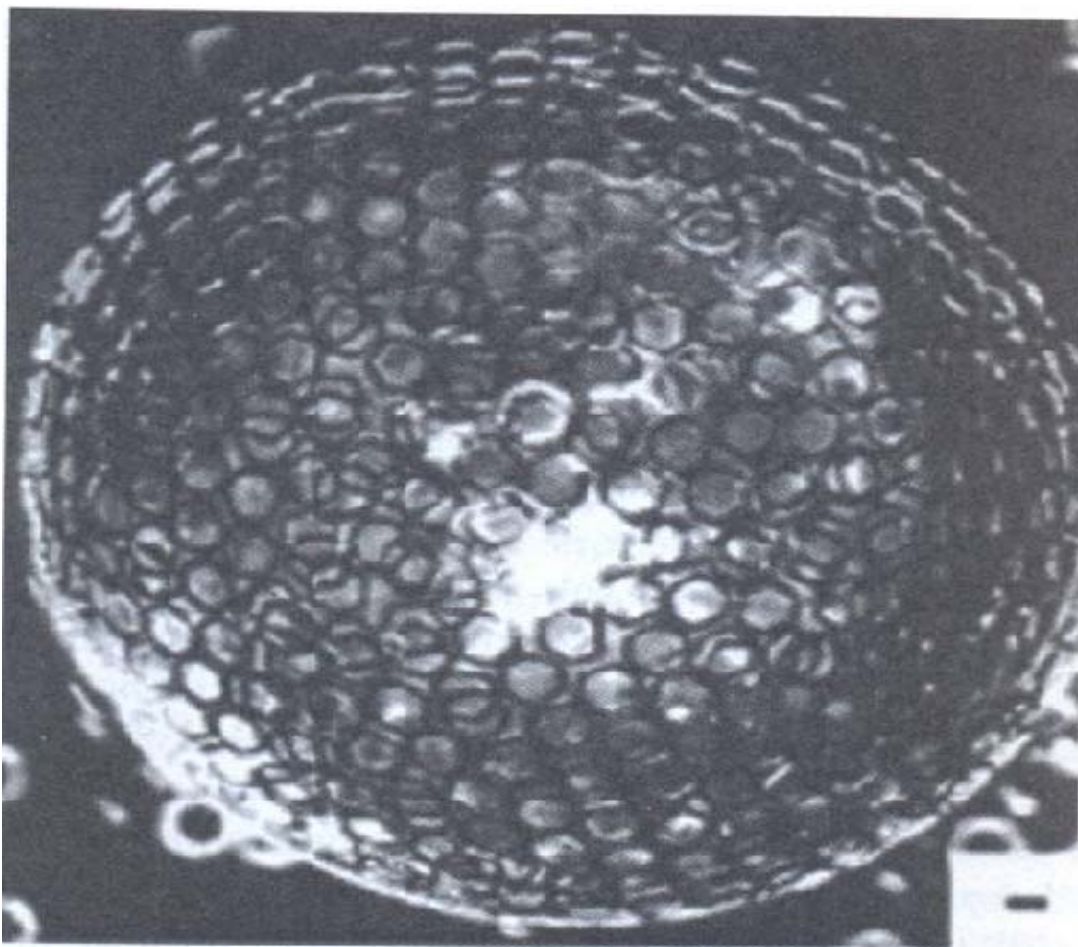


Рис. 1.24 Геодезический купол микронного размера, полученный самосборкой из капли воды в гептане, шкала в 1 мкм [181]

Перспективность этого подхода требует использования индивидуальных объектов или их комплексов, способных спонтанно упорядочиваться и создавать связи друг с другом и с окружающим миром, образуя полностью интегрированные и пригодные к использованию электрические, оптические, химические или механические системы. Выдающиеся результаты группы Уайтсайда, убедительно доказавшие реализуемость этого принципа, повсеместно встречаются в литературе и будут рассмотрены в следующих частях книги.

Очевидно, что после работ Хартинга, Хеккеля и Томпсона набор инструментов в химии самосборки существенно дополнился. Новоприобретенные возможности синтеза материалов с иерархической структурой, построенных из отдельных блоков с контролируемым строением поверхности, зарядом и функциональностью дают надежду, что в ближайшем будущем будет возможно получать компоненты полностью интегрированных и функциональных электронных, оптических, механических, флюидных и химических систем с помощью самосборки в параллельных процессах и на всех масштабах.

1.25. Самосборка материалов для интегрированных систем

Простые, элегантные и эффективные методы самосборки в настоящее время комбинируют с мощными методами неорганической химии и химии твердого тела с целью получения структур и композитов с недостижимыми ранее свойствами, составом и морфологией. Это упрощает чисто синтетический подход к получению иерархически упорядоченных систем с компонентами, интегрированными на различных шкалах длин. С помощью объединения самосборки и микрообработки стало возможным комбинирование органики, неорганики и полимеров с четким назначением каждого компонента для получения материалов с заданными свойствами, которые могут быть интегрированы в электронные, фотонные, механические, аналитические и химические системы для нанотехнологий будущего.¹⁸² Причиной большого интереса в этой области является тезис о том, что все сложные системы в биологии, физике, инженерии и химии построены по принципу иерархии: малые элементы собираются в большие, которые в свою очередь упорядочиваются в более высоком масштабе. Процесс построения системы продолжается до тех пор, пока не будет достигнут высший уровень структурной иерархии.

Родовой чертой всех интегрированных систем является сборка компонентов в некоторую архитектуру, выполняющую определенную задачу. Клетки высших растений содержат фотосинтезирующие хлоропласты (иерархические устроенные «солнечные батареи» клетки) и АТФ-синтезирующие митохондрии (иерархически устроенные преобразователи энергии), что является, возможно, одним из самых впечатляющих примеров интегрированных биохимических систем. Аналогично, атомы в элементах компьютера собраны в изоляторы, полупроводники, металлы и легирующие добавки. Они образуют затворы, активные слои, истоки, стоки, спаи, металлические проводники и контакты. Эти элементы, в свою очередь, являются становятся основой для создания транзисторов, диодов, конденсаторов интегрированных схем. Миллионы этих строительных блоков составляют электрические цепи и платы для интегрированных микроэлектронных систем. Примерами известных химических интегрированных схем являются гетерогенные катализаторы, фотоэлектрохимические ячейки, твердотельные литиевые батареи, водород-кислородные топливные ячейки, мгновенные цветные фотопленки, сенсоры и наполнители для хроматографии.

Способность органических, неорганических и полимерных материалов, самоорганизоваться на всех размерных шкалах и пространственных измерениях вывело синтетическую химию на уровень структурной сложности, приближающийся к таковому в биологии и инженерной физике. Стало возможным разрабатывать синтетические стратегии организации, структурирования и соединения функциональных химических компонентов и получать доселе неосуществимые архитектуры. Наглядным примером является сборка тонкопленочного диода Зенера (Zener) из токопроводящих полимеров и полупроводниковых кластеров;¹⁸³ одноэлектронного транзистора типа Металл-Диэлектрик-Металл Нанокластер-Диэлектрик-Металл (MINIM),¹⁸⁴ многоцветного пикселя из полупроводящего

нанокристаллического люминесцентного полимерного светодиода, контролируемого варьированием напряжения;¹⁸⁵ состоящего из одного пластика диода на основе полевого транзистора;¹⁸⁶ литий-ионные батареи с перезаряжаемым электродом на основе нанопластинчатого оксида графита.¹⁸⁷ (рис. 1.25). Эти немногочисленные и ранние примеры демонстрируют синтетическую мощь и гибкость самосборки материалов как подхода к интегрированным системам.

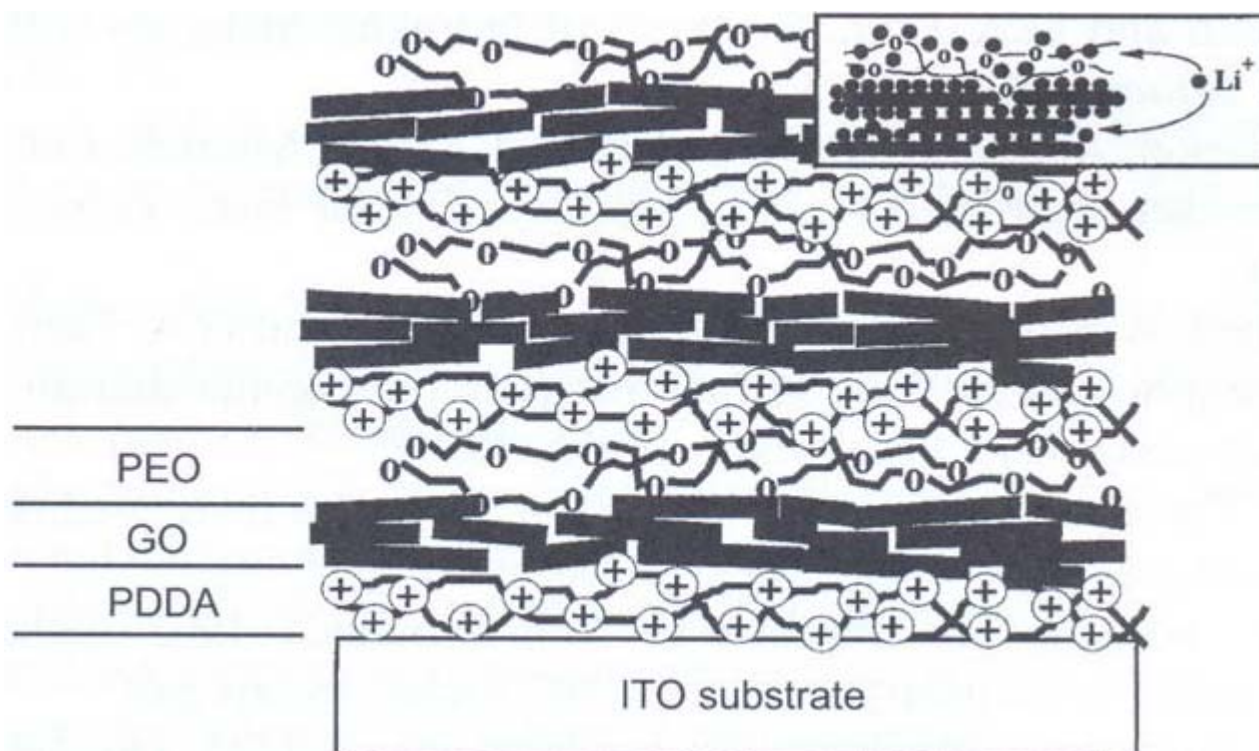


Рис. 1.25 Послойная самосборка литиевой батареи¹⁸⁷

В последующих главах парадигма самоорганизующихся материалов будет расширена с помощью описания различных классов наноразмерных строительных элементов со ссылками на оригинальные исследования в литературе, в которых химия строительных блоков различного масштаба используется для получения новых и удивительных архитектур. Эти новые архитектуры, порой недостижимые иными средствами, обладают удивительным соотношением структуры, свойств и применений, которое

может привести к применению в новой нише в мире материалов следующего тысячелетия..

Список литературы

1. A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, 271, 933.
2. J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim. Germany, 1995.
3. J.M. Lehn, Supramolecular chemistry, *Science*, 1993, 260, 1762.
4. Stein, S.W. Keller and T.E. Mallouk, Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis, *Science*, 1993, 259, 1558.
5. P. Harting, *Natuurkd. Verh. Koninkl. Acad.*, 1873, 13, 1.
6. F. Wohler, On the artificial production of urea, *Ann. Pltys. Client.*, 1828, 12, 253
7. S. Mann and G.A. Ozin, Synthesis of inorganic materials with complex form, *Nature*, 1996, 382, 313.
8. E. Haeckel, *Art Forms in Nature*, Prestel-Verlag, Munich, 1998.
9. E. Haeckel, translated by A.L. Mackay, *Crystal souls. Forma*, 1999, 14, 1-146.
10. S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough and G.A. Ozin, Lamellar aluminophosphates with surface patterns that mimic diatom and radi-olarian microstructures, *Nature*, 1995, 378, 47.
11. D.W. Thompson, *On Growth and Form*, complete revised edition; Dover Publications, New York, 1992, p. 708.
12. These thoughts are outlined in Emil Fischer's 1902 Nobel speech: www.nobel.se/chemistry/laureates/1902/fischer-lecture.pdf.
13. R.M. Barrer, Zeolite synthesis: an overview, *NATO AS/ Ser., Ser. C: Math. Phys. Sci.*, 1988, 231 (*Surf. Organomet. Chem.: Mol. Approaches Surf. Catal.*), 221.
14. R.M. Barrer, Zeolite inclusion complexes, *Inclusion Compd.*, 1984, 1, 191.
15. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, Ordered

mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359, 710.

16. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.

17. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1146.

18. E.M. Flanigen, Zeolites and molecular sieves: a historical perspective, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, Vol. 137 (*Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd edn.), p. 11.

19. A.K. Cheetham, G. Ferey and T. Loiseau, Open-framework inorganic materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 3268.

20. O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 2003, 423, 705.

21. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402, 276.

22. M.E. Kosal, J.H. Chou, S.R. Wilson and K.S. Suslick, A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins, *Nat. Mater.*, 2002, 1, 118.

23. N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, Advances in the chemistry of metal-organic frameworks, *Crvst. Eng. Commun.*, 2002, 4, 40\.

24. O.M. Yaghi, H.L. Li, C. Davis, D. Richardson and T.L. Groy. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids, *Ace. Chem. Res.*, 1998, 31, 474.

25. S.R. Batten, Coordination polymers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2001, 5, 107.

26. M. Fujit. Y.J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi and JC. Ogura, Inter-penetrating molecular ladders and bricks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7287.

27. G.J. Haider, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray and J.D. Cashion, Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material, *Science*, 2002, 298, 1762.
28. P.H. Dinolfo and J.T. Hupp, Supramolecular coordination chemistry and functional microporous molecular materials, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3113.
29. O.M. Yaghi, G.M. Li and H.L. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, 1995, 378, 703.
30. Stein, Advances in microporous and mesoporous solids-highlights of recent progress, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 763.
31. F. Schuth and W. Schmidt, Microporous and mesoporous materials, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 629.
32. M.W. Anderson, J.M. Shi, D.A. Leigh, A.E. Moody, F.A. Wade, B. Hamilton and S.W. Carr, The confinement of buckminsterfullerene in one-dimensional channels, *Chem. Commun.*, 1993, (6), 533.
33. H.A. Lowenstam, Goethite in radular teeth of recent marine gastropods, *Science*, 1962, 137, 279.
34. K.M. Towe, H.A. Lowenstam and M.H. Nesson, Invertebrate ferritin: occurrence in Mollusca, *Science*, 1963, 142, 63.
35. H.A. Lowenstam, Opal precipitation by marine gastropods (Mollusca), *Science*, 1971, 171, 487.
36. H.A. Lowenstam, Lepidocrocite, an apatite mineral, and magnetite in teeth of chitons (Polyplacophora), *Science*, 1967, 156, 1373.
37. H.A. Lowenstam and D.P. Abbott, Vaterite, mineralization product of the hard tissues of a marine organism (Ascidacea), *Science*, 1975, 188, 363.
38. H.A. Lowenstam, Minerals formed by organisms, *Science*, 1981, 211, 1126.
39. H.A. Lowenstam and S. Weiner, On biomineralization, Oxford University Press, Oxford, UK, 1989.
40. L. Addadi and S. Weiner, Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1985, 82, 4110.

41. L. Addadi and S. Weiner, Control and design principles in biomineralization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 153.
42. G. Failini, S. Albeck, S. Weiner and L. Addadi, Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules, *Science*, 1996, 271, 67.
43. L. Addadi and S. Weiner, Biomineralization: crystals, asymmetry and life, *Nature*, 2001, 411, 753-755.
44. L. Addadi, E. Beniash and S. Weiner. Assembly and mineralization processes in biomineralization: strategies for forming biological composite materials, *Supramol. Org. Mater. Des.*, 2002, 1
45. R.J.P. Williams, An introduction to biominerals and the role of organic molecules in their formation, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B: Biol. Sci.*, 1984, 304, 411.
46. S. Mann, J.P. Hannington and R.J.P. Williams, Phospholipid vesicles as a model system for biomineralization, *Nature*, 1986, 324, 565.
47. C.C. Perry, J.R. Wilcock and R.J.P. Williams. A physicochemical approach to morphogenesis: the roles of inorganic ions and crystals, *Experientia*, 1988, 44, 638.
48. E. Dujardin and S. Mann, Bio-inspired materials chemistry. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 775.
49. S. Mann, The chemistry of form, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3392.
50. S. Mann, Biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Biomimetic Materials Chemistry*, VCH, New York, NY, 1996, pp. 1-40.
51. S. Mann and G. Ozin, Synthesis of inorganic materials with complex form, *Nature*, 1996, 382, 313.
52. S. Mann, D.D. Archibald, J.M. Didymus, T. Douglas, B.R. Heywood. F.C. Meldrum and N.J. Reeves, Crystallization at inorganic-organic interfaces: biominerals and biomimetic synthesis, *Science*, 1993, 261, 1286.
53. S. Mann, Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, 1993, 365, 499.
54. M. Fritz, A.M. Belcher, M. Radmacher, D.A. Walters, P.K. Hansma. G.D.

- Stucky, D.E. Morse and S. Mann, Flat pearls from biofabrication of organized composites on inorganic substrates, *Nature*, 1994, 371. 49.
55. J.N. Cha, K. Shimizu, Y. Zhou, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka. T.J. Deming, G.D. Stucky and D.E. Morse, Learning from biological systems: novel routes to biomimetic synthesis of ordered silica structures, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 2000, 599 {*Mineral. Nat. Synth. Biomater.*}, 239.
56. J.N. Cha, G.D. Stucky, D.E. Morse and T.J. Deming, Biomimetic synthesis of ordered silica structures mediated by block copolypeptides, *Nature*, 2000, 403, 289.
57. H.C. Lichtenegger, T. Schoeberl, M.H. Bartl, H. Waite and G.D. Stucky, High abrasion resistance with sparse mineralization: copper biomineral in worm jaws, *Science*, 2002, 298, 389.
58. M.A. Cariolou and D.E. Morse. Purification and characterization of calcium-binding conchiolin shell peptides from the mollusk, *Haliotis rufescens*, as a function of development, *J. Comp. Physiol. B*, 1988, 157, 717.
59. X.Y. Shen, A.M. Belcher, P.K. Hansma, G.D. Stucky and D.E. Morse, Molecular cloning and characterization of lustrin A, a matrix protein from shell and pearl nacre of *Haliotis rufescens*, *J. Biol. Chem.*, 1997, 272, 32472.
60. N. Kroger, R. Deutzman and M. Sumper, Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanosphere formation, *Science*, 1999, 286. 1129.
61. G. He, T. Dahl, A. Veis and A. George, Nucleation of apatite crystals in vitro by self-assembled dentin matrix protein 1, *Nat. Mater.*, 2003. 2. 552.
62. Y.C. Liou, A. Tocilj, P.L. Davies and Z.C. Jia, Mimicry of ice structure
63. by surface hydroxyls and water of a beta-helix antifreeze protein, *Nature*, 2000, 406, 322.
64. Berman, L. Addadi and S. Weiner, Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals: a study of intracrystalline proteins. *Nature*, 1988. 331, 546.
65. J.N. Cha, K. Shimizu. Y. Zhou, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky and D.E. Morse, Silicate in filaments and subunits from a marine sponge direct the

- polymerization of silica and silicones in vitro, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1999, 96, 361.
66. G. Falini, S. Albeck, S. Weiner and L. Addadi, Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 1996, 271, 67.
 67. A.M. Belcher, X.H. Wu, R.J. Christensen, P.K. Hansma, G.D. Stucky and D.E. Morse, Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusc-shell proteins. *Nature*, 1996, 381, 56.
 68. G.A. Ozin, Morphogenesis of biomineral and morphosynthesis of bio-mimetic forms, *Ace. Chem. Res.*, 1997, 30, 17.
 69. G.K. Hunter, Interfacial aspects of biomineralization, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1996, 1, 430.
 70. L.A. Estroff and A.D. Hamilton, At the interface of organic and inorganic chemistry: bioinspired synthesis of composite materials, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3227.
 71. B.C. Goodwin, The life of form. Emergent patterns of morphological transformation. *C.R. Acad. Sci., Ser. Iff*, 2000, 323, 15.
 72. B.C. Goodwin. What are the causes of morphogenesis? *Bioessays*, 1985, 3(1), 32.
 73. B. Bensaude-Vincent, H. Arribart, Y. Bouligand and C. Sanchez, Chemists'and the school of nature, *New J. Chem.*, 2002, 26, 1.
 74. M. Sarikaya, H. Fong, D.W. Freeh and R. Humbert, Biomimetic assembly of nanostructured materials, *Mater. Sci. Forum*, 1999, 293 {*Bioceramics*}, 83.
 75. National Research Council. *Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology*, National Academy Press, Washington, DC, 1994.
 76. C. Giacovazzo, G. Artioli, D. Viterbo and G. Ferraris, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 2002.
 77. J.D. Bernal, Symmetry and genesis of form. *J. Mol. Biol.*, 1967, 24, 379; J.D. Bernal and C.H. Carlisle, Range of generalized crystallography. *Sov. Phys. Cryst. USSR*, 1969, 13, 811.
 78. A.L. Mackay, Flexicrystallography: curved surfaces in chemical structures,

Curr. Sci., 1995, 69, 151.

79. A.M. Turing, The chemical basis of morphogenesis. *Bull. Math. Biol.*, 1990, 52, 153. (Reprinted from: A.M. Turing, Chemical basis of morphogenesis, *Trans. Roy. Soc.*, 1952, B237, 37.)

80. J.N. Weiss, Z.L. Qu and A. Garfinkel, Understanding biological complexity: lessons from the past, *FASEB J.*, 2003, 17, 1

81. H. Meinhardt. *The Algorithmic Beauty of Seashells*, Springer, Berlin, 1995.

82. P. Ball. *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature*, Oxford Press, Oxford, 2001.

83. N. Coombs, D. Khushalani, S. Oliver, G.A. Ozin, G.C. Shen, I. Sokolov and H. Yang, Blueprints for inorganic materials with natural form: inorganic liquid crystals and a language of inorganic shape, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, 1997, 3941.

84. S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough and G.A. Ozin, Lamellar aluminophosphates with surface patterns that mimic diatom and radiolarian microskeletons, *Nature*, 1995, 378, 47.

85. H. Yang, N. Coombs and G.A. Ozin, Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica, *Nature*, 1997, 386, 692.

86. S.M. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, C.T. Kresge and G.A. Ozin, Formation of hollow helicoids in mesoporous silica: supramolecular origami, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 1427.

87. J. Rathousky, M. Zúkalová and A. Zúkal, Supramolecular templating: a new strategy for the synthesis of mesoporous molecular sieves, *Chem. Listy*, 1997, 91, 413.

88. C. Goltner-Spickermann, Nanocasting of lyotropic liquid crystal phases for metals and ceramics, *Colloid Chem. 1 Top. Curr. Chem.*, 2003, 226, 29.

89. Stein, in: *The Role of Surfactants and Amphiphiles in the Synthesis of Porous Inorganic Solids*, J. Texter ed., Marcel Dekker, New York, 2001. p. 819.

90. F. Camerel, J.C.P. Gabriel and P. Batail, Synthesis of a mesoporous composite material prepared by the self-assembly of mineral liquid crystals, *Chem. Commun.*,

2002, 17, 1926.

91. J.C.P. Gabriel, F. Camerel, B.J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail, Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets, *Nature*, 2001, 413, 504.

92. G.G. Roberts, Langmuir-Blodgett films, *Con temp. Phys.*, 1984, 25, 109.

93. www.nobel.se/chemistry/laureates/1932/langmuir-lecture.html.

94. www.nobel.se/physics/laureates/1904/strutt-bio.html.

95. M.E. Derrick, Profiles in chemistry: Agnes Pockels, 1862-1935, *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 1030.

96. R.P. Feynman, famous "Plenty of room at the bottom" speech: www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html.

97. H. Kuhn, Present status and future prospects of Langmuir-Blodgett film research, *Thin Solid Films*, 1989, 178, 1.

98. C. Mingotaud, C. Lafuente, J. Amiell and P. Delhaes, Ferromagnetic Langmuir-Blodgett film based on Prussian blue, *Langmuir*, 1999, 15, 289.

99. A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin and A. Zlatkin, Two-dimensional ferroelectric films, *Nature*, 1998, 391, 874.

100. K.K. Kan, G.G. Roberts and M.C. Petty, Langmuir-Blodgett film metal-insulator semiconductor structures on narrow-band gap semiconductors. *Thin Solid Films*, 1983, 99, 291.

101. CD. Fung and G.L. Larkins, Planar silicon field-effect transistors with Langmuir-Blodgett gate insulators, *Thin Solid Films*, 1985, 132, 33.

102. D.W. Kalina and S.G. Grubb, Langmuir-Blodgett films of non-centrosymmetric azobenzene dyes for non-linear optical applications, *Thin Solid Films*, 1988, 160, 363.

103. LR. Girling, S.R. Jethwa, R.T. Stewart, J.D. Earls, G.H. Cross, N.A. Cade, P.V. Kolinsky, R.J. Jones and I.R. Peterson, 2nd-order non-linear optical effects in Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, 1988, 160, 355.

104. S. Facci, P.A. Falcigno and J.M. Gold, Characterization of electroactive

- Langmuir-Blodgett monolayers of (ferrocenylmethyl)dimethyloctadecylammonium sulfate at gold and air water interfaces, *Langmar*, 1986, 2, 732.
105. M. Suzuki, Photosensitive polyimide Langmuir-Blodgett films derived from 4-(17-octadecenyl)pyridine and polyamic acid. *Thin Solid Films*. 1989, 180, 253.
 106. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akemann, Surface-enhanced Raman scattering, *J. Phys.: Condens. Matter*., 1992, 4, 1143.
 107. D.M. Adams, L. Brus, C.E.D. Chidsey, S. Creager, C.R. Kagan. P.V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R.A. Marcus, R.M. Metzger, M.E. Michel-Beyerle, J.R. Miller. M.D. Newton, D.R. Rolison, O. Sankey, K.S. Schanze, J. Yardley and X.Y. Zhu, Charge transfer on the nanoscale: current status, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668.
 108. M. Fujihara, Photoinduced electron-transfer and energy-transfer in Langmuir-Blodgett films, *Adv. Chem. Ser.*, 1994. 240, 373.
 109. L. Netzcr and J. Sagiv, A new approach to construction of artificial monolayer assemblies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 674.
 110. S. Yitzchaik and T.J. Marks, Chromophoric self-assembled superlattices, *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29, 197.
 111. H. Lee, L.J. Kepley, H.G. Hong and T.E. Mallouk, Inorganic analogs of Langmuir-Blodgett films-adsorption of ordered zirconium 1,10-decane-bisphosphonate multilayers on silicon surfaces, *J. Am. Chem. Soc*, 1988, 110, 618.
 112. G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 1997, 277, 1232.
 113. G. Decher and J.D. Hong, Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces, *Makromol. Chem.-Macromol. Symp.*, 1991,46, 321.
 114. G. Decher and J.D. Hong, Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 2. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces, *Ber. Bunsen-Ges. Phys.*

Chem. Chem. Phys., 1991, 95, 1430.

115. G. Decher, J.D. Hong and J. Schmitt, Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, 1992, 210, 831.

116. J.B. Schlenoff and S.T. Dubas, Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: charge overcompensation and distribution, *Macromolecules*, 2001, 34, 592.

117. J. Schmitt, T. Grunewald, G. Decher, P.S. Pershan, K. Kjaer and M. Losche, Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films-a neutron and X-ray reflectivity study, *Macromolecules*, 1993, 26, 7058.

118. N.A. Kotov, I. Dekany and J.H. Fendler, Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 13065.

119. Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Mohwald, A. Mikhailov, B. Mtschedlishvili, E. Morgunova and B. Vainshtein, Successive deposition of alternate layers of polyelectrolytes and a charged virus, *Langmuir*, 1994, 10, 4232.

120. Y. Lvov, K. Ariga and T. Kunitake, Layer-by-layer assembly of alternate protein polyion ultrathin films, *Chem. Lett.*, 1994, 12, 2323.

121. M. Schonhoff, Self-assembled polyelectrolyte multilayers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, 8, 86.

122. C. Guang, H.G. Hong and T.E. Mallouk, Layered metal phosphates and phosphonates-from crystals to monolayers. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25, 420.

123. S.W. Keller, H.N. Kim and T.E. Mallouk, Layer-by-layer assembly of intercalation compounds and heterostructures on surfaces-toward molecular beaker epitaxy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 8817.

124. M.M. Fang, D.M. Kaschak, A.C. Sutorik and T.E. Mallouk, A "mix and match" ionic-covalent strategy for self-assembly of inorganic multilayer films. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 12184.

125. E.R. Kleinfeld and G.S. Ferguson, Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors. *Science*, 1994, 265, 370.

126. D.L. Feldheim, K.C. Grabar, M.J. Natan and T.E. Mallouk, Electron transfer in self-assembled inorganic polyelectrolyte/metal nanoparticle heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 7640.
127. Y.J. Liu, A. Rosidian and R.O. Claus, Mechanical properties of electrostatically self-assembled A^+OrZrC^- nanocomposites prepared at room temperature, *J. Cluster Sci.*, 1999, 10, 421.
128. C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides and R.G. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 321.
129. A.R. Bishop and R.G. Nuzzo, Self-assembled-monolayers: recent developments and applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1996, 1, 127.
130. Y.N. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 551.
131. N.L. Abbott, J.P. Folkers and G.M. Whitesides, Manipulation of the wettability of surfaces on the 0.1-micrometer to 1-micrometer scale through micromachining and molecular self-assembly, *Science*, 1992, 257, 1380.
132. M.L. Steigerwald, A.P. Alivisatos, J.M. Gibson, T.D. Harris, R. Kortan, A.J. Muller, A.M. Thayer, T.M. Duncan, D.C. Douglass and L.E. Brus, Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3046; M.L. Steigerwald and L.E. Brus, Semiconductor crystallites-a class of large molecules, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 183.
133. M.D. Bentzon, J. Van Wonerghem, S. Mrup, A. Tholen and C.J.W. Koch, Ordered aggregates of ultrafine iron-oxide particles-super crystals, *Philos. Mag. B*, 1989, 60, 169.
134. D.A. Thompson and J.S. Best, The future of magnetic data storage technology, *IBM J. Res. Dev.*, 2000, 44, 311.
135. C.B. Murray, D.J. Norris and M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Tc}$) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8706.
136. V.L. Colvin, A.N. Goldstein and A.P. Alivisatos. Semiconductor nano-

crystals covalently bound to metal-surfaces with self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5221.

137. C.B. Murray, C.R. Kagan and M.G. Bawendi, Self-organization of CdSe nanocrystallites into 3-dimensional quantum-dot superlattices. *Science*, 1995, 270, 1335.

138. P. Alivisatos. Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 3.

139. G. Schmid, Large clusters and colloids-metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1709.

140. A.N. Goldstein, CM. Echer and A.P. Alivisatos, Melting in semiconductor nanocrystals. *Science*. 1992, 256, 1425.

141. S.H. Tolbert and A.P. Alivisatos, Size dependence of a first-order solid-solid phase-transition-the wurtzite to rock-salt transformation in CdSe nanocrystals, *Science*, 1994, 265, 373.

142. U. Banin, Y.W. Cao, D. Katz and O. Millo, Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots, *Nature*, 1999, 400, 542-544; L. Brus, Electronic wave-functions in semiconductor clusters-experiment and theory, *J. Phys. Chem.*. 1986, 90, 2555; L. Brus, Size dependent development of band-structure in semiconductor crystallites, *New J. Chem.*, 1987, 11, 123.

143. V.L. Colvin. M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, 1994, 370, 354.

144. S. Coe, W.K. Woo. M. Bawendi and V. Bulovic, Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices, *Nature*, 2002, 420. 800.

145. D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos and P.L. McEuen, A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature*, 1997, 389, 699.

146. R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin and R. Reifengerger, "Coulomb staircase" at room

temperature in a self-assembled molecular nanostructure. *Science*, 1996, 272, 1323.

147. M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris and L.E. Brus, Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 1996, 383, 802.

148. J. Tittel, W. Gohde, F. Koberling, T. Basche, A. Kornowski, H. Weller and A. Eychmuller, Fluorescence spectroscopy on single CdS nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.*, 1997, 101, 3013.

149. S. Empedocles and M. Bawendi, Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites, *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 389.

150. W.J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S.C. Williams, R. Boudreau, M.A. Le Gros, C.A. Larabell and A.P. Alivisatos, Biological applications of colloidal nanocrystals, *Nanotechnology*, 2003, 14, R15.

151. M. Faraday, Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philos Trans. R. Soc*, 1857, 147, 145.

152. J. Turkevich, P.C. Stevenson and J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc*, 1951, II, 55.

153. J.W. Slot and H.J. Geuze, A new method of preparing gold probes for multi-labeling cytochemistry, *Eur. J. Cell Biol.*, 1985, 38, 87.

154. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin and R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system, *Chem. Commun.*, 1994, 7, 801.

155. R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke and U. Landman, Nanocrystal gold molecules, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 428.

156. P. Mulvaney and L.M. Liz-Marzan, Rational material design using Au core-shell nanocrystals. *Coll. Chem. I (Top. Curr. Chem.)*, 2003, 226, 225.

157. A.E. Saunders, P.S. Shah, M.B. Sigman Jr, T. Hanrath, H.S. Hwang, K.T. Lim, K.P. Johnston and B.A. Korgel, Inverse opal nanocrystal superlattice

films, *Nano Lett.*, 2004, 1943.

158. T. Castro, R. Reifenger, E. Choi and R.P. Andres, Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters, *Phys. Rev. B*, 1990, 42, 8548.

159. G. Schmid and B. Corain, Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 17. 3081.

160. M.M. Alvarez, R.L. Whetten, S.W. Chen, R.S. Ingram, M.J. Hosteller, J.J. Pietron, R.W. Murray, T.G. Schaaff and J.T. Khoury, Gold nanoelectrodes of varied size: transition to molecule-like charging, *Science*, 1998, 280. 2098.

161. Y.N. Xia, P.D. Yang, Y.G. Sun, Y.Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y.D. Yin, F. Kim and Y.Q. Yan, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 353.

162. N.A. Mclosch, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P.M. Petroff and J.R. Heath, Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits, *Science*, 2003. 300. 112.

163. Y.N. Xia, B. Gates, Y.D. Yin and Y. Lu, Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv. Mater.*, 2000. 12. 693.

164. H. Kawaguchi, Functional polymer microspheres. *Prog. Polym. Sci.*, 2000. 25. 1171.

165. P. Dong, Advances in preparation and application of monodisperse colloidal silica particles. *Prog. Natl Sci.*, 2000, 10. 575.

166. J.E.G.J. Wijnhoven and W.L. Vos, Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania, *Science*, 1998, 281, 802,

167. J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve and S.H. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature*, 1997, 386, 143.

168. R.C. Salvarezza, L. Vazquez, H. Miguez, R. Mayoral, C. Lopez and F. Meseguer, Edward-Wilkinson. Behavior of crystal surfaces grown by sedimentation of SiO_2 nanospheres, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 4572.

169. M. Trail, D.A. Saville and L.A. Aksay, Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces, *Langmuir*. 1997. 13. 6375. M. Holgado, F. Garcia-Santamaria,

- A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C.J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer and C. Lopez, Electro-phoretic deposition to control artificial opal growth, *Langmuir*, 1999, 15, 4701.
170. P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang and V.L. Colvin, Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2132.
171. van Blaaderen, R. Ruessel and P. Wiltzius, Template-directed colloidal crystallization. *Nature*, 1997. 385, 321.
172. C.L. Haynes and R.P. Van Duyne, Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics, *J. Phys. Chem. B*. 2001, 105. 5599.
173. J.C. Love, D.B. Wolfe, H.O. Jacobs and G.M. Whitesides, Microscope projection photolithography for rapid prototyping of masters with micron-scale features for use in soft lithography, *Langmuir*, 2001, 17, 6005.
174. E. Kim, Y.N. Xia and G.M. Whitesides, Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries. *Adv. Mater.*, 1996. 8, 245.
175. Arsenault, S.B. Fournier-Bidoz, B. Hatton, H. Miguez, N. Tetrault, E. Vekris, S. Wong, S.M. Yang, V. Kitaev and G.A. Ozin, Towards the synthetic all-optical computer: science fiction or reality?. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, +781.
176. M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides and I.A. Aksay, Microscopic patterning of orientated mesoscopic silica through guided growth, *Nature*, 1997. 390, 674.
177. P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine. B.F. Chmelka, G.M. Whitesides and G.D. Stucky, Hierarchically ordered oxides. *Science*, 1998, 282,2244.
178. P. Yang, A.H. Rizvi, B. Messer, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides and G.D. Stucky, Patterning porous oxides within microchannel networks, *Adv. Mater.*, 2001, 13. 427.
179. O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo and A.M. Lenhoff", Porous silica via colloidal crystallization, *Nature*, 1997, 389. 447.

180. D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 1998, 279, 548.
181. H. Arribart and B. Bensaude-Vincent, Chemists' defiance: imitating the beauty of living things. *Recherche*, 1999, 325, 56.
182. W. T. S. Huck, J. Tien and G.M. Whitesides, Three-dimensional mesoscale self-assembly, *J. Am. Chem. Soc*, 1998, 120, 8267.
183. A.J. Bard, *Integrated Chemical Systems: a Chemical Approach to Nanotechnology*, Wiley, New York, NY, 1994.
184. T. Cassagneau, T.E. Mallouk and J.H. Fendler, Layer-by-layer assembly of thin film Zener diodes from conducting polymers and CdSe nano-particles, *J. Am. Chem. Soc*, 1998, 120, 7848.
185. D.L. Feldheim, K.C Grabar, M.J. Natan and T.E. Mallouk, Electron transfer in self-assembled inorganic polyelectrolyte/metal nanoparticle heterostructures, *J. Am. Chem. Soc*, 1996, 118, 7640.
186. V.L. Colvin, M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, 1994, 370, 354.
187. H. Sirringhaus, N. Tessler and R.H. Friend, Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 1998, 280, 1741.
188. T. Cassagneau and J.H. Fendler, High-density rechargeable lithium-ion batteries self-assembled from graphite oxide nanoplatelets and polyelectrolytes. *Adv. Mater.*, 1998, 10, 877.

Размышления о нанохимии, нанонауке, нанотехнологии и нанобезопасности.

1. Какие четыре главных открытия в химии твердого тела, давшие начало материаловедению, известны нам сегодня? Ответьте на тот же вопрос о нанохимии и нанонауке.

2. Как бы вы уместили всю информацию из Библиотеки Конгресса на булавочной головке?

3. Как бы вы претворили в жизнь сон Ричарда Фейнмана о том, чтобы уместить всю имеющуюся на Земле информацию из всех книг в кубе со стороной в 200 дюймов и доказать, что вся эта информация там есть.

4. Почему нанонаука одна из самых междисциплинарных областей знания и поэтому сложна в плане преподавания и научных исследований?

5. Сколько слов с приставкой "нано" Вы можете придумать?

6. Приведите научное обоснование факта, устраивающее и общественность и ученого, что самовоспроизводящиеся нанороботы и «серая слизь»¹ - маловероятные пути развития нанонауки.

7. Создание свободных наночастиц подняло вопрос о проблемах их безопасности для здоровья и экологии, потому что их токсикология может отличаться от токсикологии микрочастиц. Меньшие частицы имеют большую площадь поверхности и способность проникать в клетки легче и БОльшим количеством путей, нежели частицы большого размера. Другая проблема связанная с безопасностью - риск взрыва вытекающий из способности спонтанного горения или воспламенения. Ожидаете ли Вы, что частицы наноразмера представляют больший или меньший риск взрыва, чем микрочастицы? Как вы думаете, может ли форма частиц (например такая как стержень) повлиять на способность к самовозгоранию и взрыву? Какие исследования вы бы провели, чтобы определить эти харктеристики для ряда наночастиц? Как бы вы минимизировали риск взрыва горючих наночастиц?

8. Как вы думаете, помогут ли недавние исследования в области бионанохимии, в которых происходит интеграция наночастиц в биообъекты, избежать токсического эффекта наночастиц на здоровье людей и их безопасность? Как?

9. «Запах морской соли возле океана» - как вы думаете, это только образное выражение?

10. Как вы думаете, со сколькими видами наночастиц вы сталкиваетесь в повседневной суеде мегаполиса? Могут ли они быть опасны для здоровья? Что по этому поводу вы предположите предпринять?

¹ Сценарий апокалипсиса, при котором самовоспроизводящиеся нанороботы используют всё вещество на планете для производства им подобных.

11. Волокна асбеста имеют ширину порядка 10 нм и длину 3-20 микрон. Какие свойства этого материала делают его опасным? Как вы предполагаете эти свойства изменятся при уменьшении длины до нанометрового уровня?

12. Недавно на ряде кластеров из покрытых плёнкой металлов и полупроводников была проведена самосборка таких биологических объектов, как вирусы и бактерии. Какими бы вопросами вы задались, если бы работали с такими образцами?

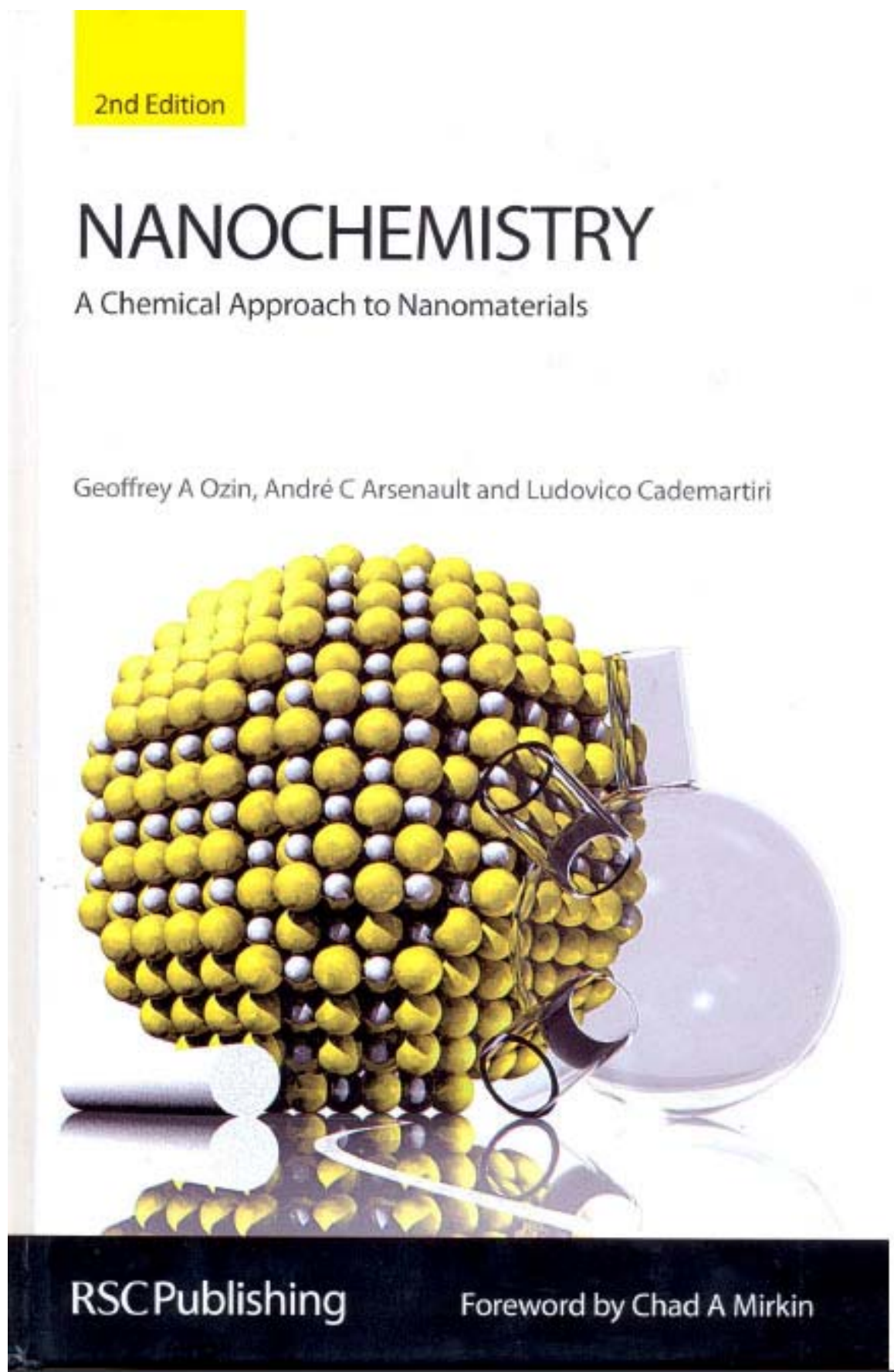
13. Как вы себе представляете использование биологических наномашин для уничтожения наночастиц?

14. Как бы вы поступили, если бы вам необходимо было создать дешёвый, чувствительный и лёгкий сенсор для обнаружения наночастиц?

15. Как известно, наночастицы слишком малы, чтобы задерживаться в обычных фильтрах. Как бы вы очистили воздух, которым мы дышим от подобных наночастиц?

16. Как вы думаете, не следует ли обратить большее внимание на нанотехнологию, нежели чем на биотехнологию?

Все исходные материалы для реферата взяты из книги:



Все приведенные здесь материалы запрещается использовать каким – либо коммерческим образом, они не подлежат копированию, распространению и могут быть использованы только в личных (образовательных) целях.

Список сокращений

5CB	4-пентил-4'-цианобифенил
AAO	Анодированный оксид алюминия
ACC	Аморфный карбонат кальция
AFM	Атомно-силовая микроскопия
ALD	Осаждение атомного слоя
APS	Аминопропилтриметоксисилан
ATO	Оксид сурьмы-олова
BDC	Бензол-1,4-дикарбоксилат
BPEI	Разветвлённый полиэтиленмин
BZ	Белоусов-Жаботинский
CC	Коллоидный кристалл
CCMV	Вирус хлоротической пятнистости коровьего горошка
CFM	Химическая силовая микроскопия
CPC	Коллоидный фотонный кристалл
CPMV	Вирус фасолевого мозаики
CSS	Ядро-оболочка-оболочка
CVD	Газофазное разложение
DDP	Дециламмонийдигидрофосфат
DEISA	Прямая самосборка, индуцированная испарением
DLVO	Дерягин Ландау Веервей Овербек
DNA	Дезоксирибонуклеиновая кислота
DOS	Плотность по состояниям
DPN	Жидкостно-перьевая нанолитография
DPPE	Дипальмитилфосфатидилэтанола
DX	Двойное пересечение
EBG	Электронная запрещённая зона
EDS	Энергетическая дисперсионная спектроскопия
EDX	Энергетическая дисперсионная рентгеновская спектроскопия
EELS	Спектроскопия энергетических потерь электронов
EG	Этиленгликоль
EISA	Самосборка, индуцированная испарением
EMR	Электронно-магнитно излучение
ESA	Электростатическая самосборка
ESL	Краевая литография
EXAFS	Спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения
FESEM	Автоэмиссионная сканирующая электронная микроскопия
FET	Полевой транзистор
FTO	Оксид олова, допированный фтором
GLYMO	(3-глицерилалкоксипропил)-триметоксисилан
GMR	Колоссальное магнитное сопротивление
HMDS	Гексаметилдисилазан
HREM	Электронная микроскопия высокого разрешения
HRSEM	Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения
HRTEM	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
IR	Инфракрасный диапазон
IRRS	ИК-спектроскопия отражения
ITO	Оксид титана-индия
IUPAC	Международное сообщество фундаментальной и прикладной химии
LbL	слой-за-слоем
LCD	Жидко-кристаллический дисплей
LED	Светоиспускающее устройство
LFM	Микроскопия поперечных сил
MALDI	матричная лазерная десорбционная ионизационная времяпролётная масс-спектрометрия
MAS NMR	Ядерный магнитный резонанс с вращением под магическим углом
MBE	Молекулярно-пучковая эпитаксия
MCP	Микроконтактная печать
MEMS	Микроэлектромеханические системы
MFM	Магнитная силовая микроскопия
MHA	16-меркаптогексадекановая кислота
MIMIC	Капиллярное микроформование
MINIM	металл-изолятор-нанокластер-изолятор-металл

ВСЕ приведенные здесь материалы запрещается использовать каким – либо коммерческим образом, они не подлежат копированию, распространению и могут быть использованы только в личных (образовательных) целях.

MIPO	микроформование в обращенных полимерных опалах
MOCVD	Металл-органическое химическое газофазное осаждение
MOF	металл-органический каркас
MOSFET	Металло-оксидно-полупроводниковый полевой транзистор
MPP	Микроскопопроецируемая фотолитография
MS	Масс-спектрометрия
MSA	мезомасштабная самосборка
MTP	Микроконтактная печать
MWNT	Многослойные углеродные нанотрубки
NCA	N-карбоксиянгидрид
NCP	наноконтактная печать
NDR	Сопротивление с отрицательным дифференциалом
NEMS	Нанoeлектромеханическая система
NIR	Ближний инфракрасный диапазон
NLO	нелинейная оптика
NMR	Ядерный магнитный резонанс
NSL	Наносферная литография
NSOM	Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля
NW	нанопроволока
OSP	Октафосфат кальция
OSP	контактная печать высокого давления
ODPA	н-октадецилфосфоновая кислота
ODT	1-октадекантиол
ODT	переход типа порядок-беспорядок
OHAp	Гидроксиапатит
OTS	н-октадецилхлорсилан
PAA	Полиакриловая кислота
PAG	Фотокислотный генератор
PAH	Полиаллиламин гидрохлорид
PANI	Полианилин
PB	Полибутадиен
PBG	Фотонная запрещённая зона
PCCA	Решётка полимерных коллоидных кристаллов
PCR	Цепная полимеризация
PDAC	Полидиаллилдиметил аммоний гидрохлорид
PDLC	Полимер-дисперсные жидкие кристаллы
PDMS	Полидиметилсилоксан
PDOS	Фотонная плотность по состояниям
PEDOT	Поли(3,4-этилендиокситиофен)
PEI	Полиэтиленимин
PEM	Полиэлектролитный мультислой
PEO	Полиэтиленоксид
PET	Полиэтилентерефталат
PI	Полиизопрен
P-Ink	Фотонные чернила
PLA	Полимолочная кислота
PMMA	Полиметилметакрилат
PMO	Периодично-мезопористые кремнийорганические соединения
PMS	Периодично-мезопористый кремний
POM	Поляризационная оптическая микроскопия
PPDSS	Поли(пентаметилдисилилстирол)
PPO	Полипропиленоксид
PPP	Поли(п-фенилен сульфат)
PPQ	Полифенилхинолин
PPV	Полифениленвинилиден
PPy	Полипиррол
PS	Полистирол
PSS	Полистиролсульфонат
PU	Полиуретан
PVP	Поливинилпиридин
PVP	Поливинилпирролидон
PXRD	Порошковая рентгеновская дифракция
PXV	Полигексилвиологен

Всё приведенные здесь материалы запрещается использовать каким – либо коммерческим образом, они не подлежат копированию, распространению и могут быть использованы только в личных (образовательных) целях.

QCM	Микробалнс кварцевых кристаллов
QSE	Квантовый эффект
RIE	Реакционное ионное травление
RNA	Рибонуклеиновая кислота
ROP	Полимеризация с раскрытием цикла
SAED	Локальная электронная дифракция
SAM	Самособирающийся слой
SANS	Нейтронное рассеяние под острым углом
SAXS	Рентгеновское рассеяние под острым углом
SEM	Сканирующая электронная микроскопия
SET	Одноэлектронный транзистор
SFLS	Сверхкритический флюид
SLS	Раствор-жидкость-твёрдое вещество
SNP	Однонуклеотидный полиморфизм
SP-CP	Сканирующая зондовая контактная печать
SPM	Сканирующая зондовая микроскопия
SQUID	Сверхпроводящий квантовый интерференционный магнетометр
STM	Сканирующая туннельная микроскопия
STS	Сканирующая туннельная спектроскопия
SWNT	Однослойные углеродные нанотрубки
TEG	Тетраэтиленгликоль
TEM	Просвечивающая электронная микроскопия
T _g	Температура стеклования
TGA	Термогравиметрический анализ
TMSCI	Триметилсилилхлорид
TMV	Вирус табачной мозаики
TODE	Топологически направляемое травление
TOF-SIMS	Время-пролётная вторичная ионная масс-спектрометрия
TOPO	Триоктилфосфин оксид
³¹ P-NMR	Транспортная рибонуклеиновая кислота
TUBEFET	Транзистор на основе углеродных нанотрубок
UV	Ультрафиолетовый диапазон
VLS	Пар-жидкость-кристалл
VPT	Газофазный перенос
WAXS	Широкоугольное рентгеновское рассеяние
XANES	Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения
XPS	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Обучение наноматериалам (из предисловия к книге)

После 40 лет преподавания и исследования химии твердого тела в университете Торонто моей излюбленной фразой, которую я говорю студентам, выпускникам и аспирантам, стали слова Лайнуса Полинга - "Имеет значение то, что ты знаешь, а не то, что вы можете найти". Это говорит о том, что творческий потенциал и заинтересованность в области нанохимии приходит из спонтанного объединения, организации и интеграции информации заключенной на некотором уровне сознания, которые и порождают прорыв, удовольствие от него и отсутствие эффекта "эврики". Поэтому преподаватель химии наноматериалов должен стремиться быть более чем передатчиком информации, пытаться открыть студентам глаза на творческий процесс фундаментального открытия материалов и конечно на то, что за этим должно следовать.

В контексте нанохимии я понял, что «рождение творческой идеи первоначально и наиболее значимо требует запаса знаний о всех классах твердых веществ и их производства». Это должно напомнить студентам о важности синтеза материалов и подчеркнуть, что химики стоят у истоков этого процесса. Вместе с использованием твердофазного синтеза в производстве материалов я развиваю подход, который позволяет связать объем и поверхность составов, структуру, характерный радиус взаимодействия и размерность, текстуру и морфологию веществ с их свойствами. Задачей исследователя, вооруженного этими знаниями и оценкой применения различных классов материалов и их ценности для общества, становится обнаружение наилучшего применения нового материала в уже существующем продукте или процессе, отказ от существующей технологии либо создание новой.

Я перефразирую выражение Филипа Балла "прорыв - это открытие влекущее за собой обещание и начало трудной работы", которое намекает студентам о том факте, что в мире материалов, после эйфории от публикации доклада в крупном журнале, таком как Nature или Science, находится долгий путь исследований и развития, прежде чем обещания превратятся в практически исполнимые и достигнут рынка.

При чтении студентам введения в химию твердого тела, после обсуждения основ твердо-фазного синтеза, определения структуры с помощью рентгеновской дифракции и зонной теории, я часто говорю "Всегда существуют дефекты, дефекты, и ещё раз дефекты, не существует такой вещи, как идеальный кристалл, который если бы и существовал, то не был бы жутко полезным и нашел не очень много применений". Конечно, сначала студентов это заявление разочаровывает и вызывает трудности в понимании, но лишь до тех пор, пока они не осознают эстетику дефектов и то, что несовершенства материалов, а не их совершенство придает материалам интересные свойства, обеспечивая их применение на практике и функциональность. "Совершенное несовершенство" в твердых телах и знание какое именно несовершенство идеально для достижения конкретной цели сложно, но оно является важной и универсальной концепцией, которую необходимо понять изучающим химию твердого тела.

Другое сообщение, призванное пробудить воображение студентов в области материаловедения следующее: "форма материалов определяет их функциональность и применение". Я следую этому с мыслью "традиционно это была работа материаловедов, физиков и инженеров физически создавать материалы сверху вниз, теперь же это роль материаловедов искать творческие пути создания материалов снизу вверх". Обобщение достоинств обоих подходов к получению материалов - основной путь, по которому данная область науки будет развиваться в ближайшие годы.

Еще одним сюрпризом для большинства студентов является реализация правила "форма, периодичность, морфология кристаллов необязательно платонова" несмотря на плоскость поверхностей, острые углы и вершины, примитивные ячейки, элементы плоскостной симметрии и 230 пространственных групп симметрии. Однако, кристаллические материалы могут существовать с криволинейной формой и «биологическим» видом, вытекающими из основной flexi-кристаллографии с криволинейной симметрией элементов, ведущим к производству форм близких по строению к биологическим объектам.

Книга и курс «нанохимия» является результатом передовых исследований, которые идут в рамках аспирантской работы по этой теме. На составление курса потребовалось около 3-4 лет, впервые он был представлен осенью 2002. Около 10 аспирантов записалось на курс и примерно столько же его прослушало. Слушатели были вдохновлены новизной материалов и представленными новыми идеями. Основываясь на полученных от них отзывах курс был обновлен и исправлен в 2003 году. В дальнейшем число слушателей курса возросло более чем в три раза, отзывы также были крайне положительными.

Из-за привлекательности курса для студентов, изучающих такие различные дисциплины как химия, физика, материаловедение, биология, геология и нанохимия, я решил издать записи моих лекций в форме книги. Предмет рассмотрения основан на исследованиях в области нанохимии и самоупорядочивающихся материалов, в которые авторы сделали новаторский вклад.

{Авторы книги «Нанохимия»}

Изучение наноматериалов

После описания некоторых особо сложных задач в преподавании нанохимии, стоит упомянуть трудности, встречающиеся на пути студентов, изучающих нанохимию. Пробиваясь через тернии академической системы обучения, изучая разрозненные предметы и дисциплины, становясь всё большим специалистом в конкретной области, человек может почувствовать, что он должен знать всё или почти всё. Подобное ощущение может возникнуть в начале изучения нанохимии, которая является квинтэссенцией современных научных направлений. Перед такими громадными объёмами информации и осознанием, того насколько мало человек знает, может возникнуть желание выбрать другую, более простую научную область.

Конечно, сходное ощущение испытывал и я, особенно в начале моего обучения, так как мои предыдущие занятия были в основном в области органической и биохимии. Несмотря на это, с течением времени, я осознал, что у меня есть гораздо больше возможностей, нежели я думал. Нанонаука в сущности является междисциплинарной, и та база, которой я обладал, предоставила мне уникальные возможности. В дополнение к вновь приобретаемым знаниям, я мог использовать свои знания в области органической химии, для понимания сущности молекулярных строительных блоков, знания в области полимеров для осознания полимерной нанохимии и знания в области биологии для понимания бионанохимии. Начиная исследовательскую карьеру со склонностью к междисциплинарной области, я сохранил этот интерес до сих пор и считаю нанохимию своим призванием.

Я начал своё обучение в группе Джеффри А. Озина осенью 2001, выбрав направление второго руководителя Яна Мэннерса в области органометаллических полимеров. Позже, в этом же году, я услышал о книге, которую готовит Джеффри и предложил ему свои услуги в её написании. Он с радостью принял моё предложение. Так началось наше особенное сотрудничество. Несколько лет прошло, несколько раз книга переписывалась, несколько раз менялись темы книги, наконец перед нами лежала та книга, которой мы могли гордиться. Работа над книгой была тяжким трудом, который явился предметом личной и профессиональной гордости. На самом деле, я думаю, что это великолепный путь для начала исследовательской карьеры.

Всегда тяжело говорить после знаменитых ученых. А теперь представьте, как трудно писать после них. Фокус в том, чтобы не пытаться сказать что-нибудь очень умное.

Я родом из Италии, прекрасной страны, где исследования многие годы были в разряде минорных приоритетов, благодаря недальновидным политикам, и, конечно, не было никакой нанохимии. Обучаясь химии и физике твёрдого тела, я не мог без содрогания смотреть на маленькие колбочки, заполненные неприглядными неорганическими веществами. Даже больше того, я решил для себя избегать веществ, содержащих серу, после того как провёл месяц вдыхая сероводород с «высокой» целью определить начало зародышеобразование в коллоидном растворе сульфида цинка. Мне действительно хотелось работать с чем-то приятно окрашенным и не имеющим запаха после моих тезисов в работе над опалами. Спустя две недели после моего переезда в Канаду, я обнаружил себя работающим над чёрными растворами наночастиц сульфида свинца... Это в огромной мере доказывает как способность Джеффри заражать людей своим ошелюющим энтузиазмом, так и тот факт, что зачастую мы не любим что-то только потому, что знаем про это недостаточно (сюда я могу отнести даже пончики). Будучи вовлечённым в междисциплинарную программу, я пытался следовать ей в моих исследованиях, где я мог вносить свой вклад в такие разные области, как квазикристаллы, мезопористые материалы, фотонные кристаллы, нанокристаллы, нанопроволоки и гели.

Та часть моей работы, которой двигало любопытство, была моей любимой, так как она позволяла мне иногда просто полагаться на интуицию, просто угадывать, избегая чёткой формулировки задачи. Когда нет явной цели, явной задачи, снимаются многие ограничения, вами не движут ни сроки, ни применимость конкретного материала. Вы просто можете следовать хлебным крошкам которые оставляет за собой природа – задача одновременно интересная и полезная. Я твердо уверен, что такая часть исследований всегда должна быть в работе, так как она напоминает исследователям, что существуют ответы не только на вопросы «Почему?» и «Как?» но и на вопрос «А что, если...?» И относительно того, какой ответ на этот вопрос мы получили, мы можем спросить себя, а как использовать это в химии?

Мне выпала большая часть быть приглашённым Джефом к соавторству этого второго издания, и это послужило хорошим опытом для меня. Написание книги было одним из моих детских снов (ну, может не совсем такой книги, но всё же), и вот ещё что: в жизни не так много вещей более удивительных чем наука, и среди них совершенно точно находится сама жизнь.

Об авторах

Джеффри А. Озин: родился 23 августа 1943 в Лондоне, Великобритания. Закончил Королевский Колледж Лондона, а затем аспирантуру в колледже Ориел Оксфорда. Занимаясь своими исследованиями как член ICI в Сауфэмptonском университете, он также примкнул к университету Торонто, где на данный момент является ученым №1 правления канадской кафедры материаловедения и нанохимии и заслуженным профессором университета. На сегодняшний день он также является почётным профессором Королевского Института Великобритании и Университетского Колледжа Лондона, членом Лондонского Центра Нанотехнологии, а также приглашённым профессором в Институте Технологии Карлсруэ: Центре Функциональных Наноструктур и Исследовательском Центре.

Его работа позволила соединить два разных подхода: физические пути создания структур «сверху вниз» и химические пути «снизу вверх». Его подход к комбинированию материаловедения и самоорганизации, темплатных и шаблонных стратегий, лавированию между микронным и нанометровым диапазоном вдохновил целое поколение исследователей в университетах, в промышленности и правительственных лабораториях по всему миру на создание совершенно новых классов наноматериалов и наноструктур, которые обладают ценными свойствами и функциональностью.

Он очертит некоторые главные принципы нанохимии, которые явились фундаментом в работе с наноматериалами. С 70 годов прошлого столетия он внёс множество новаторских идей во многие области нанотехнологии, среди которых стоит отметить особенно его ранние работы над кластерами и цеолитами (химия высокопористых соединений), более поздние работы над псевдобيوлогическими неорганическими соединениями, композитными материалами и химией включений (наноматериалы типа хозяин-гость), и недавние исследования в области мезохимии, химии фотонных кристаллов и нанодвигателей.

Его работа сильно повлияла на оформление нанохимии, как развивающейся междисциплинарной науки, помогая проходить нанотехнологичной промышленной революции. Девизом его недавних исследований стала фраза: «Самосборка на всех размерных масштабах». Он показал как организовывать нанометровые и микронные строительные блоки в причудливые структуры с неповторимой формой и как они могут служить функциональными материалами с тысячей применений. Он показал, что структура материала на всех диапазонах длин, от наноразмеров до макроскопических, определяет свойства и функциональность материала, а также их применимость в совершенно разных областях.

Материалы, созданные в его работе, доказали свою значимость в таких различных областях применения как катализ, биохимические сенсоры, доставка лекарств, костные импланты, дисплеи, аутентификационные устройства, оптические телекоммуникации и микроэлектроника. Его недавнее открытие химически питаемых нанороторов это верный путь к созданию действующих нанороботов.

Значение его исследований в материаловедении было неоднократно оценено. Недавно ему была присуждена Брокхаузский междисциплинарный приз NSERC за его первооткрывательскую работу над материалами с фотонными запрещёнными зонами совместно с Саджеевым Джоном из Университета Торонто (2005). Он также является обладателем приза заслуженных ученых имени Александра фон Хумбольдта (2005), награды имени Э.В.Р. Стейси в области химии Канадского Химического Общества (2002), награды в области материаловедения Королевского Химического Общества (2002), звания часто цитируемого ученого ISI в журнале Material Science (2002), медали Канадского Института Химии (2001), являлся членом Канадского сообщества имени Исаака Волтона Киллама (1997-95), а также Королевское Общество Канады признала его членом в 1992.

Среди его других наград награда Канадского Химического Общества в области фундаментальной и прикладной неорганической химии, памятная медаль имени Резерфорда в области химии от Королевского Химического Общества Канады, награда Алкана в области неорганической химии от Химического Института Канады. Также он получил памятный приз в молекулярной спектроскопии имени Кобленца от Американского Общества Спектроскопистов, медаль имени Мельдолы по физико-неорганической химии от Британского Королевского Института химии. Он был членом общества Шермана в Калифорнийском Институте технологии и получил 3 специальных приза Университета торонто за выдающиеся исследования, предназначенные для исследователей высшего класса. Канадский Институт продвинутых исследований выбрал его членом «Нанокоманды»

Двое из его выпускников Хонг Янг и Марк МакЛаклан были награждены в 1999 и 2000 годах докторским призом NSERC в признание лучших тезисов исследовательских аспирантских работ в Canadian Natural Sciences. Двое других его выпускников получили правительственную медаль, Николас Титро в 2005 году за его тезисы докторской диссертации по кремниевым материалам с фотонной запрещенной зоной, и в 2008 Людовику Кадемартри за его тезисы докторской диссертации по нанокристаллам и нанопроволокам. Другой выпускник, Бен Хеттен, получил награду на конкурсе NSERC в 2005 году за его тезисы докторской диссертации на тему создания новых органокремниевых пленок с периодической низкой диэлектрической проницаемостью. Выпускник Андрэ Арсено получил первый приз среди выпускников на NSERC в 2004-2006 годах, так же он получил в 2008 году приз NSERC за свои тезисы. Фредерик Флейшакер был награждён Немецким Химическим сообществом (2005-2006). Дженифер Чен выиграла престижный международный приз на Chorafas Foundation и приз Бимиша в неорганической химии в 2006 году. Выпускник Людовику Кадемартри получил награду по неорганической химии подразделения

неорганической химии Института Молодых Ученых-Исследователей Канады и награду по неорганической химии Института Молодых Ученых-Исследователей Америки.

PI опубликовала 576 статей в наиболее цитируемых журналах мира. Джеффри Озин получил 12 патентов, и участвовал в создании более 35 патентов по всему миру. Его индекс Хирша равен 67, что символизирует значимость его исследований и ставит его в ряд с интеллектуальной исследовательской элитой мира. Он также внёс ощутимый вклад в методику преподавания, проведение исследований через обучение большого количества студентов и аспирантов материаловедению и нанохимии и его тесную связь с промышленностью. Его тесная связь с производством явилась результатом большого количества изобретений и технических процессов. Стоит заметить что 31 из его коллег занимают ведущие должности в канадских университетах и университетах по всему миру, четверо из которых являются заведующими кафедрами и один является деканом факультета. Двадцать две его работы были опубликованы в журналах *Nature* и *Science*, графические иллюстрации из тридцати одной из его статей украсили обложки наиболее престижных научных журналов, а обсуждения его работ часто звучат в научной сфере.

Андрэ К. Арсено: Родился 31 июля 1979 года. Андре защитил кандидатскую диссертацию в группе Джеффри Озина и Яна Мэннерса в Университете Торонто в 2006 году. Ранее, в 2001 году, он закончил с отличием Университет Торонто, отделение биохимии, получив звание бакалавра наук, и впоследствии взялся за изучение материаловедения и химии полимеров. После ряда курсов материаловедения, в особенности, тех которые читал профессор Озин, он осознал, что его полученные знания как нельзя лучше подходят для работы с наноматериалами. Обычно наука заставляет всё глубже и глубже погружаться в какую-то одну область, однако нанохимия не является такой наукой. В отличие от обособленной научной области, нанохимия не ограничена ничем кроме размеров объектов, с которыми она имеет дело, и именно поэтому в нанохимии на первое место выходят знания в других областях научного знания. Специалистам в области нанотехнологий приходится изучать химию, так как они имеют дело с развитой поверхностью, нанохимики должны беспокоиться о применимости разрабатываемых ими материалов, биологи могут изучать взаимодействие нано-систем с живыми организмами, а нанофизики объясняют все протекающие процессы.

Андре стал автором 18 научных публикаций, держателем патента США, а о его работе неоднократно говорили в СМИ. Недавно ему была присуждена престижная награда в области инноваций NSERC за его докторскую работу, а затем он явился одним из основателей Opalux Inc, что позволила ему использовать свои разработки в промышленности, являясь техническим директором корпорации.

Людвиг Кадемартини: родился 3 декабря 1978 года в Парме в Италии. Он один из первых получил диплом магистра имени Лауреа по впервые введённой специальности материаловедения в Университете Пармы, защитив диссертацию по коллоидной самосборке, имея отличные знания и не слишком скрывающую страсть к математике и физике.

Год спустя в 2003 году, он, следуя своему увлечению математикой и физикой, получает возможность переехать в Канаду и присоединиться к группе профессора Озина, к лаборатории синтеза новых материалов. После того, как он начал свою работу в группе, он работал в основном с определёнными нанообъектами, такими как квантовые точки, висеры, нанопроволоки, но при этом сохранял интерес и к исследованиям всей остальной группы – фотонным кристаллам, мезопористым материалам, и нанороботам. Начав работу в синтетической области, Людвиг приблизился к химии (обнаружив, что испытывает к ней не меньший интерес), несмотря на то, что сам он никогда не считал себя ни химиком ни физиком, а исследователем, который стоял между этими науками. Интересно, что диплом, который он получил в Италии на самом деле не был связан с химическими технологиями, а предполагал изучение химии и физики твёрдого тела, где человек обязательно должен быть наполовину физиком, наполовину химиком, что без шуток ведёт к внутренним ссорам между физиком и химиком.

Людвиг является автором 12 публикаций в международных журналах, обладателем 2 аспирантских наград MRS (в 2005 и 2006 годах), аспирантского приза CRC в области нанохимии, приза CSC DIC за кандидатскую работу в области неорганической химии, награды молодых учёных ACS DIC и государственной золотой медалью, которая дается аспирантам, внёсшим ощутимый вклад в развитие науки. В данный момент он работает над своей докторской работой в группе профессора Джорджа М. Вайтсайда в Университете Гарварда.

Литература

1. J. Giles, Size matters when it comes to safety, report warns, *Nature*, 2004, **430**, 599.
2. www.etcgroup.org
3. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering Report, *Nanoscience and Nanotechnologies*, July 2004, 35-50.

Благодарности

Джеффри А. Озин: С самого начала мне хотелось бы выразить глубочайшую признательность моей жене Линде Озин за её поддержку и советы, которыми она помогала во время написания этой книги. Также хотелось бы лот всего сердца поблагодарить моих соавторов Андре Арсено и Людовико Кадемартини за то, что они присоединились к такому нелёгкому труду, как подготовка первого и второго издания соответственно. Также хотелось бы выразить им признательность за их творческий и художественный подход к написанию книги, их энергию и энтузиазм и стремление к тому, чтобы книга была написана в срок, несмотря на их занятость в исследовательской работе. Вдобавок, хотелось бы озвучить особую благодарность миссис Сью Мамише, которая, занимаясь организацией исследований в нашей научной группе, также помогала мне в написании этой книги. Я благодарен моей дочери доктору Аманде Озин за её критические замечания по безопасности работы с наноматериалами. Обложка книги, которая живо демонстрирует описанный в книге химический подход к созданию наноматериалов – это целиком и полностью заслуга Людовико Кадемартини, аспиранта моей группы талантливого как в науке, так и в живописи. Мне также хочется поблагодарить руководство программы исследования нанотехнологий сообщества естественных наук и исследований Канады(NSERC) за их непрекращающуюся финансовую поддержку, а также за то, что они верили в мои идеи с самого начала моих исследований в качестве ассистента профессора в 1969 году, когда нанотехнологии только оформлялись как отдельная наука и до сих пор, когда в этой области каждый день совершаются открытия и многие считают, что Нанотехнологии приведут ко второй промышленной революции. Награда Канадского Исследовательского Института Материаловедения от NSERC позволила нашей группе продолжать исследования в самой перспективной и новой области нанохимии. Пока я являлся почётным членом Канадского Института Перспективных Исследований(CIAR), группа нанонауки возымела крайне позитивное влияние на мои и исследования и исследования нашей группы. Поддержка всех факультетов, деканов, ректоров и президентов с которыми я работал и работаю, а также поддержка Technology Transfer Group и Инновационного Фонда Университета Торонто явилась основой в облегчении исследований и разработок нашей группы. Я также обязан моим коллегам, работающим в промышленности, которые на протяжении многих лет обеспечивали нашу группу финансовой поддержкой и вдохновляли нас на проведение порой авантюрных исследований в области нанохимии. Ничего этого также не было бы, если бы не мои коллеги и соавторы, которые поражали и бросали мне вызов каждый день моей карьеры своими блестящими творческими глубокими идеями и вопросами. Они несомненно очень сильно повлияли на мой образ мышления и на мой взгляд на Нанохимию, как науку. И в завершение я хотел бы сказать, что каждый день моей научной карьеры был волнующим и познавательным опытом, и я попытался перенести свои чувства и знания на страницы книги «Нанохимия: Химический подход к созданию наноматериалов.»

Андре Арсено: Для начала, и в особенности, я выражаю глубочайшую благодарность моей жене Шарлен Арсен за то, что она всячески поддерживала мои начинания. Я также хотел бы поблагодарить моего руководителя Джеффри Озина за его бесценные советы, как научные так и просто профессиональные и личные на протяжении всего времени, когда я был его аспирантом. Работа, которую я проделал над книгой явилась частью наставления к воодушевлению и активности которые он даёт своим студентам. Я хотел бы поблагодарить своего второго руководителя Яна Мэннерса, личное руководство которого во многом определило мое развитие как ученого. Талантливые исследователи групп Мэннерса и Озина, как бывшие, так и настоящие, всем им я благодарен за всё то, чему смог от них научиться. Как уже было сказано, огромное спасибо стоит сказать Сью Мамиш за её советы и организацию материалов в рукописи. Также, Людовико Кадемартини заслуживает отдельного спасибо за его талант, одно из проявлений которого находится на обложке книги и ярко и точно отражает содержание книги. Мне бы хотелось сказать отдельное спасибо NSERC за присуждение мне аспирантской стипендии и, недавно, престижной Канадской аспирантской стипендии, а также за финансовую поддержку от Университета Торонто, которая позволила мне полностью посвятить себя написанию книги и научным исследованиям.

Людовик Кадемартини: Спасибо Богу, за то, что он благословил меня такой привелигированной жизнью, которая дала мне столько поддержки: заботливые и понимающие родители, брат и сестра; жена, самая прекрасная, умная и смелая женщина из тех, кого я когда либо встречал (да, надо быть храброй, чтобы выйти за меня!); трое моих наставников, которые позволили мне открыть и развить в себе страсть к исследованиям (проф. Паттерлини, проф. Калестани и проф. Джеффри Озин, в таком порядке я с ними познакомился) и, наконец, группа моих коллег, находиться рядом с ними и учиться у них всегда было для меня удовольствием. Мой вклад в эту книгу - это результат, продукт всего этого и многого другого. Сью Мамиш всегда подходила и подходит творчески ко всему, что она делает во всех деталях и аспектах. Джеф был удивительно поддерживающим во время всего процесса, а Андре всегда был там, где он нужен. Я не могу не чувствовать себя карликом рядом с такими людьми, которые всегда будут для меня образцом профессионализма, изобретательности и знаний.

Мне также необходимо поблагодарить NSERC за поддержку в немного сумбурное время, когда я был аспирантом и за то, что позволили мне проводить исследования, которыми двигало чистое любопытство, и внести свой вклад в написание этой книги.

Список студентов ФНМ и химического факультета МГУ, участвовавших в написании рефератов (переводе):

А.Р.Акбашев
А.В.Бабынина
О.В.Бугайчук
В.В.Вишнякова
А.Л.Дубов
П.В.Евдокимов
Б.В.Егорова
М.А.Зыкин
О.Ю.Иваньшина
Е.Н.Лапшева
А.П.Казин
О.О.Капитанова
М.А.Кирсанова
А.А.Козлов
О.Е.Корнейчик
П.Б.Кочергинская
Е.В.Кукуева
И.В.Лавренов
М.Р.Лукацкая
А.С.Матвиенко
М.Е.Мойzych
Т.Р.Низамов
Н.А.Петров
А.Ю.Романчук
Р.Т.Сеидова
А.С.Слесарев
А.Е.Смирнов
М.В.Харламова
В.Ю.Чендев