

Основные понятия нанотехнологии. Объекты исследования нанохимии

I.1. Этапы развития и применение нанохимии

Многие источники, в первую очередь англоязычные, связывают первое упоминание методов получения новых материалов, которые впоследствии будут названы нанотехнологией, с известным выступлением **Ричарда Фейнмана** «Там внизу много места» (There's Plenty of Room at the Bottom), сделанным им в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества. Ричард Фейнман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы, при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере, такой процесс не противоречит известным на сегодняшний день физическим законам.

Впервые термин «нанотехнология» употребил **Норио Танигути** в 1974 году. Он назвал этим термином производство изделий размером несколько нанометров. В 1980-х годах этот термин использовал **Эрик К. Дрекслер** в своих книгах: «Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology» и «Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation».

Центральное место в его исследованиях играли математические расчёты, с помощью которых можно было проанализировать работу устройства размерами, не превышающими несколько нанометров.

В Техническом комитете ISO/ТК 229 под нанотехнологиями подразумевается следующее: знание и управление процессами, как правило, в масштабе 1 нм, но не исключаяющее масштаб менее 100 нм, в одном или более измерениях, когда ввод в действие размерного эффекта (явления) приводит к возможности новых применений; использование свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, которые отличаются от свойств свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов, систем, реализующих эти свойства.

В современной науке под *нанотехнологией* подразумевают междисциплинарную область фундаментальной и прикладной науки и техники (рис. I.1), имеющую дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путём контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами.

Современная тенденция к миниатюризации показала, что вещество может иметь совершенно новые свойства, если взять очень маленькую частицу этого вещества. Частицы, размерами от 1 до 100 нанометров (по рекомендации ИУРАС) обычно называют «наночастицами».

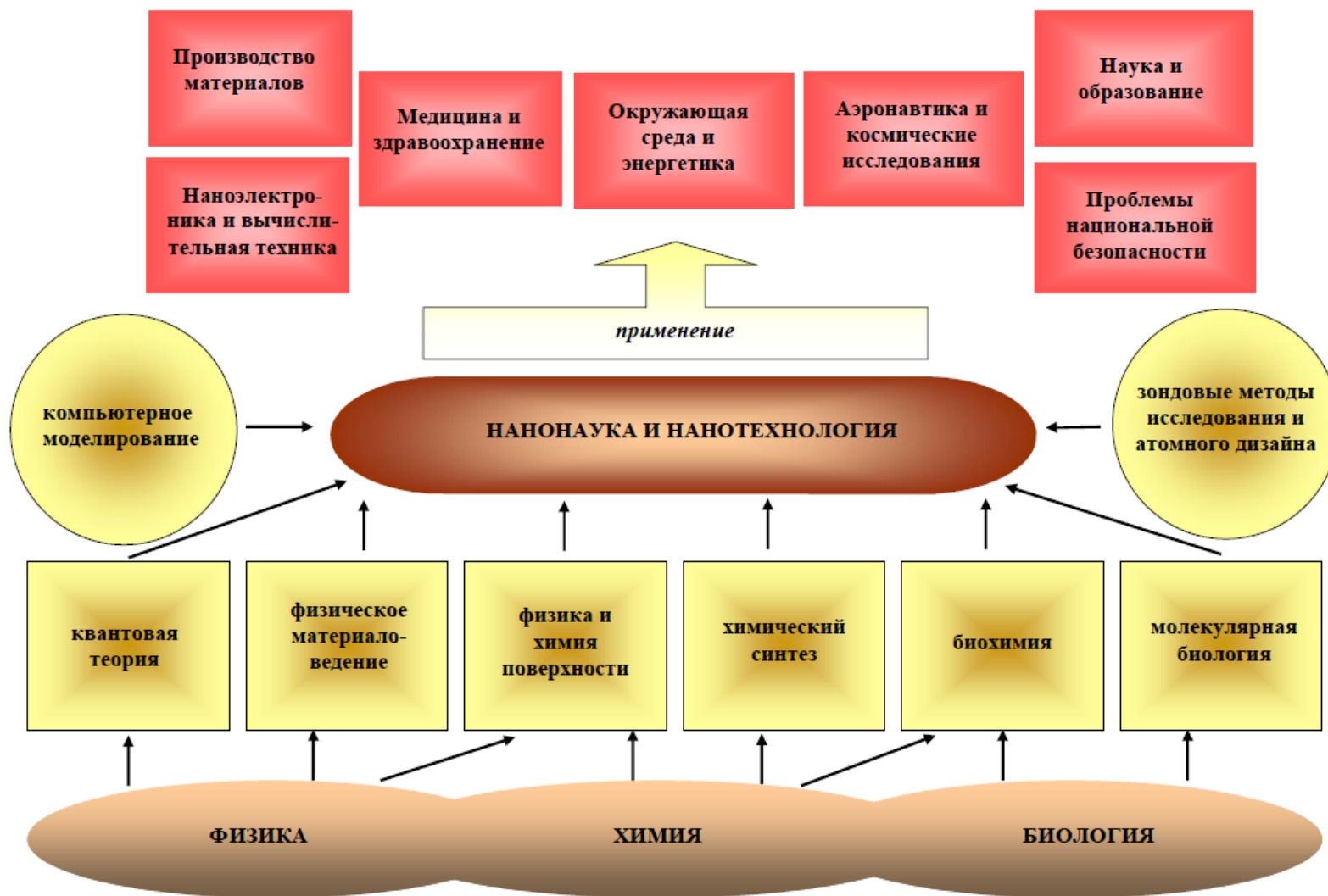


Рис. 1.1. Междисциплинарный характер нанотехнологии

I.2. Что такое нанохимия?

Вещество может значительно изменять свои химические свойства и реакционную способность в зависимости от количества атомов в исследуемом образце и его размера[4,8].

Первым обратил на это внимание известный ученый XIX века Майкл Фарадей, сумевший получить коллоидную суспензию, состоящую из крошечных частиц золота. В отличие от своего компактного состояния, имеющего всем знакомый желтоватый блеск, полученный образец был фиолетового цвета. Это говорит о том, что отражающие свойства золота изменяются при уменьшении размеров его частиц.

Количество атомов в частице даже называли “третьей координатой” таблицы Менделеева (наряду с группой и рядом).

Нанохимия - область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров.

Одна из приоритетных задач нанохимии – установление связи между размером наночастицы и её свойствами.

Нанохимия находится в стадии быстрого развития, поэтому при её изучении постоянно возникают вопросы, связанные с понятиями и терминами. Четкие различия между терминами “кластер”, “наночастица” и “квантовая точка” пока не сформулированы. Термин “кластер” чаще используют для частиц содержащих небольшое число атомов, термин “наночастицы” – для более крупных агрегатов атомов и распространен для описания свойств металлов и углерода. Под понятием “квантовая точка” обычно подразумеваются частицы полупроводников и островков, где квантовые ограничения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства.

Кластеры (от англ. cluster, букв. - пучок, рой, скопление), группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсные частицы. По числу атомов металла, образующих остов кластерного соединения, - нуклеарности (q)-кластеры делят на малые (q = 3-12), средние (q = 13-40), крупные (q=41-100) и сверхкрупные, "гигантские" (q>100).

Кластеры и наночастицы обладают высокой химической активностью и способны вступать в реакции с другими веществами практически без какой либо дополнительной энергии. Избыточность энергия таких частиц объясняется некомпенсированностью связей их поверхностных атомов. Большой вклад в поверхностных атомов в энергию системы. Это объясняет поверхностное натяжение и капиллярный эффект. Избыточность энергии существенно влияет на температуру плавления, растворимость,

электропроводность, окисленность, токсичность, взрывоопасность и т.д.

1.3. Классификация объектов нанохимии

В науке немало попыток классифицировать объекты нанохимии. Таблица I.1 поможет не запутаться в определениях.

Таблица I.1

Объекты нанохимии

Фазовое состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0.1 – 0.3	0.3 – 10	10 – 100	свыше 100
Кол-во атомов	1 – 10	$10 - 10^6$	$10^6 - 10^9$	свыше 10^9

Однако, количество атомов, определяющих верхнюю границу наночастиц, индивидуально для каждого соединения.

По геометрическому принципу (мерности) нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения. Одни исследователи предлагают мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры ("по макроразмерности"). Другие берут за основу количество наноскопических измерений ("по наноразмерности"). Последняя более логически обоснованная. Мы попробуем ввести классификацию, интегрирующую оба подхода (табл. I.2).

Таблица I.2

Объединенная классификация объектов нанохимии

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100нм	Количество измерений более 100нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100нм	3 – мерный объект	0 – мерный объект	квантовые точки , фуллерены, коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100нм, а длина сколь угодно велика	2 – мерный объект	1 – мерный объект	квантовые нити (проволоки) , нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры и нанопоры
Только один размер (толщина) менее 100нм, а длина и ширина сколь угодно велики	1 – мерный объект	2 – мерный объект	квантовые ямы , нанопленки и нанослой
Все три измерения превышают 100нм	0 – мерный объект	3 – мерный объект	обычные макротела

Квантовая точка (КТ) - это трехмерная потенциальная яма для квантовой частицы, ограничивающая движение последней в трех направлениях, и имеющая размеры порядка длины волны де-Бройля квантовой частицы.

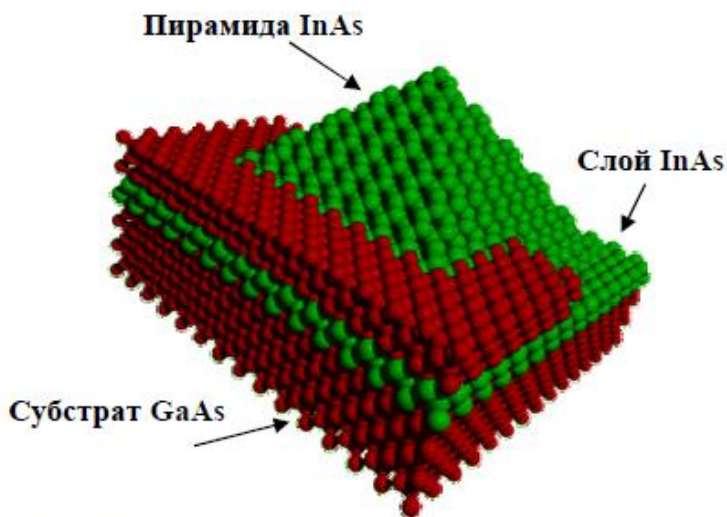


Рис. 1.2. Квантовая точка

Физически КТ могут быть реализованы в виде двойной гетероструктуры, в которой узкозонный полупроводник вставлен в матрицу широкозонного в виде малого включения. Тогда трехмерная квантовая яма (или КТ) образуется для носителей заряда в области узкозонного полупроводника.

Такие КТ могут быть получены, например, в методе МПЭ при выращивании узкозонного рассогласованного по параметру кристаллической решетки

материала на широкозонном материале. При этом образуются островки узкозонного материала малого размера. Островки должны быть покрыты широкозонным материалом. Схематично рост КТ в виде пирамидок изображен на рисунке.

Квантовая проволока — это двумерная потенциальная яма для квантовой частицы, размеры которой в двух пространственных направлениях \sim длины волны де-Бройля квантовой частицы. Характерной особенностью нормального к оси квантовой проволоки движения квантовой частицы является то, что набор возможных (разрешенных) значений энергии движения в данных направлениях дискретен.

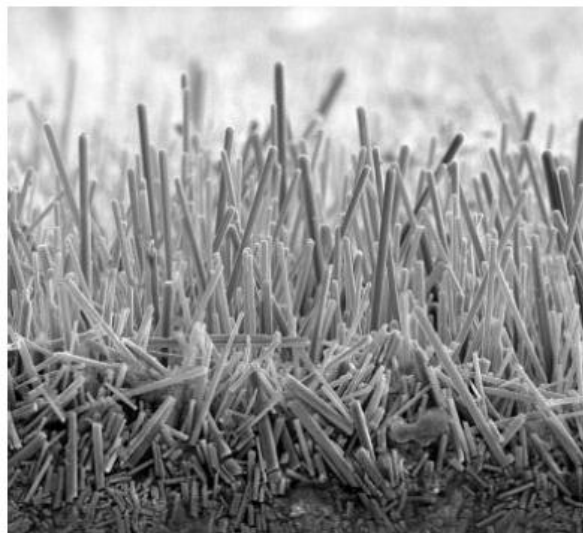


Рис. 1.3. Квантовые нити (манганитные висцереры)

Квантовая яма - это одномерная потенциальная яма для квантовой частицы, размеры которой длины волны де-Бройля квантовой частицы. Характерной особенностью движения квантовой частицы в квантовой яме является то, что набор возможных (разрешенных) значений её энергии дискретен.

I.4. Основные типы нанобъектов и наносистемы на их основе

Среди огромного разнообразия наночастиц можно выделить несколько наиболее известных нанобъектов, формирующих наносистемы в различных агрегатных состояниях (табл. I.3).

Таблица I.3

Основные объекты нанохимических исследований

Наночастицы	Наносистемы*
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Нанотрубки	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Неорганические нанокристаллы	Аэрозоли, коллоидные растворы
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра - Блоджетт	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурированные пленки

* Под *наносистемой* понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде.

I.5. Объекты супрамолекулярной химии

Впервые термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1978 г. лауреатом Нобелевской премии французским химиком Жаном-Мари Леном и определен как «химия, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами». Приставка «супра» соответствует русской приставке «над».

Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия (Supramolecular chemistry) — междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий.

Объектами супрамолекулярной химии являются супрамолекулярные ансамбли, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, т. е. имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке. Одной из фундаментальных проблем современной химии является направленное конструирование таких систем, создание из молекулярных «строительных блоков» высокоупорядоченных супрамолекулярных соединений с заданной структурой и свойствами. Супрамолекулярные образования

характеризуются пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой, «супраструктурой», а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. В целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы.

Супрамолекулярную химию можно разделить на две широкие, частично перекрывающиеся области, в которых рассматриваются соответственно:

1) супермолекулы — хорошо определённые, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счёт межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов (рецептора и субстрата(ов)) в соответствии с некоторой «программой», работающей на основе принципов молекулярного распознавания;

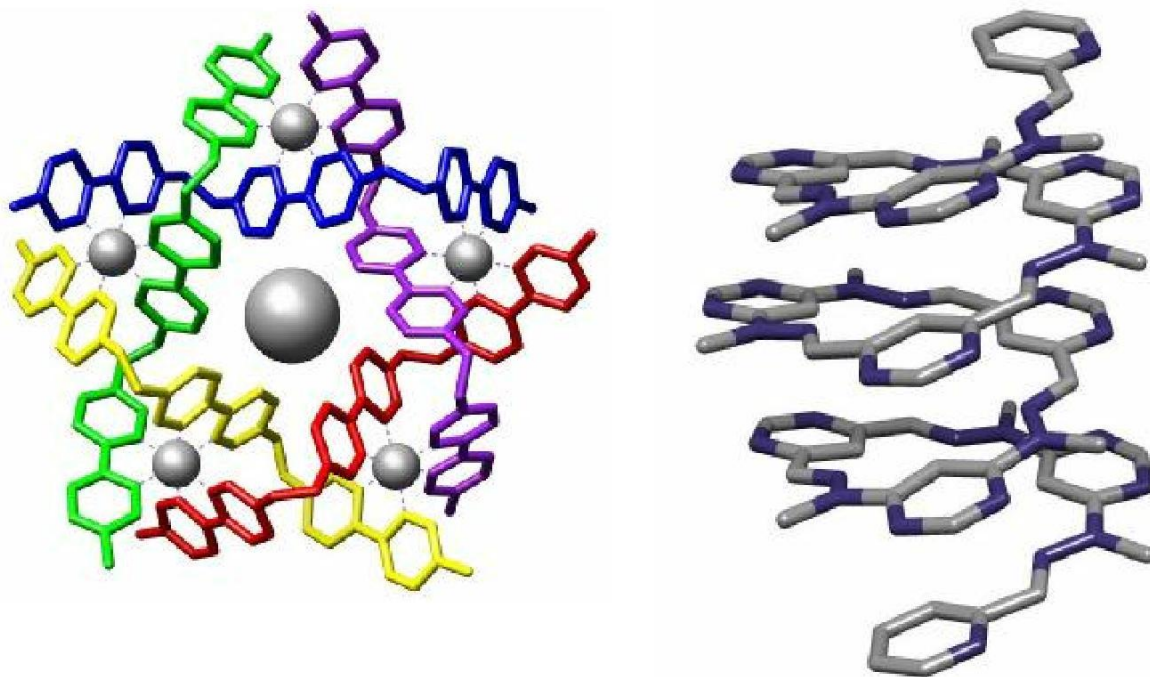


Рис. I.4. Примеры супрамолекулярных ансамблей, представленных Жан-Мари Леном

2) супрамолекулярные ансамбли — полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации неопределённо большого числа компонентов в специфическую фазу, характеризующую более или менее определённой организацией на микроскопическом уровне и макроскопическими свойствами, зависящими от природы фазы (плёнка, слой, мембрана, везикула, мезоморфная фаза, кристалл и т. д.)(рис.I.13).

Среди многочисленных объектов супрамолекулярной химии, таких как каликсарены, ротаксаны, краун-эфиры, кукурбитурилы интересно остановиться на последнем классе соединений в связи с уникальностью их свойств.

Кукурбитурил — тривиальное название органического макроциклического кавитанда состава $(C_6H_6N_4O_2)_6$, построенного из шести гликольбурильных фрагментов, соединенных через метиленовые мостики. Кукурбитурил был впервые получен в 1905 г. путём конденсации в кислой среде формальдегида и гликольбурила (продукта конденсации мочевины и глиоксаля). Однако методы того времени не позволили правильно определить его состав и структуру. Впервые кристаллическая структура этого соединения была определена только в 1981 г. По данным РСА, кукурбитурил представляет собой макроциклический кавитанд, имеющий форму полого бочонка, в плоскости дна и крышки которого находятся атомы кислорода карбонильных групп (порталы). Своё тривиальное название — кукурбитурил (cucurbituril) — этот кавитанд получил в связи с внешним сходством формы молекулы с тыквой (лат. cucurbitus)(рис.1.5).

Размеры внутренней полости молекулы кукурбитурила (высота $\sim 6 \text{ \AA}$, внутренний диаметр $\sim 5,5 \text{ \AA}$) позволяют включать небольшие органические молекулы или ионы (образуя комплексы гость—хозяин), а образованные карбонильными группами порталы (диаметры порталов составляют $\sim 4 \text{ \AA}$) способны связывать катионы металлов. Определение строения кукурбитурила дало импульс широкому исследованию этого соединения как макроциклического кавитанда. Кукурбитурил образует стабильные соединения включения с аминами и диаминами, алкил- и бензиламмониевыми ионами, молекулами красителей.

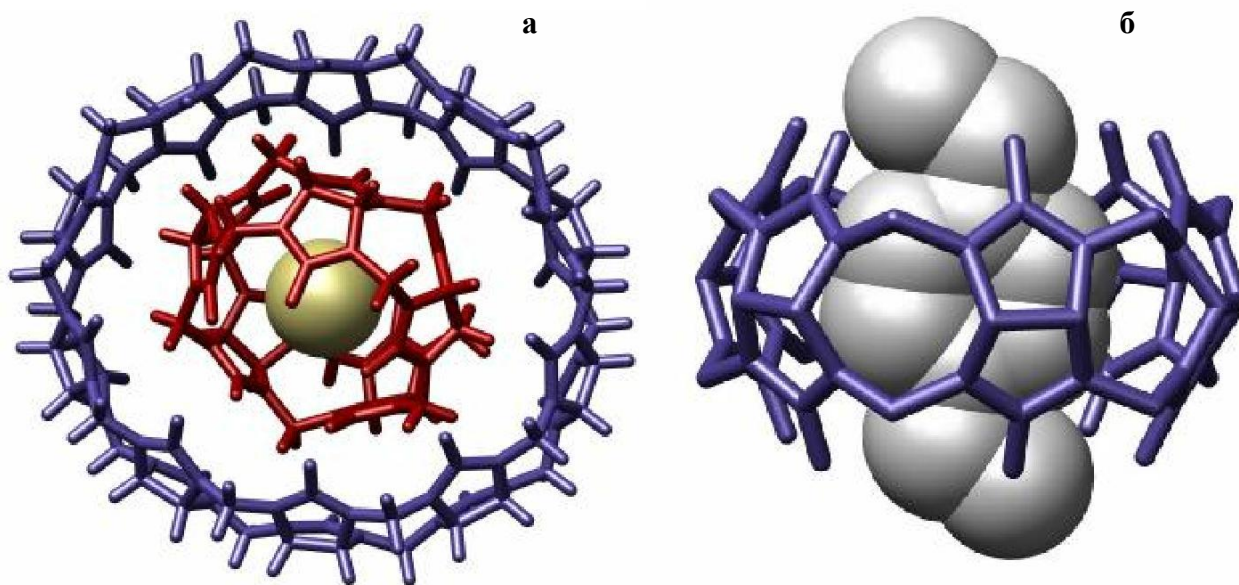


Рис. 1.5. Примеры кукурбитурилов: **а-** супрамолекулярный комплекс иона хлора, кукурбит[5]урила и кукурбит[10]урила; **б-** соединение типа гость-хозяин р-ксилламмония, связанного с кукурбитурилом.

Гомологи, номенклатура

Кукурбитурил является родоначальником нового класса макроциклических кавитандов с жёсткой молекулярной структурой — кукурбитурилов. Представители этого класса отличаются от родоначальника

размером макроцикла (числом гликольурильных фрагментов) и заместителями в экваториальном кольце молекулы. На сегодняшний день известны кукурбитурилы с числом гликольурильных фрагментов от 5 до 10. Поскольку систематическое название кукурбитурилов очень громоздко, для обозначения этих соединений разработали специальную номенклатуру, сходную с той, что применяется для каликсаренов: количество гликольурильных фрагментов указывается числом в квадратных скобках в середине, а количество и тип заместителей в экваториальной области обозначается приставкой в начале названия. Например, новое номенклатурное название кукурбитурила, построенного из 6 гликольурильных фрагментов, будет кукурбит[6]урил, а название соединения, построенного из 5 гликольурильных фрагментов, в котором атомы водорода экваториальных СН-групп заменены на метильные — декаметилкукурбит[5]урил. Свойства кукурбит[n]урилов зависят от размера молекулы макроцикла, типа и числа заместителей в экваториальном кольце. С ростом числа гликольурильных фрагментов увеличивается размер внутренней полости, что приводит к возможности образования комплексов гость—хозяин либо с большим числом малых молекул-гостей, либо с гостями большего размера. Варьируя заместители в экваториальном кольце можно добиться повышения растворимости кавитанда в разных средах. Следует отметить, что кукурбит[5]урил и кукурбит[7]урил, имеющие нечетное количество гликольурильных фрагментов, в отличие от остальных гомологов хорошо растворимы в воде.

1.6. Неорганические наноматериалы

1.6.1. Вискеры

Вискеры (от англ. whisker – волос, шерст; “ усы ”, неорганические волокна) – это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000 (рис.1.3,1.6).

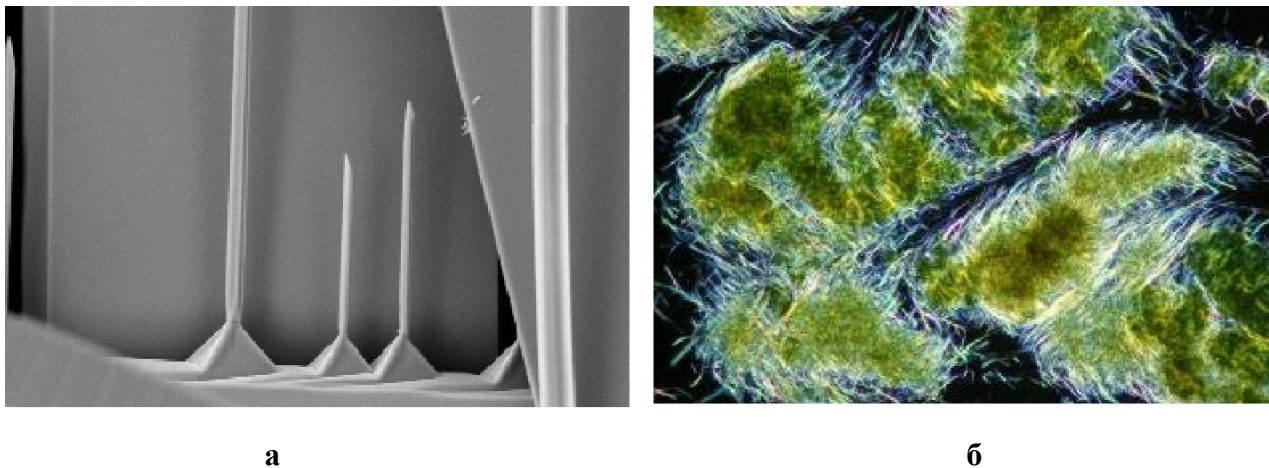


Рис. 1.6. Вискеры: а- нитевидных кристаллов диоксида олова, б - оптическая фотография нановискеров проводящих ванадиевых бронз

Вискеры являются одним из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Они, как правило, имеют совершенное, почти идеальное бездислокационное строение, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближает их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Вискеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, они обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. Получение “усов” сверхчистых металлов и алмаза, нитевидных кристаллов кремния или сверхпроводящих вискеро́в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ стало классикой современной химии функциональных материалов. Подобная необычная форма кристаллов интересна не только с точки зрения исследования механизма ее образования, но из-за своих специфических физико-химических характеристик. Представляя собой одномерную кристаллическую систему, вискеры могут найти широкий диапазон применений.

Несмотря на то, что нитевидные кристаллы известны более полувека, вискеры технически используются достаточно однобоко – в основном, как армирующие волокна. Подавляющее большинство из них применяются исключительно для создания конструкционных композитных материалов с улучшенными механическими свойствами (углеродные волокна, SiC , Al_2O_3), при этом объемы производства достигают значительных величин. В последнее время развивается направление, связанное с практическим использованием классических кремниевых вискеро́в в качестве острий для атомно-силовой, магнито-силовой микроскопии и АСМ для биологических применений. Упорядоченные ансамбли нановискеро́в можно рассматривать в качестве систем с уникальными оптическими свойствами, в которых проявляются квантовые эффекты (квантовые точки, квантовые нити).

Вискеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних открытых полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникального сочетания выдающихся механических свойств и суперионной проводимости. К достоинствам потенциальных электродов из нитевидных кристаллов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна.

1.6.2. Манганиты

Манганиты – соединения с эффектом гигантского магнетосопротивления (ГМС).

Начиная с двадцатых годов прошлого столетия было известно, что электроны, создающие ток в электрической цепи, обладают и собственным магнитным моментом, спином. Однако в практических целях это никак не использовалось. С приходом нового тысячелетия появилась новая отрасль науки — магнитоэлектроника, или, как теперь принято ее называть, — спинтроника, занятая изучением и практическими приложениями спина электрона.

В наше время спинтроника изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в металлических и полупроводниковых структурах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера. А началось славное шествие спинтроники с исследования магнитных и электрических свойств многослойных пленок, состоящих из чередующихся магнитных и немагнитных материалов.

Значительные успехи в получении и исследовании тонких металлических пленок, достигнутые в конце XX века, привели к открытию целого ряда новых явлений, которые интересны как для фундаментальной физики, так и для практического применения. Совершенствование технологий позволило синтезировать новые магнитные материалы с уникальной структурой и

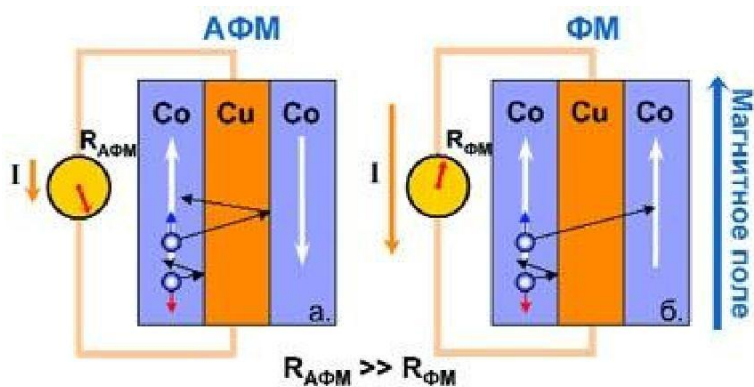


Рис. 1.7. Явление гигантского магнетосопротивления

явлений, обусловленных тем, что магнитные моменты в трехслойной пленке могут быть параллельны (ферромагнитная [ФМ] конфигурация) или антипараллельны (антиферромагнитная [АФМ] конфигурация), что показано на рис. 1.7.

В ферромагнитных материалах выделяют два типа электронов в зависимости от ориентации их спина: «спин-вверх» и «спин-вниз». На рисунке направление спина обозначено синими и красными стрелками. Оказалось, что если ориентация спина не совпадает с магнитным моментом слоя (АФМ-конфигурация), то электрон не может попасть в этот слой, и

составом, а возможность получения ультратонких слоев магнитных и немагнитных материалов с резкими границами раздела — обеспечить их кардинально новые магнитные и электрические свойства. В таких материалах возникает ряд уникальных физических

электросопротивление становится больше. После перехода конфигурации из антиферромагнитной в ферромагнитную при возрастании внешнего магнитного поля электрон способен перескочить в смежный слой, и сопротивление значительно уменьшается. Этот эффект называется гигантским магнитосопротивлением (ГМС).

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) повлекло за собой поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, в сенсорах магнитного поля. Эффект КМС обнаружен в семействе манганитов с общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – РЗЭ, A – щелочной или щелочноземельный элемент) со структурой перовскита. Для этого класса материалов основным механизмом переноса заряда является механизм двойного обмена $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. Обнаружены и другие семейства материалов,

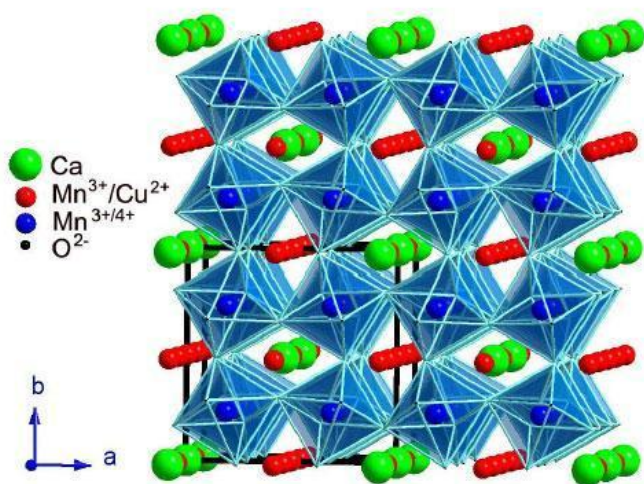


Рис. I.8. Структура манганитов семейства $\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$

является механизм двойного обмена $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. Обнаружены и другие семейства материалов,

обладающих эффектом КМС: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, халькогениды на основе хрома, семейство пирохлора $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и др.

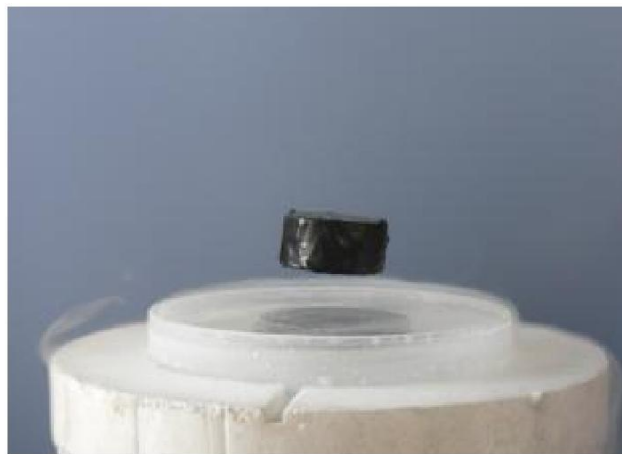
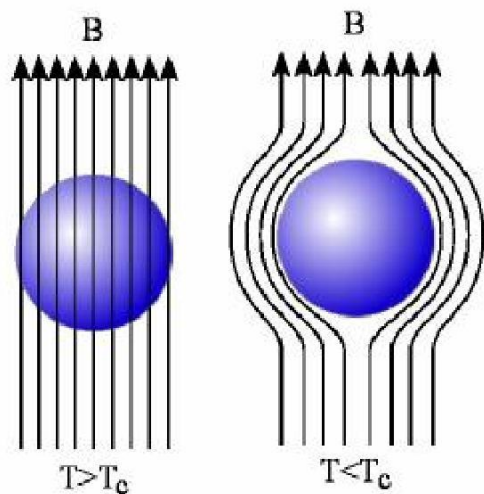
Одним из недавних успехов в области изучения КМС материалов было открытие нового семейства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ (рис. I.8) обладающего рядом преимуществ по сравнению с ранее изученными системами: для этого семейства характерна большая чувствительность к слабым магнитным полям и лучшая температурная стабильность эффекта.

I.6.3. Высокотемпературные сверхпроводники

Высокотемпературные сверхпроводники — семейство материалов (сверхпроводящих керамик) с общей структурной особенностью, относительно хорошо разделёнными металл-кислородными плоскостями. Температура сверхпроводящего перехода, которая может быть достигнута в некоторых составах в этом семействе, является самой высокой среди всех известных сверхпроводников.

История сверхпроводимости характеризуется цепочкой открытий все более и более сложных структур, своеобразной «химической эволюцией» от простого к сложному. Она ведет начало с 1911г., когда голландский физик

Камерлинг-Оннес впервые получил жидкий гелий и обнаружил, что при 4.2К обычная металлическая ртуть полностью теряет электрическое сопротивление. В 1933г. Мейснер и Оксенфельд показали, что сверхпроводники (СП) одновременно являются и идеальными диамагнетиками, то есть полностью выталкивают линии магнитного поля из объёма СП (Эффект Мейснера).



а

б

Рис.1.9. Демонстрация эффекта Мейснера: а- Показаны линии магнитного поля и их вытеснение из сверхпроводника, находящегося ниже своей критической температуры, б - левитация магнита над сверхпроводником, охлаждённым жидким азотом

Эффект Мейснера — полное вытеснение магнитного поля из материала при переходе в сверхпроводящее состояние. Впервые явление наблюдалось в 1933 году немецкими физиками Мейснером и Оксенфельдом(рис. 1.9).

Всё это в принципе открыло широчайшие возможности для практического применения сверхпроводимости. Однако на пути к реализации этих идей длительное время существовала непреодолимая преграда — крайне низкая температура перехода в СП состояние, называемая критической температурой (T_c). В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) переходить в СП состояние при 30К.

В 1993г. Антипов, Путилин и др. открыли ряд ртутьсодержащих сверхпроводников состава $HgBa_2Ca_{x-1}Cu_xO_{2x+2+d}$ ($x=1-6$). В настоящее время фаза $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ (Hg -1223) имеет наибольшее известное значение критической температуры (135К), причем при внешнем давлении 350 тысяч атмосфер температура перехода возрастает до 164К, что лишь на 19К уступает минимальной температуре, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. Таким образом, СП «химически эволюционировали», пройдя путь от металлической ртути (4,2К) к ртуть-содержащим ВТСП (164К).

1.6.4. Фотонный кристалл

Фотонный кристалл — это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях.

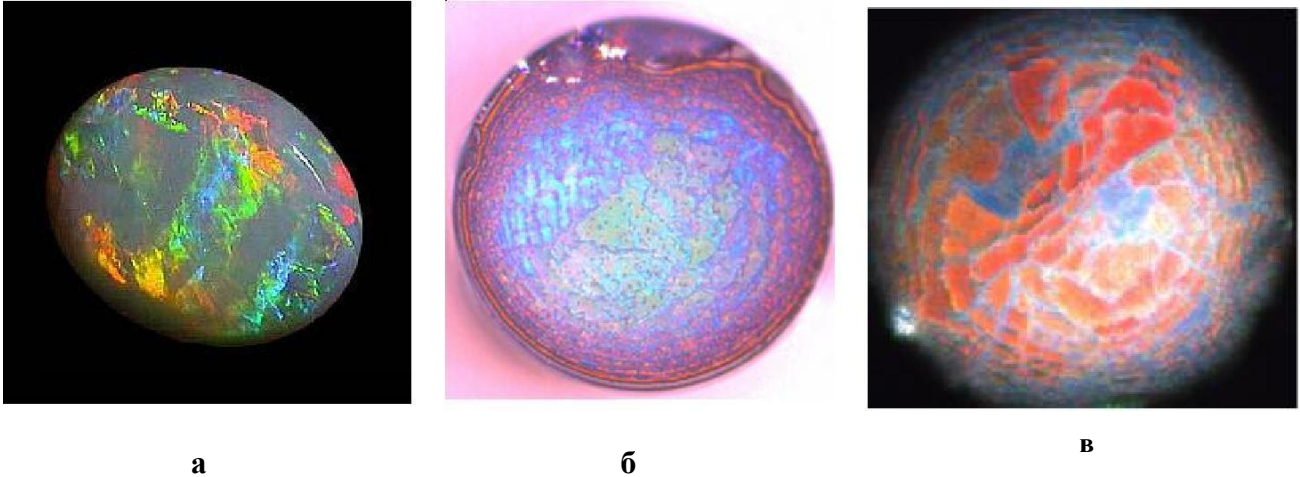


Рис. 1.10. Фотонные кристаллы: а – опал - природный фотонный кристалл; б, в - микрофотографии сечений одномодового оптического волокна (125 микрон в диаметре)

Фотонные кристаллы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, позволяют получить разрешённые и запрещённые зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам, в которых наблюдаются разрешённые и запрещённые зоны для энергий носителей заряда. Практически, это значит, что если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует запрещённой зоне данного фотонного кристалла, то он не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. И наоборот - если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией, которая соответствует разрешённой зоне данного фотонного кристалла, то он может распространяться в фотонном кристалле. Другими словами, фотонный кристалл выполняет функцию оптического фильтра, и именно его свойствами обусловлены яркие и красочные цвета опала, который показан на рис. 1.10а.

Классификация фотонных кристаллов

Фотонные кристаллы по характеру изменения коэффициента преломления можно разделить на три основных класса:

1. **Одномерные**, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении как показано на рис. I.110.

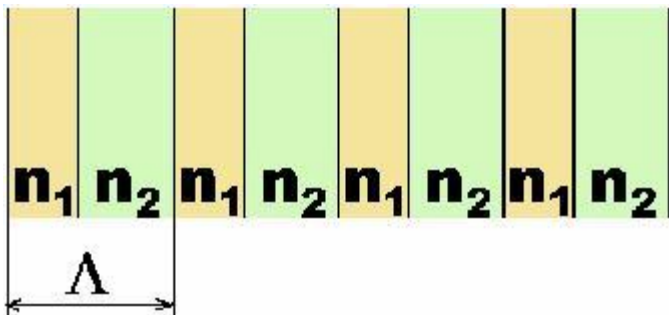


Рис. I.11. Схематическое представление одномерного фотонного кристалла

На этом рисунке символом Λ обозначен период изменения коэффициента преломления, n_1 и n_2 — показатели преломления двух материалов (но в общем случае может присутствовать любое число материалов). Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев различных материалов с

разными коэффициентами преломления и могут проявлять свои свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям.

2. **Двухмерные**, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях, и форма областей с коэффициентом преломления n_1 не ограничивается прямоугольниками, а может быть любой (окружности, эллипсы и т. д.).

3. **Трёхмерные**, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трёх пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в трёх пространственных направлениях, и их можно представить как массив объёмных областей (сфер, кубов и т. д.), упорядоченных в трёхмерной кристаллической решётке.

Как и электрические среды, в зависимости от ширины запрещённых и разрешённых зон, фотонные кристаллы можно разделить на проводники — способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, диэлектрики — практически идеальные зеркала, полупроводники — вещества способные, например, выборочно отражать фотоны определённой длины волны

и сверхпроводники, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться практически на неограниченные расстояния.

Также различают резонансные и нерезонансные фотонные кристаллы. Резонансные фотонные кристаллы отличаются от нерезонансных тем, что в них используются материалы, у которых диэлектрическая проницаемость (или коэффициент преломления) как функция частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте.

С фотонными кристаллами связывают будущее современной электроники. В данный момент идёт интенсивное изучение свойств фотонных кристаллов, разработка теоретических методов их исследования, разработка и исследование различных устройств с фотонными кристаллами, практическая реализация теоретически предсказанных эффектов в фотонных кристаллах, и предполагается, что:

- Лазеры с фотонными кристаллами позволят получить малосигнальную лазерную генерацию, так называемые низкопороговые и беспороговые лазеры;
- Волноводы, основанные на фотонных кристаллах, могут быть очень компактны и обладать малыми потерями (рис. I.10 б,в);
- С помощью фотонных кристаллов можно будет создавать среды с отрицательным коэффициентом преломления, что даст возможность фокусировать свет в точку размерами меньше длины волны («суперлинзы»);
- Фотонные кристаллы обладают существенными дисперсионными свойствами (их свойства зависят от длины волны проходящего через них излучения), это даст возможность создать суперпризмы;
- Новый класс дисплеев, в которых манипуляция цветом пикселей осуществляется при помощи фотонных кристаллов, частично или полностью заменит существующие дисплеи;
- Благодаря упорядоченному характеру явления удержания фотонов в фотонном кристалле, на основе этих сред возможно построение оптических запоминающих устройств и логических устройств;
- Фотонные сверхпроводники проявляют свои сверхпроводящие свойства при определённых температурах и могут быть использованы в качестве полностью оптических датчиков температуры; способны работать с большими частотами и совмещаются с фотонными изоляторами и полупроводниками.

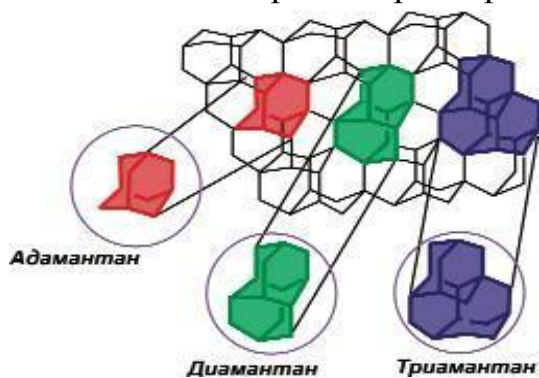
I.6.5. Алмазоиды

Алмазоиды – это углеводороды, в которых атомы углерода образуют тетраэдрическую пространственную решетку, точно такую же, как и в алмазе.

Уникальные свойства алмаза издавна привлекали внимание ученых. Во-первых, благодаря тому, что каждый атом углерода в кристаллической решетке

алмаза связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями С-С, алмаз обладает феноменальной прочностью. Он способен выдерживать давление порядка 1050 ГПа и температуру свыше 1800°С. Во-вторых, этот драгоценный кристалл состоит из атомов углерода – довольно распространенного на Земле элемента, входящего также в состав нефти, природного газа, древесины, угля, графита и пр. В итоге разработаны методы получения искусственных алмазов из дешевых углеродсодержащих соединений.

С развитием нанотехнологий возрос интерес к получению алмазных частиц нанометрового размера и возникла идея существования **алмазоидов** –



мельчайших кирпичиков, из которых состоит кристалл макроскопического алмаза, полностью повторяющий его тетраэдрическую структуру. Такие элементарные кирпичики-молекулы получили название: **адамантана** ($C_{10}H_{16}$), **диамантана** ($C_{14}H_{20}$) и **триамантана** ($C_{18}H_{24}$).

Предполагалось, что любой объект, изготовленный из алмазоидов, будет иметь жесткость гораздо больше, чем аналогичный из стали, более высокую температуру плавления, и будет гораздо легче аналогов из других материалов.

Долгое время эти соединения считались гипотетическими молекулами, т.к. их нельзя было ни выделить из окружающей среды, ни получить методами термохимического синтеза. Но в 1957 они были обнаружены в природе в сырой нефти.

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

Рассмотрим вкратце некоторые из них. Наноалмаз и алмазоидные пленки имеют широкие перспективы применения в различных устройствах электроники, MEMS и NEMS - устройствах, полевых транзисторах, электронно-лучевых устройствах и оптических компьютерах. Одним из основных современных применений наноалмазов является полировка электронных и оптических материалов для электроники, радиотехники, оптики, медицины, машиностроения, ювелирной промышленности. Составы на основе наноалмазов позволяют получить совершенную зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы, не имеющую дефектов и дислокаций, с высотой шероховатости рельефа 2-8 нм.

Применение наноалмазов существенно улучшает качество микроабразивных и полировальных составов, смазочных масел, абразивных инструментов, полимерных композитов, резин и каучуков, систем магнитной

записи. Введение наноалмазов в полимеры, резины и пластмассы увеличивает их прочность и износостойкость. “Алмазные” шинные резины, устойчивые к проколам и перепадам температур, уже сегодня прекрасно работают и в условиях Крайнего Севера, и в жарких пустынях.

Наноалмазы применяются в смазках, маслах и охлаждающих жидкостях. Использование наноалмазов в маслах увеличивает ресурс работы моторов и трансмиссий. Алмазоид является первым претендентом в списке материалов, из которых в перспективе могут быть изготовлены медицинские наноинструменты и нанороботы (рис. I.24). Поскольку их деятельность будет производиться, в основном, внутри тела, необходимо, чтобы их поверхность была полностью биосовместима с тканями и клетками организма. Известно, что обычный алмаз отличается высокой биосовместимостью по сравнению с другими веществами.

Клинические испытания сравнительно грубой алмазной поверхности протезов и имплантантов показали, что она химически инертна, нетоксична для клеток, воспринимается лейкоцитами как “своя” и не вызывает воспалительных или патогенных процессов.

Вероятно, благодаря своим уникальным характеристикам, алмазоид станет универсальным и дешевым материалом XXI века.

I.6.6. Газовые гидраты

Газовые гидраты (также гидраты природных газов или *клатраты*) —

кристаллические соединения, образующиеся при определённых термобарических условиях из воды и газа. Имя «клатраты» (от лат. clathratus — «сажать в клетку»), было дано Пауэллом в 1948 году. Гидраты газа относятся к нестехиометрическим соединениям, то есть соединениям переменного состава.

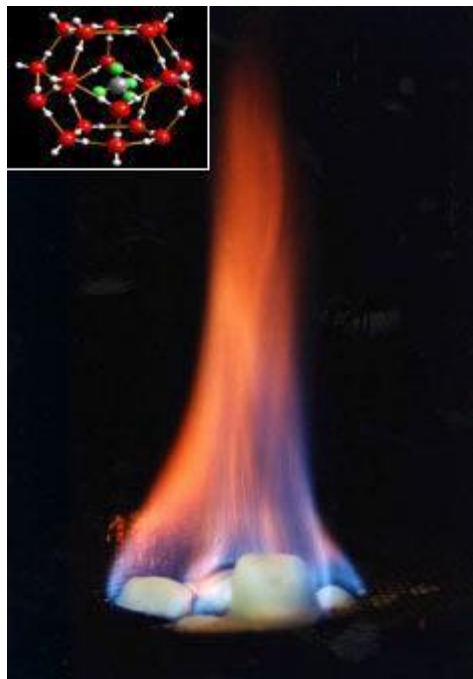


Рис. I.12. Горение гидрата метана. На врезке: модель кристаллической решётки этого гидрата

Впервые гидраты газов (сернистого газа и хлора) наблюдали ещё в конце XVIII века

Дж. Пристли, Б. Пелетье и В. Карстен. Первые описания газовых гидратов были приведены Г.

Дэви в 1810 году (гидрат хлора). В 1823 г. Фарадей приблизительно определил состав гидрата хлора, в 1829г. Левит обнаружил гидрат брома, а в 1840г. Вёлер получит гидрат H_2S . К 1888 году П. Виллар получает гидраты CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и N_2O .

Клатратная природа газовых гидратов подтверждена в 1950гг. после рентгеноструктурных исследований Штакельберга и Мюллера, работ Полинга, Клауссена.

В 1940-е годы советские учёные высказывают гипотезу о наличии

залежей газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты (Стрижов, Мохнаткин, Черский). В 1960гг. они же обнаруживают первые месторождения газовых гидратов на севере СССР, одновременно с этим возможность образования и существования гидратов в природных условиях находит лабораторное подтверждение (Макогон).

С этого момента газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный источник топлива (рис. I.12). По различным оценкам, запасы углеводородов в гидратах составляют от $1.8 \cdot 10^{14}$ до $7.6 \cdot 10^{18}$ м³. Выясняется их широкое распространение в океанах и криолитозоне материков, нестабильность при повышении температуры и понижении давления.

В 1969г. началась разработка Мессояхского месторождения в Сибири, где, как считается, впервые удалось по чистой случайности извлечь природный газ непосредственно из гидратов.

Природные газовые гидраты представляют собой метастабильный минерал, образование и разложение которого зависит от температуры, давления, химического состава газа и воды, свойств пористой среды и др.

Благодаря своей клатратной структуре единичный объём газового гидрата может содержать до 160—180 объёмов чистого газа. Плотность гидрата ниже плотности воды и льда (для гидрата метана около 900 кг/м³).

При уменьшении температуры и давления гидрат разлагается на газ и воду с поглощением большого количества теплоты. Разложение гидрата в замкнутом объёме либо в пористой среде (естественные условия) приводит к значительному повышению давления.

Кристаллогидраты обладают высоким электрическим сопротивлением, хорошо проводят звук, и практически непроницаемы для свободных молекул воды и газа. Для них характерна аномально низкая теплопроводность (для гидрата метана при 273 К в пять раз ниже, чем у льда).

Кристаллические модификации газогидратов

В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Установлено, что полости каркаса обычно являются 12- («малые» полости), 14-, 16- и 20-гранниками («большие» полости), немного деформированными относительно идеальной формы (рис. I.13). Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы — гости»).

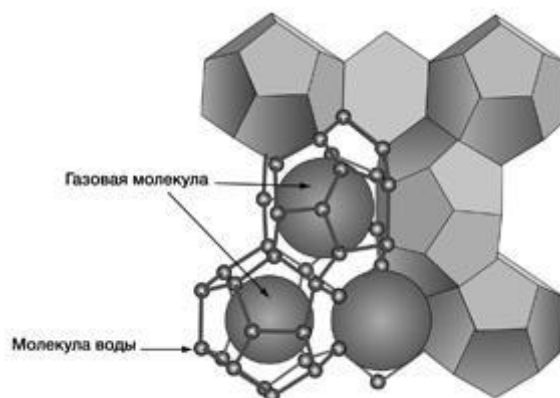


Рис. I.13. Строение клатрата метана

Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot H_2O$, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число

молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

Полости, комбинируясь между собой, образуют сплошную структуру различных типов. По принятой классификации они называются КС, ТС, ГС — соответственно кубическая, тетрагональная и гексагональная структура. В природе наиболее часто встречаются гидраты типов КС-I, КС-II, в то время как остальные являются метастабильными.

Газовые гидраты используются для опреснения морской воды. Предположительно, гидраты можно применять для хранения газов. Существуют предложения по захоронению на дне океана парниковых газов в виде гидратов.

Основной целью проводимых сейчас исследований является изучение стабильности гидратных залежей в условиях глобального потепления и попытках промышленной разработки, а также поиск эффективных и безопасных методов добычи углеводородов из газогидратов.

Особняком стоят работы более прикладного и технического характера, посвящённые исследованию процессов образования гидратов в газопроводах и стволах нефтяных скважин, а также мерам борьбы с ними.